



(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2014 013 527.6**  
(22) Anmeldetag: **12.09.2014**  
(43) Offenlegungstag: **17.03.2016**

(51) Int Cl.: **C03C 21/00** (2006.01)  
**C03C 17/34** (2006.01)  
**C03C 17/25** (2006.01)  
**C03C 17/23** (2006.01)  
**C03C 3/083** (2006.01)  
**C03C 10/12** (2006.01)  
**C03C 17/38** (2006.01)  
**G02B 1/11** (2006.01)

(71) Anmelder:  
**SCHOTT AG, 55122 Mainz, DE**

(74) Vertreter:  
**Adolf - Lüken - Höflich - Sawodny Rechts- und  
Patentanwälte, 89073 Ulm, DE**

(72) Erfinder:  
**Walther, Marten, Dr., 31061 Alfeld, DE; Krzyzak,  
Marta, Dr., 37581 Bad Gandersheim, DE; Apitz,  
Dirk, Dr., 31073 Grünenplan, DE; Alkemper,  
Jochen, Dr., 55270 Klein-Winternheim, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	28 26 052	A1
DE	10 2007 009 785	A1
US	2009 / 0 197 048	A1
WO	2011/ 149 694	A1
WO	2012/ 163 946	A1

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

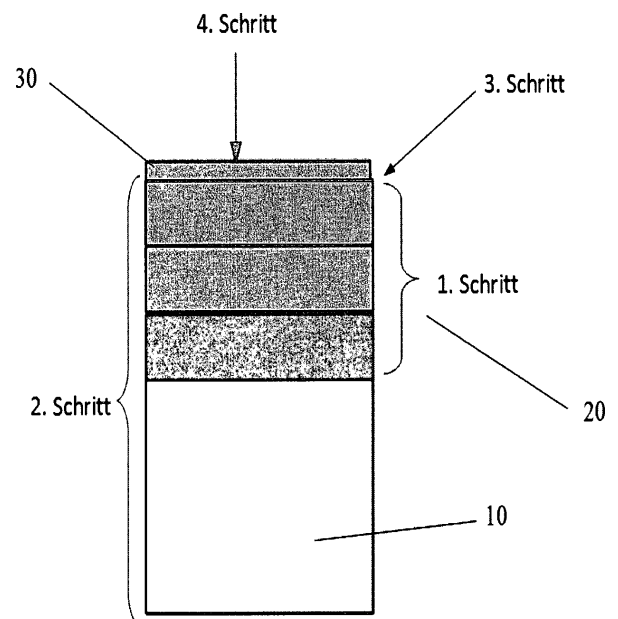
**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines beschichteten, chemisch vorgespannten Glassubstrats mit Antifingerprint-Eigenschaften sowie das hergestellte Glassubstrat**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines beschichteten, chemisch vorgespannten Glassubstrats mit Antifingerprint-Eigenschaften, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:

- Aufbringen zumindest einer Funktionsschicht auf ein Glas-substrat,
- chemisches Vorspannen des beschichteten Glassubstrats durch Ionenaustausch, wobei vorhandene kleinere Alkalimetal-lionen durch größere Alkalimetallionen ausgetauscht und im Glassubstrat und der zumindest einen Funktionsschicht angereichert werden,
- Aktivieren der Oberfläche der zumindest einen Funktions-schicht, wobei bei mehr als einer Funktionsschicht die Ober-fläche der äußersten oder obersten Schicht aktiviert wird und das Aktivieren der Oberfläche der zumindest einen Funkti-onsschicht unter Verwendung einer der beschriebenen Va-rianten (1) bis (8) durchgeführt wird
- und
- Aufbringen einer amphiphoben Beschichtung auf die zu-mindest eine Funktionsschicht des Glassubstrats, wobei die Funktionsschicht durch die Aktivierung mit der amphiphoben Beschichtung in Wechselwirkung tritt.

Das Glassubstrat stellt eine einzigartige Kombination von vorteilhaften Eigenschaften zur Verfügung, so dass neben einer Antifingerprint-Eigenschaft und einer erhöhten Kratz- und Bruchfestigkeit auch eine verbesserte Langzeitbestän-digkeit der amphiphoben Beschichtung resultiert.



## Beschreibung

### Technisches Gebiet

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines beschichteten, chemisch vorgespannten Glassubstrats mit Antifingerprint-Eigenschaften sowie das hergestellte Glassubstrat.

### Technischer Hintergrund

**[0002]** Der stark wachsende Markt von Berührungs- bzw. Sensorbildschirmen (Touch Screens), z. B. im Bereich der Touch-Panel-Anwendungen mit interaktiver Eingabe, führt zu immer höheren Anforderungen im Bereich der Multi-Touch-Anwendungen. Touch Screens finden beispielsweise zur Bedienung von Smartphones, Bankautomaten, Informationsmonitoren, insbesondere auf Bahnhöfen, bei Spielautomaten oder für die Steuerung von Maschinen in der Industrie Verwendung. Besonderes Interesse besteht dabei für mobile Produkte, z. B. Notebooks, Laptop-Computer, Uhren, Mobiltelefone oder Navigationsgeräte. Weitere Anwendungsfelder, bei denen die Berührung von Glas- oder Glaskeramikoberflächen zur Bedienung oder zum Gebrauch eine Rolle spielen, sind insbesondere auch Kühl- oder Kochmöbel, beispielsweise Glaskeramikkochfelder und Induktionskochfelder, Schaufenster, Theken oder Vitrinen. Bei allen diesen Anwendungen steht eine gute und hygienische Funktionalität ohne hohen Reinigungsaufwand bei guter Transparenz mit hoher ästhetischer Wirkung im Vordergrund, die jedoch durch Schmutz und Druckstellen von Fingerabdrücken beeinträchtigt wird.

**[0003]** Ein Problem bei derartigen Anwendungen ist, das transparente Erscheinungsbild beizubehalten, wobei Öle und Fette, die durch Fingerabdrücke auf die Oberfläche kommen, schwierig zu entfernen sind. Die Schwierigkeit Öle und Fette von transparenten Oberflächen wieder zu entfernen, ist insbesondere in Berührungs-Anwendungen, wie bei Touchbildschirmen, von Bedeutung, wo Fingerabdrücke wiederholt auf die Abdeckglasoberfläche aufgebracht werden, wenn die Vorrichtung verwendet wird. Fingerabdrücke, hervorgerufen durch Fingerabdrucköle und -fette, Reste von Kosmetika, wie Handlotionen, und dergleichen, und auch Schmutz, der aus anderen Quellen stammt, zeigen sich auf dem Bildschirm insbesondere auch dann, wenn ein dunkler oder schwarzer Untergrund vorliegt, beispielsweise, wenn die Vorrichtung nicht verwendet wird. Fingerabdrücke und Schmutz führen auch zu Problemen hinsichtlich der optischen Interferenz und wirken sich nachteilig auf die Bildqualität aus.

**[0004]** Ein weiteres Problem bei derartigen Anwendungen ist der Glanz, der von Reflektionen auf der Bildschirmoberfläche herrühren kann. Glanz ist die optische Eigenschaft einer Oberfläche, Licht ganz oder teilweise spiegelnd zu reflektieren und tritt bei der Reflektion von Licht auf, das nicht senkrecht zum Blickfeld des Benutzers ist. Das Vorliegen von Glanz führt dazu, dass der Verwender die Position der Vorrichtung verändern, insbesondere diese abkippen oder neigen muss, um den Bildschirmwinkel für eine bessere Sicht zu verändern. Eine ständige Änderung der Position der Vorrichtung ist für den Verwender jedoch lästig und unbefriedigend. Weiterhin führt der Glanz einer Displayoberfläche dazu, dass Fingerabdrücke noch offensichtlicher werden, da ein Abkippen die Fingerabdrücke auf der Oberfläche mit Glanz hervorhebt. Somit ist der Bedarf für eine „Antifingerprint“- oder „Easy-to-clean“-Beschichtung für antireflektive Oberflächen von noch größerer Bedeutung.

**[0005]** Eine Antifingerprint-Beschichtung sorgt dafür, dass die Fingerabdrücke und auch Verschmutzungen, die durch die Umwelt oder in anderer Weise auf die Oberfläche gelangen, wieder leicht zu entfernen sind und dass die Verschmutzungen nicht auf der Oberfläche haften bleiben. Eine Antifingerprint-Beschichtung sollte auch dafür sorgen, dass Verschmutzungen, insbesondere in Form von Fingerabdrücken, weitestgehend nicht mehr sichtbar sind und die Gebrauchsoberfläche auch ohne Reinigung sauber erscheint. Eine Antifingerprint-Beschichtung kann auch eine Easy-to-clean-Beschichtung sein, wobei die Übergänge hier zum Teil fließend sind. Die Berührungsoberfläche muss hierbei gegen Wasser-, Salz- und Fettablagerungen beständig sein, die beispielsweise aus Rückständen von Fingerabdrücken beim Gebrauch durch den Verwender auftreten. Die Benutzungseigenschaften der Berührungsoberfläche sind dabei derart, dass die Oberfläche gleichzeitig Wasser abweisend (hydrophob) als auch Öl abweisend (oleophob) ist. Man bezeichnet derartige Schichten daher auch als amphiphobe Schichten.

**[0006]** Neben der hohen Schmutzabweisung, Reinigungsfreundlichkeit, Kratz- und Abriebbeständigkeit, z. B. bei Verwendung von Eingabestiften, sowie der Beständigkeit gegen chemische Belastung durch Salze und Fette enthaltenden Fingerschweiß ist für die Antifingerprint-Beschichtung vor allem auch die Haltbarkeit der Beschichtung, insbesondere die Langzeithaltbarkeit nach Benutzung und vielen Reinigungszyklen von Bedeutung.

**[0007]** Aus dem Stand der Technik sind zahlreiche Vorschläge für Antifingerprint-Beschichtungen bekannt geworden:

So beschreibt die DE 198 48 591 A1 ein Beladen einer optischen Scheibe mit einer fluororganischen Verbindung. Es wird ein Kohlenwasserstoffrest, der teilweise fluoriert oder chlorfluoriert ist, über eine polare Gruppe selektiv an Störstellen der Oberfläche der aus einem metallhaltigen Material hergestellten oder mit einer metallhaltigen Beschichtung belegten optischen Scheibe angelagert, wodurch ein hochwirksamer Schutzbelag erhalten wird. Der Vorschlag eignet sich für alle optischen Scheiben in Form von getönten oder volltransparenten Platten und Linsen, wie auch in Form von reflektierenden oder verspiegelten Scheiben. Ein besonders bevorzugtes Anwendungsgebiet ist die Beladung von Windschutzscheiben und Scheinwerferscheiben eines Kraftfahrzeugs.

**[0008]** Weiterhin beschreibt die EP 0 844 265 A1 ein Silicium-haltiges organisches Fluorpolymer zur Beschichtung von Substratoberflächen, wie Metallglas und Kunststoffmaterialien, um der Oberfläche eine ausreichende und lang anhaltende Antifingerprint-Eigenschaft, ausreichende Wetterbeständigkeit, Gleitfähigkeit, Antihafteigenschaft, Wasserabstoßung sowie eine Resistenz gegen ölige Verschmutzungen und Fingerabdrücke zu verleihen.

**[0009]** Ferner beschreibt die US 2010/0279068 A1 als Antifingerprint-Beschichtung ein Fluorpolymer oder ein Fluorsilan. Um die Oberflächeneigenschaften für Antifingerprint-Beschichtung zu verbessern, wird in die Oberfläche des Glasartikels eine Struktur eingeprägt oder es werden Partikel eingepresst. Dieses Vorgehen ist jedoch sehr aufwendig und kostspielig und erzeugt aufgrund der erforderlichen thermischen Prozesse unerwünschte Spannungen in den Glasartikeln.

**[0010]** Die US 2010/0285272 A1 beschreibt ein Glassubstrat, dessen Oberfläche Hydrophobizität, Oleophobizität, Antihaf- und Antifingerprint-Eigenschaften aufweist, indem auf die Oberfläche eine bestimmte Topologie, beispielsweise durch Aufrauen oder Versehen mit Mustern, aufgebracht wird.

**[0011]** Ferner beschreibt die US 2009/0197048 A1 eine Antifingerprint- bzw. Easy-to-clean-Beschichtung auf einem Abdeckglas in Form einer Außenbeschichtung mit Fluorendgruppen, wie Perfluorkohlenstoff oder einem Perfluorkohlenstoff enthaltenden Rest, welche dem Abdeckglas ein Maß an Hydrophobie und Oleophobie verleiht, so dass die Benetzung der Glasoberfläche mit Wasser und Öl minimiert wird. Für den Auftrag dieser Schicht auf eine Glasoberfläche wird vorgeschlagen, die Oberfläche mittels chemischem Ionenaustausch zu härten, indem insbesondere Kaliumionen anstelle von Natrium- und/oder Lithium-Ionen eingelagert werden. Weiterhin kann das Abdeckglas unterhalb der Antifingerprint- bzw. Easy-to-clean-Beschichtung eine Antireflexschicht aus Siliciumdioxid, Quarzglas, fluordotiertem Siliciumdioxid, fluordotiertem Quarzglas,  $MgF_2$ ,  $HfO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3$  oder  $Gd_2O_3$  enthalten. Auch wird vorgeschlagen, auf der Glasoberfläche vor der Antifingerprint-Beschichtung mittels Ätzen, Lithographie- oder Teilchenbeschichtung eine Textur oder ein Muster zu erzeugen. Die Glasoberfläche kann nach dem Härten mittels Ionenaustausch vor der Antifingerprint-Beschichtung einer Säurebehandlung unterzogen werden. Diese Verfahren sind ebenfalls aufwendig und führen nicht zu einer Beschichtung, die der Summe der geforderten Eigenschaften genügt.

**[0012]** Obwohl eine Vielzahl von Beschichtungen aus dem Stand der Technik bekannt sind, die einen Grad an Oberflächenschutz aufweisen, um die Anhaftung von Fingerabdrücken zu minimieren und über verbessertes Öl- und Wasser-abweisendes Verhalten verfügen, führen diese Beschichtungen für chemisch vorgespannte Gläser im Bereich von Touchscreen-Anwendungen bislang nicht zu befriedigenden Ergebnissen. Insbesondere nachteilig an den Antifingerprint-Beschichtungen aus dem Stand der Technik ist dabei die begrenzte Langzeithaltbarkeit der Schichten, so dass durch chemischen und physikalischen Angriff eine schnelle Abnahme der Eigenschaften beobachtet wird. Dieser Nachteil ist dabei nicht nur abhängig von der Art der Beschichtung, sondern auch von der Art der Substratoberfläche, auf die diese aufgebracht wird.

**[0013]** Weiterhin ist es allgemein bekannt, Glas chemisch oder thermisch vorzuspannen, um die Festigkeit des Glases zu erhöhen. Hierdurch lässt sich eine deutliche Steigerung der Bruch- und Kratzfestigkeit gegenüber einem gleichartigen, nicht vorgespannten Glas erreichen. Das chemische Vorspannen oder Härten basiert darauf, dass ein im Glas vorhandenes kleineres Ion an der Oberfläche durch ein größeres Ion ausgetauscht wird. Durch den höheren Platzbedarf dieser größeren Ionen entsteht an der Oberfläche eine Druckspannung. Der Ionenaustausch erfolgt üblicherweise mit einem Natrium- und/oder Lithium-haltigen Glas in einem Kaliumhaltigen Medium, so dass die Natrium- und/oder Lithium-Ionen des Glases in oberflächennahen Bereichen zumindest teilweise durch Kaliumionen ausgetauscht werden. Anstelle von Kaliumionen können auch andere Ionen, wie Cs- und/oder Rb-Ionen, eingesetzt werden.

**[0014]** Beim thermischen Vorspannen resultiert die Druckspannung durch ein schnelles Abkühlen des Glases. Jedoch können dünne Gläser praktisch nicht thermisch vorgespannt werden, da beim Abkühlen des Glases kein hinreichender Temperaturgradient im Glas erreichbar ist. Weiterhin können thermisch vorgespannte Gläser nicht mehr geschnitten werden. Daher wird ein chemisches Vorspannen bevorzugt eingesetzt.

**[0015]** Das chemische Vorspannen ist aus dem Stand der Technik aus zahlreichen Veröffentlichungen bekannt. Exemplarisch erwähnt seien die DE 10 2007 009 786 A1 sowie die DE 10 2007 009 785 A1, die das grundlegende Verfahren zum chemischen Vorspannen einer Glasscheibe beschreiben.

**[0016]** Es hat sich nun herausgestellt, dass die Haltbarkeit einer amphiphoben oder Antifingerprint-Beschichtung durch das chemische Vorspannen deutlich herabgesetzt wird. Dies zeigt sich beispielsweise in einer kürzeren Haltbarkeit bei entsprechenden Tests wie dem Neutralsalz-Sprühtest, der beispielsweise im Einzelnen in der WO 2012/163946 und der WO 2012/163947 beschrieben ist.

**[0017]** Der vorliegenden Erfindung liegt demnach die Aufgabe zugrunde, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und ein Glassubstrat bereitzustellen, das chemisch vorgespannt ist und eine amphiphobe Beschichtung aufweist, die über eine ausreichende Langzeithaltbarkeit verfügt. Es soll auch ein Verfahren zur Herstellung des beschichteten und chemisch vorgespannten Glassubstrats bereitgestellt werden.

#### Beschreibung der Erfindung

**[0018]** In überraschender Weise konnte die oben geschilderte Aufgabe dadurch gelöst werden, dass das chemische Vorspannen eines Glassubstrats in Form eines Ionenaustauschs durch alle auf dem Glas vorliegende Schichten hindurch durchgeführt wird, dann die auf dem Glassubstrat vorliegende Funktionsbeschichtung aktiviert wird, wonach erst die amphiphobe Beschichtung, die als Antifingerprint-Beschichtung wirkt, aufgebracht wird.

**[0019]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich daher auf ein Verfahren zur Herstellung eines beschichteten, chemisch vorgespannten Glassubstrats mit Antifingerprint-Eigenschaften, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:

- Aufbringen zumindest einer Funktionsschicht auf ein Glassubstrat,
- chemisches Vorspannen des beschichteten Glassubstrats durch Ionenaustausch, wobei vorhandene kleinere Alkalimetallionen durch größere Alkalimetallionen ausgetauscht und im Glassubstrat und der zumindest einen Funktionsschicht angereichert werden,
- Aktivieren der Oberfläche der zumindest einen Funktionsschicht, wobei bei mehr als einer Funktionsschicht die Oberfläche der äußersten oder obersten Schicht aktiviert wird und das Aktivieren der Oberfläche der zumindest einen Funktionsschicht unter Verwendung einer der nachfolgenden Varianten durchgeführt wird:
  - (1) Behandeln der Oberfläche mit Alkali-haltiger wässriger Lösung, bevorzugt mit  $\text{pH} > 9$ , und anschließend Waschen mit Wasser, bevorzugt deionisiertem oder demineralisiertem Wasser;
  - (2) Behandeln der Oberfläche mit saurer wässriger Lösung, bevorzugt mit  $\text{pH} < 6$  und anschließend Waschen mit Wasser, bevorzugt deionisiertem oder demineralisiertem Wasser;
  - (3) Behandeln der Oberfläche mit Alkali-haltiger wässriger Lösung, bevorzugt mit  $\text{pH} > 9$ , dann Behandeln der Oberfläche mit saurer wässriger Lösung, bevorzugt mit  $\text{pH} < 6$  und anschließend Waschen mit Wasser, bevorzugt deionisiertem oder demineralisiertem Wasser;
  - (4) Waschen der Oberfläche mit einer wässrigen Waschlösung, enthaltend ein oder mehrere Tenside, dann Spülen mit Wasser, bevorzugt mit deionisiertem oder demineralisiertem Wasser;
  - (5) Waschen der Oberfläche mit Wasser, bevorzugt deionisiertem oder demineralisiertem Wasser;
  - (6) Variante (1), Variante (2), Variante (3) oder Variante (4) jeweils kombiniert mit einer Ultraschallreinigung;
  - (7) Behandeln der Oberfläche mit Sauerstoff-Plasma; und
  - (8) Variante (1), Variante (2), Variante (3), Variante (4), Variante (5) oder Variante (6) jeweils kombiniert mit dem Behandeln mit Sauerstoff-Plasma;
- und
- Aufbringen einer amphiphoben Beschichtung auf die zumindest eine Funktionsschicht des Glassubstrats, wobei die Funktionsschicht durch die Aktivierung mit der amphiphoben Beschichtung in Wechselwirkung tritt.

**[0020]** Durch die Aktivierung besitzt die vorliegende Funktionsbeschichtung die Eigenschaft, mit einer aufzutragenden amphiphoben Beschichtung besser in eine Wechselwirkung treten zu können, so dass die amphiphobe Beschichtung über eine höhere Langzeitstabilität verfügt.

**[0021]** Die Wechselwirkung ist im vorliegenden Fall eine chemische, insbesondere kovalente Bindung, zwischen der Funktionsschicht des erfindungsgemäßen Substrats und einer später aufzutragenden amphiphoben Beschichtung, die derart wirkt, dass deren Langzeitbeständigkeit erhöht wird.

**[0022]** Unter „amphiphober Beschichtung“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Beschichtung verstanden, welche hohe schmutzabweisende Eigenschaften hat, leicht reinigbar ist und auch eine Anti-graffiti Wirkung zeigen kann. Die Materialoberfläche einer solchen amphiphoben Beschichtung zeigt eine Widerstandsfähigkeit gegen Ablagerungen z. B. von Fingerabdrücken, wie Flüssigkeiten, Salzen, Fetten, Schmutz und anderen Materialien. Dies bezieht sich sowohl auf die chemische Beständigkeit gegen solche Ablagerungen als auch auf ein geringes Benetzungsverhalten gegenüber solchen Ablagerungen. Weiterhin bezieht diese sich auf die Unterdrückung, Vermeidung oder Verringerung des Entstehens von Fingerabdrücken bei Berührung durch einen Nutzer. Fingerabdrücke enthalten vor allem Salze, Aminosäuren und Fette, Substanzen wie Talk, Schweiß, Rückstände abgestorbener Hautzellen, Kosmetika und Lotionen und unter Umständen Schmutz in Form von Flüssigkeit oder Partikeln verschiedenster Art.

**[0023]** Eine solche amphiphobe Beschichtung muss daher sowohl gegen Wasser mit Salz als auch gegen Fett- und Ölablagerungen beständig sein und ein geringes Benetzungsverhalten gegenüber beidem haben. Ein Augenmerk ist besonders auf eine hohe Beständigkeit in einem Salzwasser-Sprühnebel-Test zu richten. Die Benetzungscharakteristik einer Oberfläche mit einer amphiphoben Beschichtung muss derart sein, dass sich die Oberfläche sowohl als hydrophob ausweist, d. h. der Kontaktwinkel zwischen Oberfläche und Wasser ist größer  $90^\circ$ , als auch als oleophob ausweist, d. h. der Kontaktwinkel zwischen Oberfläche und Öl ist größer  $50^\circ$ .

**[0024]** Gegenstand der Erfindung ist auch das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte beschichtete, chemisch vorgespannte Glassubstrat, das Anti-Fingerprint-Eigenschaften aufweist.

**[0025]** In überraschender Weise hat es sich nun gezeigt, dass ein Aktivieren eines bereits beschichteten Glassubstrats, das zuvor zusammen mit der Beschichtung chemisch vorgespannt wurde, zu einer deutlich höheren Langzeithaltbarkeit der darauf aufgebracht amphiphoben Beschichtung führt.

**[0026]** Das erfindungsgemäß bereitgestellte beschichtete, chemisch vorgespannte Glassubstrat hat zudem eine erhöhte Kratzfestigkeit gegenüber nicht chemisch vorgespanntem beschichtetem Glas, ist abriebsbeständig und generell gegenüber Beschädigungen widerstandsfähig. Beschichtetes Glas hat in der Regel geringere Kratzfestigkeitswerte im Vergleich zu unbeschichtetem Glas mit Ausnahme von speziellen kratzfesten Beschichtungen. Durch das chemische Vorspannen des beschichteten Glases wird die Bruchfestigkeit und Kratzbeständigkeit nun erhöht, wobei die in der Beschichtung vorhandene Restporosität für eine etwas geringere Kratzfestigkeit als in einem unbeschichteten Glas sorgen kann.

**[0027]** Zusätzlich verfügt das Glassubstrat mit der vorhandenen amphiphoben Beschichtung über Antifingerprint- als auch schmutzabweisende Charakteristika, die durch die amphiphobe Oberflächenschicht verliehen werden, die die Übertragung von Fetten/Ölen über Fingerabdrücke auf das Glas in Form von Fingerabdrücken minimal halten und weiterhin eine einfache Entfernung der Fette/Öle der Fingerabdrücke durch Wischen mit einem Tuch ermöglichen kann.

**[0028]** Nachfolgend werden einzelne Aspekte der vorliegenden Erfindung detailliert erläutert.

#### Beschichten des Glassubstrats

**[0029]** Das Glassubstrat wird zunächst mit zumindest einer Funktionsschicht versehen. Eine derartige Funktionsschicht kann aus ein oder mehreren Schichten aufgebaut sein. Unter „Funktionsschicht(en)“ wird (werden) erfindungsgemäß eine (oder mehrere) Schicht(en) verstanden, die dem Glassubstrat eine oder mehrere Eigenschaften für die angestrebte Verwendung bereitstellen. Das Glassubstrat kann auf einer oder beiden Seiten jeweils ein oder mehrere Funktionsschichten aufweisen.

**[0030]** Zur Vereinfachung wird vorliegend häufig nur eine ‚Funktionsschicht‘ beschrieben oder erwähnt; selbstverständlich sollen hiermit regelmäßig auch Ausführungsformen mit mehr als einer Schicht umfasst sein, sofern nicht anders angegeben.

**[0031]** Die auf dem Glassubstrat vorliegende(n) Funktionsschicht(en) werden vorzugsweise derart ausgewählt, dass der Einfluss der Zusammensetzung, Dicke und Struktur der Funktionsschicht(en) derart sind, dass

diese unter den Bedingungen des chemischen Vorspannens nicht beeinträchtigt werden, der Ionenaustausch hindurch erfolgen kann und die Ionenaustauschzeit in der Praxis umsetzbar ist.

**[0032]** Eine Funktionsschicht bzw. die äußerste oder oberste Schicht der Funktionsschichten wird vorzugsweise so ausgewählt, dass sie in Wechselwirkung mit der amphiphoben Beschichtung treten kann.

**[0033]** Um obige Voraussetzungen zu erfüllen werden die Funktionsschichten, insbesondere die äußerste oder oberste Funktionsschicht vorzugsweise derart ausgewählt, dass diese aus anorganischen Materialien aufgebaut ist/sind.

**[0034]** Es hat sich als besonders vorteilhaft herausgestellt, wenn die Funktionsschicht, insbesondere die oberste Funktionsschicht vorzugsweise eine oder mehrere Si-Verbindungen, besonders bevorzugt eine oder mehrere Siliziumoxid-Verbindungen enthält oder hieraus besteht. Die Si-Verbindung kann beispielsweise ausgewählt sein aus Siliziumoxid. Bevorzugt ist das Siliziumoxid  $\text{SiO}_x$  mit  $x$  kleiner oder gleich 2,  $\text{SiOC}$ ,  $\text{SiON}$ ,  $\text{SiOCN}$  und  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , sowie Wasserstoff, der in jeglichen Mengen mit  $\text{SiO}_x$  mit  $x$  kleiner oder gleich 2,  $\text{SiOC}$ ,  $\text{SiON}$  und  $\text{SiOCN}$  kombiniert sein kann.

**[0035]** In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Funktionsschicht, insbesondere die oberste Funktionsschicht, eine Siliziummischoxid-Schicht.

**[0036]** Unter Siliziumoxid im Sinne dieser Erfindung wird jedes Siliziumoxid zwischen Siliziummono- und Siliziumdioxid verstanden. Silizium im Sinne der Erfindung wird als Metall und als Halbmetall verstanden. Siliziummischoxid ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Mischung aus einem Siliziumoxid mit einem Oxid zumindest eines anderen Elementes, die homogen oder nicht homogen, stöchiometrisch oder nicht stöchiometrisch sein kann. Ein Siliziummischoxid umfasst vorzugsweise ein Oxid zumindest eines der Elemente Aluminium, Zinn, Magnesium, Phosphor, Cer, Zirkon, Titan, Caesium, Barium, Strontium, Niob, Zink, Bor und/oder Magnesiumfluorid, wobei bevorzugt zumindest ein Oxid des Elements Aluminium mit bis zu 90 Gew.-% enthalten sein kann.

**[0037]** Die Funktionsschicht(en) kann (können) prinzipiell mit jedem Beschichtungsverfahren aufgebracht werden, mit dem über eine große Fläche homogene Schichten aufgetragen werden können.

**[0038]** Erfindungsgemäß eingesetzte Funktionsschichten können beispielsweise ausgewählt sein aus optisch wirksamen Schichten, wie beispielsweise antireflektiven, Antiglare- oder Antiblend-Schichten, Antikratz-Schichten, leitfähigen Schichten, Deckschichten, Haftvermittlerschichten, Schutzschichten, wie Korrosionsschutzschichten, abriebfesten Schichten, photokatalytischen Schichten, antimikrobiellen Schichten, dekorativen Schichten, wie beispielsweise farbigen  $\text{SiO}_2$ -Schichten, elektrochromen Schichten und auch anderen Schichten, die dem Glassubstrat eine Funktion verleihen und aus dem Stand der Technik bekannt sind.

**[0039]** Es können auch eine oder mehrere, bevorzugt sehr dünne Zwischenschichten vorgesehen werden, welche die angestrebte Funktion nicht oder nur unwesentlich beeinträchtigen. Diese Zwischenschichten dienen vor allem der Stressvermeidung innerhalb einer Schicht. Beispielsweise können eine oder mehrere reine Siliziumoxid-Zwischenschichten vorliegen.

**[0040]** Das gesamte Schichtpaket in Form der Funktionsschicht kann aus einer oder aus zumindest zwei Schichten bestehen, wobei es für die Langzeitstabilität ausreichend ist, wenn die oberste Schicht nach dem chemischen Vorspannen und Aktivieren der Oberfläche mit der amphiphoben Schicht in Wechselwirkung tritt.

**[0041]** Eine erfindungsgemäß bevorzugte Funktionsbeschichtung ist eine Beschichtung, umfassend ein oder mehrere antireflektive oder Antireflex-Schichten, die auch als Entspiegelungsschichten bezeichnet werden. Diese dienen zur Verminderung des Reflexionsvermögens der Glasoberfläche und Erhöhung der Transmission.

**[0042]** Die antireflektive Beschichtung als mögliche Funktionsschicht ist erfindungsgemäß nicht weiter beschränkt, es kann jede dem Fachmann bekannte antireflektive Beschichtung verwendet werden. Die antireflektive Beschichtung kann ein beliebiges Design haben und eine oder mehrere Schichten aufweisen, die gegebenenfalls ein oder mehrere optisch nicht aktive Zwischenschichten umfasst, wie beispielsweise Mehrschicht-Systeme aus hoch- und niedrigbrechenden Schichten, oder mittelbrechend, hochbrechend und niedrigbrechende Schichtsysteme.

**[0043]** Wenn die antireflektive Beschichtung eine Einzelschicht darstellt, ist das Beschichtungsmaterial beispielsweise ein Metalloxid, fluordotiertes Metalloxid und/oder Metallfluorid, wie Magnesiumfluorid. Bevorzugt ist eine  $\text{SiO}_2$ -haltige Schicht, beispielsweise fluordotiertes  $\text{SiO}_2$ , fluordotiertes Quarzglas, eine  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Schicht mit photokatalytischen Eigenschaften oder Magnesiumfluorid-Siliziumoxid oder -mischoxid. Es kommen auch andere Metalloxide und/oder -fluoride in Frage, die im Stand der Technik zur Verwendung als antireflektive Beschichtungen bekannt sind.

**[0044]** Die Sol-Gel-Schicht kann auch eine poröse Sol-Gel-Schicht sein, beispielsweise mit einem Volumenanteil der Poren von 10% bis 60% des Gesamtvolumens der Entspiegelungsschicht. Diese porösen Entspiegelungs-Einzelschichten weisen bevorzugt einen Brechungsindex im Bereich von 1,2 bis 1,38 auf. Der Brechungsindex ist unter anderem von der Porosität abhängig. Die Schichtdicke der Einzelschicht liegt im Bereich von etwa 50 nm bis 100  $\mu\text{m}$ .

**[0045]** Für einen Mehrschichtaufbau einer antireflektiven Beschichtung sind Wechselschichten aus mittel-, hoch- und niedrigbrechenden Schichten besonders bevorzugt, insbesondere mit drei Schichten, wobei die oberste Schicht bevorzugt eine niedrig brechende Schicht ist. Weiterhin bevorzugt sind auch Wechselschichten aus hoch- und niedrigbrechenden Schichten, insbesondere mit vier oder sechs Schichten, wobei die oberste Schicht bevorzugt eine niedrig brechende Schicht ist.

**[0046]** In einer weiteren Ausführungsform besteht die antireflektive Beschichtung aus einem Wechsel von hoch- und niedrigbrechenden Schichten. Das Schichtsystem hat zumindest zwei, aber auch vier, sechs und mehr Schichten. Im Fall eines Zweischichtsystems liegt beispielsweise eine erste hochbrechende Schicht T vor, auf der eine niedrigbrechende Schicht S aufgebracht ist. Die hochbrechende Schicht T umfasst beispielsweise  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  sowie Mischungen. Die niedrigbrechende Schicht S umfasst bevorzugt ein Siliziumoxid oder -mischoxid, insbesondere mit den Oxiden von Al, Zn, Mg, P, Ce, Zr, Ti, Cs, Ba, Sr, Nb, B und/oder  $\text{MgF}_2$ . Die Brechzahlen (Referenzwellenlänge von 588 nm) liegen für die hochbrechende Schicht T beispielsweise bei 1,7 bis 2,6 und für die niedrigbrechende Schicht S beispielsweise bei 1,35 bis 1,7.

**[0047]** In einer weiteren Ausführungsform besteht die antireflektive Beschichtung aus einem Wechsel von mittel-, hoch- und niedrigbrechenden Schichten. Das Schichtsystem hat zumindest drei oder fünf und mehr Schichten. Im Fall eines Dreischichtsystems umfasst eine solche Beschichtung eine Entspiegelungsschicht für den sichtbaren Spektralbereich. Hierbei handelt es sich um Interferenzfilter aus drei Schichten mit folgendem Aufbau von Einzelschichten: Trägermaterial/M/T/S, wobei M eine Schicht mit mittlerem Brechungsindex (z. B. 1,6 bis 1,8), T eine Schicht mit hohem Brechungsindex (z. B. 1,9 bis 2,3) und S eine Schicht mit niedrigem Brechungsindex (z. B. 1,38 bis 1,56) bezeichnet. Die mittelbrechende Schicht M umfasst beispielsweise eine Mischoxidschicht aus Siliziumoxid und Titanoxid, aber es wird auch Aluminiumoxid verwendet. Die hochbrechende Schicht T umfasst beispielsweise Titanoxid und die niedrigbrechende Schicht S umfasst beispielsweise ein Siliziumoxid oder -mischoxid, wie bereits erläutert. Die Dicke solcher Einzelschichten liegen beispielsweise im Bereich von 50 bis 150 nm.

**[0048]** In einer weiteren Ausgestaltung umfasst die antireflektive Schicht einen Aufbau mehrerer Einzelschichten mit unterschiedlichem Brechungsindex, beispielsweise ausgewählt aus Titanoxid, Nioboxid, Tantaloxid, Ceroxid, Hafniumoxid, Siliziumoxid, Magnesiumfluorid, Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Yttriumoxid, Gadoliniumoxid, Siliziumnitrid oder Mischungen dieser sowie andere Metalloxide, die aus dem Stand der Technik zur Verwendung als antireflektive Beschichtungen bekannt sind. Insbesondere weist solch eine Beschichtung ein Interferenzschichtsystem mit mindestens vier Einzelschichten auf.

**[0049]** In einer weiteren Ausführungsform umfasst eine antireflektive Beschichtung ein Interferenzschichtsystem mit mindestens fünf Einzelschichten mit folgendem Schichtaufbau: Glas (Trägermaterial)/M1/T1/M2/T2/S, wobei M1 und M2 jeweils eine Schicht mit mittlerem Brechungsindex (z. B. 1,6 bis 1,8), T1 und T2 eine Schicht mit hohem Brechungsindex (z. B.  $\geq 1,9$ ) und S eine Schicht mit niedrigem Brechungsindex (z. B.  $\leq 1,58$ ) bezeichnet. Die mittelbrechende Schicht M umfasst beispielsweise eine Mischoxidschicht aus Siliziumoxid und Titanoxid, aber es wird auch Aluminiumoxid oder Zirkonoxid verwendet. Die hochbrechende Schicht T umfasst beispielsweise Titanoxid, aber auch Nioboxid, Tantaloxid, Ceroxid, Hafniumoxid sowie deren Mischungen. Die niedrigbrechende Schicht S umfasst beispielsweise ein Siliziumoxid- oder -mischoxid, wie bereits beschrieben.

**[0050]** Antireflektive oder Entspiegelungsschichten können auch weitere Schichtsysteme sein, die durch Kombination unterschiedlicher M-, T- und S-Schichten Entspiegelungssysteme realisieren können, die von den vorgenannten Systemen abweichen.

**[0051]** Bei der antireflektiven Beschichtung, umfassend ein oder mehr Schichten, liegt die Gesamtdicke vorzugsweise im Bereich von etwa 50 nm bis 100 µm.

**[0052]** Nicht nur durch dünne Mehrfachbeschichtungen und Abmischungen, von beispielsweise  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$ , kann man optische Reflexe deutlich herabsetzen, sondern auch durch Aufbau eines Brechwertgradienten, wodurch die Brechung zwischen Substrat und Luft vermieden wird. Dies kann beispielsweise durch Strukturierung der Oberfläche (sog. Mottenaugenstruktur) erfolgen. Bevorzugt wird daher auch eine Funktionsschicht mit entsprechend strukturierter Oberfläche verwendet.

**[0053]** Photokatalytische Schichten als Funktionsschichten können beispielsweise aus  $\text{TiO}_2$  (Anatas) ausgewählt werden, vorzugsweise wird  $\text{SiO}_2$  zugefügt, insbesondere bevorzugt sind zusätzlich  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vorhanden.

**[0054]** Als antimikrobielle Schichten, die als Funktionsschichten eingesetzt werden können, kommen beispielsweise Ag, oder andere antimikrobiell wirkende Zusätze enthaltende Schichten in Frage. Diese Ionen können beispielsweise als Dotierungen zu den oben beschriebenen oxidischen oder nitridischen Schichten eingebracht werden, so dass sie an der Oberfläche antimikrobiell wirksam werden.

**[0055]** Dekorative Schichten sind beispielsweise farbige  $\text{SiO}_2$ -Schichten, vorzugsweise werden Mischoxidschichten eingesetzt.

**[0056]** Eine mögliche elektrochrome Schicht als Funktionsschicht ist beispielsweise eine  $\text{WO}_3$ -Schicht, die auf ein TCO-beschichtetes Substrat aufgebracht wird.

**[0057]** Eine weitere bevorzugte Beschichtung in Form einer Funktionsschicht ist eine Haftvermittlerschicht. Die Haftvermittlerschicht kann eine oder mehrere Schichten aufweisen, die gegebenenfalls ein oder mehrere Zwischenschichten umfassen kann. Besonders bevorzugt ist eine Siliziumoxid-haltige oder Siliziummischoxid-haltige Haftvermittlerschicht, wobei im letzteren Fall neben Siliziumoxid bevorzugt zumindest ein Oxid von Aluminium, Zinn, Magnesium, Phosphor, Cer, Zirkon, Titan, Caesium, Barium, Strontium, Niob, Zink, Bor und/oder Magnesiumfluorid vorliegt, besonders bevorzugt zumindest ein Oxid von Aluminium. Im Falle einer Silizium-Aluminium-Mischoxidschicht liegt das Molverhältnis von Aluminium zu Silizium im Mischoxid vorzugsweise im Bereich von etwa 0,03 bis etwa 0,30, bevorzugter von etwa 0,05 bis etwa 0,20, besonders bevorzugt von etwa 0,07 bis etwa 0,14.

**[0058]** Eine bevorzugte Ausführungsform ist eine antireflektive Beschichtung in Form einer thermisch verfestigten Sol-Gel-Beschichtung, wobei die oberste Schicht eine Haftvermittlerschicht bildet.

**[0059]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die Haftvermittlerschicht als oberste Lage oder Schicht einer antireflektiven Beschichtung eine thermisch verfestigte Sol-Gel-Mischoxid-Schicht. Insbesondere handelt es sich hierbei um eine Siliziumoxid-Mischoxid-Schicht, wobei bevorzugt ein Oxid der Elemente Aluminium, Zinn, Magnesium, Phosphor, Cer, Zirkon, Titan, Caesium, Barium, Strontium, Niob, Zink, Bor und/oder Magnesiumfluorid vorliegt.

**[0060]** Nach einer bevorzugten Ausführungsform weist die auf dem Glassubstrat aufgebrachte Beschichtung, insbesondere Funktionsbeschichtung, eine Porosität auf, welche das chemische Vorspannen erleichtern kann. Diese liegt vorzugsweise bei einem Volumenanteil der Poren von 1 bis 60%, bevorzugt 3 bis 40%.

**[0061]** In einer bevorzugten Ausführungsform ist eine Funktionsschicht eine Flüssigphasenbeschichtung, insbesondere eine thermisch verfestigte Sol-Gel-Schicht. Die Schicht kann auf die Oberfläche durch Tauchen, Dampfbeschichtung, Sprühen, Drucken, Auftrag mit einer Walze, in einem Wischverfahren, einem Streich- oder Rollverfahren und/oder Räkel- bzw. Siebdruckverfahren oder einer anderen geeigneten Methode aufgebracht werden. Eintauchen und Sprühen sind hierbei bevorzugt. Die Funktionsschicht kann aber auch eine CVD-Beschichtung (Schichtauftrag durch plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung) sein, welche beispielsweise mittels PECVD, PICVD, Niederdruck-CVD oder chemischer Gasphasenabscheidung bei Atmosphärendruck hergestellt wird. Die Funktionsschicht kann auch eine PVD-Beschichtung (Schichtauftrag durch plasmaunterstützte physikalische Gasphasenabscheidung) sein, welche beispielsweise mittels Sputtern, durch Kathodenzerstäubung unter Vakuum, vorzugsweise unterstützt durch ein Magnetfeld und/oder Ionenstrahlen, thermisches Verdampfen, Laserstrahl-, Elektronenstrahl- oder Lichtbogenverdampfen hergestellt wird. Die Funktionsschicht kann auch eine Flammpyrolyse-Schicht sein.



**[0062]** Besonders bevorzugt sind daher Sol-Gel-Funktionsschichten, d. h. Beschichtungen aus ein oder mehreren Schichten, die dem Glassubstrat eine oder auch mehrere Funktionen verleihen und unter Verwendung eines Sol-Gel-Verfahrens hergestellt wurden.

**[0063]** Die Sol-Gel-Schichten können auch eine voll- oder teilflächige vorliegende Struktur aufweisen, wie z. B. in der EP 1 909 971 B1 beschrieben.

**[0064]** Beispielweise können auch Anti-Glare-Schichten als Funktionsschichten eingesetzt werden. Eine Anti-Glare-Beschichtung kann z. B. durch Prägen der Sol-Gel-Schicht oder Zugeben von Nanopartikeln in die Sol-Gel-Lösung, hergestellt werden, so dass die Rauigkeit erhöht wird und im Bereich von 5 nm bis 5 µm liegt.

**[0065]** Durch eine Anti-Glare-Oberfläche, die beispielsweise in Form einer matten und/oder geätzten und/oder strukturierten Oberfläche erhalten wird, wird die spiegelnde Reflexion in trübe Reflexion verwandelt. Diese sogenannte Streuung des reflektierten Lichts macht reflektierte Bilder verschwommen, so dass verschiedene Formen und reflektierte Lichtquellen nicht von dem hinter dem Glas Dargestellten ablenken. Die Streuung des Lichtes verringert nicht die Gesamt-Reflexion oder die Absorption des eingestrahlt Lichtes an Glasoberfläche oder im Glaskörper. Vielmehr wird das Licht nicht nur gerichtet, sondern in alle Raumrichtungen gestreut. Die Gesamtlichtmenge bleibt dabei gleich.

**[0066]** Es gibt mehrere Möglichkeiten, eine Glasoberfläche matt zu machen: z. B. das Prägen von Strukturen während einer Heißformgebung oder eine Ätzung der Glasoberfläche durch Säure.

**[0067]** Geätzte Oberflächen haben die folgenden Vorteile: Die diffuse Streuung hellen reflektierten Lichtes ermöglicht ein besseres Erkennen transmittierter Bilder und Texte. Manchmal werden strukturierte Oberflächen auch als Alternative zu Anti-Reflexions-Beschichtungen verwendet. Der Glanz direkt reflektierter Lichtquellen ist hierbei reduziert. Die Oberfläche zeigt aufgrund ihrer Struktur verminderte Haftreibungskoeffizienten in Kontakt mit einer Vielzahl von Stoffen und Oberflächen. Die damit einhergehende bessere Haptik motiviert die Verwendung in Touch-Display-Applikationen. Die reduzierte, effektive Kontaktfläche zwischen einer solchen strukturierten Oberfläche und anderen berührenden Oberflächen führt zu einer rein mechanisch verursachten „Anti-Fingerprint“-Funktionalität. Auch dies motiviert oftmals eine Verwendung in Touch-Display-Applikationen. Allerdings lassen sich Verschmutzungen, die ihren Weg in die Strukturen der Oberfläche erst einmal gefunden haben, schwerer wieder reinigen als eine entsprechende glatte Oberfläche.

**[0068]** Vor Aufbringen der ein oder mehreren Funktionsschichten kann auch eine Behandlung der Oberfläche des Glassubstrats erfolgen. Dieses kann beispielsweise poliert, aufgeraut oder auch strukturiert, z. B. geätzt, sein, je nachdem, welche Oberflächeneigenschaften gefordert werden, z. B. um die Erfordernisse einer guten Haptik zu erfüllen. So kann die Oberfläche des Glases beispielsweise durch Ätzung zu definierten Oberflächenbeschaffenheiten, Rautiefen oder Glanzwerten strukturiert werden.

**[0069]** Die oben beschriebenen Funktionsschichten können die oberste Funktionsschicht eines beliebigen Systems darstellen oder sämtliche vorliegende Schichten können insgesamt eine Funktionsschicht bilden. Die eine oder mehreren Funktionsschichten können – wie bereits erwähnt – auf dem Glassubstrat einseitig oder beidseitig aufgetragen werden.

**[0070]** Eine Funktionsschicht hat im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise eine Schichtdicke von größer 1 nm, bevorzugt größer 10 nm, besonders bevorzugt größer 20 nm. Hierbei ist es zweckmäßig, wenn unter Berücksichtigung der Tiefe der Wechselwirkung mit der amphiphoben Beschichtung die Funktionsschicht voll ausgeschöpft werden kann.

#### Chemisches Vorspannen

**[0071]** Nach der Beschichtung des Glassubstrats mit einer oder mehreren Funktionsschichten wird das beschichtete Glassubstrat chemisch vorgespannt.

**[0072]** Das Glas wird einem Ionenaustausch unterzogen, um eine Druckspannungsschicht zu bilden, die eine mechanische Beschädigung, wie Kratzer oder Abrieb, verhindert und somit gegenüber Beschädigungen widerstandsfähig ist. Das Ionenaustauschverfahren funktioniert in der Regel dadurch, dass an der Glasoberfläche kleinere Alkalimetallionen, wie z. B. Natrium- und/oder Lithiumionen, durch größere Alkalimetallionen, wie Kaliumionen, ausgetauscht werden, wobei die Dauer und Temperatur des Ionenaustausch-Verfahrens die

Schichttiefe des Austauschs bedingen. Wenn diese Ionenaustauschtiefe größer ist als die während der Verwendung auftretenden Beschädigungen der Oberfläche des Produkts reichen, wird ein Bruch verhindert.

**[0073]** Bei den erfindungsgemäßen beschichteten Gläsern wird durch des chemische Vorspannen eine Festigkeitssteigerung im Vergleich mit einem nicht vorgespannten Glas mit der gleichen Zusammensetzung um mindestens Faktor 2, getestet mit dem Doppelringtest, erhalten. Dies wird im Einzelnen in **Fig. 2** beschrieben.

**[0074]** Das chemische Vorspannen unter Ionenaustausch wird beispielsweise durch Eintauchen in eine Kalium-haltige Salzschnmelze durchgeführt. Es besteht auch die Möglichkeit eine wässrige Kaliumsilikat-Lösung, -Paste oder -Dispersion einzusetzen, wie in der WO 2011/120656 beschrieben. Eine weitere Möglichkeit Glas chemisch vorzuspannen, ist der Ionenaustausch durch Dampfabscheidung oder Temperatur-aktivierte Diffusion.

**[0075]** Das chemische Vorspannen wird durch die Parameter Druckspannung und Eindringtiefe charakterisiert. Unter „Druckspannung“ (Compressive stress, CS) wird gemäß der vorliegenden Erfindung daher die Spannung verstanden, die aus dem Verdrängungseffekt auf das Glasnetzwerk durch die Glasoberfläche nach einem Ionenaustausch resultiert, während keine Deformation im Glas auftritt, beispielsweise gemessen durch das kommerziell erhältliche Spannungsmessgerät FSM6000, basierend auf optischen Prinzipien.

**[0076]** Unter „Tiefe der ionenausgetauschten Schicht“ oder „Ionenaustauschtiefe“ (depth of ion exchanged layer, DoL) wird gemäß der vorliegenden Erfindung die Dicke der Glasoberflächenschicht verstanden, wo Ionenaustausch auftritt und Druckspannung erzeugt wird. Die DoL kann beispielsweise durch das kommerziell erhältliche Spannungsmessgerät FSM6000, basierend auf optischen Prinzipien, gemessen werden.

**[0077]** Der Ionenaustausch bedeutet, dass das Glas durch Ionenaustauschverfahren gehärtet bzw. chemisch vorgespannt wird, ein Verfahren, das dem Fachmann im Stand der Technik aus dem Bereich der Glasveredelung bzw. -verarbeitung wohl bekannt ist. Das typische Salz, das für das chemische Vorspannen verwendet wird, ist K<sup>+</sup>-haltiges geschmolzenes Salz oder Mischungen hiervon. Herkömmlicherweise verwendete Salze umfassen KNO<sub>3</sub>, KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder K<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; Additive, wie NaOH, KOH und andere Natriumsalze oder Kaliumsalze oder Cäsiumsalze werden ebenfalls verwendet, um die Rate des Ionenaustauschs für das chemische Vorspannen besser zu kontrollieren bzw. zu steuern.

**[0078]** Kaliumionen können beispielsweise Natrium- und/oder Lithiumionen im Glas ersetzen. Alternativ können andere Alkalimetallionen mit größerem Atomradius, wie Rubidium oder Cäsium, kleinere Alkalimetallionen im Glas ersetzen. In einer Ausführungsform wird das Glas durch Eintauchen in ein geschmolzenes Salzbad, umfassend KNO<sub>3</sub>, für eine vorbestimmte Zeitspanne und bei einer bestimmten Temperatur, um den Ionenaustausch zu erreichen, chemisch vorgespannt.

**[0079]** Beispielsweise beträgt die Temperatur des geschmolzenen Salzbad etwa 430°C und die vorbestimmte Zeitspanne beträgt etwa 8 Stunden.

**[0080]** Das chemische Vorspannen durch Ionenaustausch kann bei großen Glasteilen durchgeführt werden, die dann in Teile geschnitten, gesägt oder in anderer Weise verarbeitet werden, um eine geeignete Größe für die beabsichtigte Anwendung zu haben, in der diese eingesetzt werden sollen. Alternativ wird das chemische Vorspannen bei den Glasteilen durchgeführt, die bereits in die geeignete Größe für die geplante Verwendung vorgeschnitten sind.

**[0081]** Die durch das chemische Vorspannen erzielte Oberflächendruckspannung bezieht sich auf eine Spannung, die durch den Ersatz von kleineren Alkalimetallionen durch Alkalimetallionen mit einem größeren Ionenradius während des chemischen Vorspannens hervorgerufen werden. Beispielsweise werden die Kaliumionen durch die Natrium- und/oder Lithiumionen ersetzt.

**[0082]** Die Glaszusammensetzung hat einen großen Einfluss auf die Eindringtiefen und Oberflächenspannung. Beispielhaft können für Aluminosilikat- und Boroaluminosilikatgläser, die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden, Oberflächenspannungen von CS ≥ 600 MPa und Eindringtiefen von DoL ≥ 20 µm angegeben werden.

**[0083]** Für Kalknatron-Silikatgläser, wie beispielsweise B270i und D263 T, die von der SCHOTT AG vertrieben werden, können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Oberflächenspannungen von CS ≥ 100, bevorzugt ≥ 200, noch bevorzugter ≥ 300 MPa und Eindringtiefen DoL ≥ 5 µm erreicht werden.

## Glassubstrat

**[0084]** Erfindungsgemäß ist das Glassubstrat nicht weiter beschränkt, sofern dieses Natrium- und/oder Lithium-haltig, und daher für einen Ionenaustausch geeignet ist.

**[0085]** Die Glasdicke ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls nicht beschränkt. Die Dicke beträgt vorzugsweise kleiner gleich 20 mm, kleiner gleich 15 mm, kleiner gleich 10 mm, kleiner gleich 5 mm, kleiner gleich 3 mm, kleiner gleich 2 mm, kleiner gleich 1,5 mm, kleiner gleich 1,1 mm, kleiner gleich 0,7 mm, kleiner gleich 0,5 mm, kleiner gleich 0,3 mm oder kleiner gleich 0,1 mm. Bei einer Dicke des Glases von kleiner gleich 2 mm wird das Glas im Rahmen der vorliegenden Erfindung als dünnes Glas bezeichnet.

**[0086]** Auch die eingesetzten Glaszusammensetzungen sind nicht besonders beschränkt. Besonders bevorzugt werden Lithium-Aluminium-Silikat-Gläser, Kalknatron-Gläser, Borosilikat-Gläser, Alumosilikat-Gläser und auch andere Gläser, wie silikatische Gläser, d. h. Gläser deren Netzwerk hauptsächlich aus Siliciumdioxid gebildet wird, oder Bleigläser verwendet. Anstelle von Glas kann auch Glaskeramik eingesetzt werden.

**[0087]** Wenn im Rahmen der vorliegenden Erfindung das ‚Glassubstrat‘ beschrieben wird, so soll dies regelmäßig auch ein Glaskeramiks substrat umfassen.

**[0088]** Bevorzugt sind Lithium-Aluminiumsilikatgläser, welche die folgende Glaszusammensetzung aufweisen oder hieraus bestehen (in Gew.-%):

SiO <sub>2</sub>	55–69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19–25
Li <sub>2</sub> O	3–5
Summe Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	0–30
Summe MgO + CaO + SrO + BaO	0–5
ZnO	0–4
TiO <sub>2</sub>	0–5
ZrO <sub>2</sub>	0–3
Summe TiO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub> + SnO <sub>2</sub>	2–6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0–8
F	0–1
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–2.

**[0089]** Bevorzugt sind weiterhin Kalknatron-Silikatgläser, welche die folgende Glaszusammensetzung aufweisen oder hieraus bestehen (in Gew.-%):

SiO <sub>2</sub>	40–80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–6
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–5
Summe Li <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	5–30
Summe MgO + CaO + SrO + BaO + ZnO	5–30
Summe TiO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub>	0–7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0–2.

**[0090]** Bevorzugt sind weiterhin Borosilikatgläser, welche die folgende Glaszusammensetzung aufweisen oder hieraus bestehen (in Gew.-%):

SiO <sub>2</sub>	60–85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1–10
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5–20

Summe $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	2–16
Summe $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO}$	0–15
Summe $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$	0–5
$\text{P}_2\text{O}_5$	0–2.

**[0091]** Bevorzugt sind weiterhin Alkali-Alumosilikatgläser, welche die folgende Glaszusammensetzung aufweisen oder hieraus bestehen (in Gew.-%):

$\text{SiO}_2$	40–75
$\text{Al}_2\text{O}_3$	10–30
$\text{B}_2\text{O}_3$	0–20
Summe $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	4–30
Summe $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO}$	0–15
Summe $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$	0–15
$\text{P}_2\text{O}_5$	0–10.

**[0092]** Bevorzugt sind auch alkaliarme Alumosilikatgläser, welche die folgende Glaszusammensetzung aufweisen oder hieraus bestehen (in Gew.-%):

$\text{SiO}_2$	50–75
$\text{Al}_2\text{O}_3$	7–25
$\text{B}_2\text{O}_3$	0–20
Summe $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	1–4
Summe $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO}$	5–25
Summe $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$	0–10
$\text{P}_2\text{O}_5$	0–5.

**[0093]** Bevorzugt sind auch silikatische Gläser, welche die folgende Glaszusammensetzung aufweisen oder hieraus bestehen (in Gew.-%):

$\text{SiO}_2$	10–90
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0–40
$\text{B}_2\text{O}_3$	0–80
$\text{Na}_2\text{O}$	1–30
$\text{K}_2\text{O}$	0–30
$\text{CoO}$	0–20
$\text{NiO}$	0–20
$\text{Ni}_2\text{O}_3$	0–20
$\text{MnO}$	0–20
$\text{CaO}$	0–40
$\text{BaO}$	0–60
$\text{ZnO}$	0–40
$\text{ZrO}_2$	0–10
$\text{MnO}_2$	0–10
$\text{CeO}$	0–3
$\text{SnO}_2$	0–2
$\text{Sb}_2\text{O}_3$	0–2

TiO <sub>2</sub>	0–40
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0–70
MgO	0–40
SrO	0–60
Li <sub>2</sub> O	0–30
Li <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	1–30
SiO <sub>2</sub> + B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10–90
Nd <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0–20
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0–50
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–50
SO <sub>3</sub>	0–50
SnO	0–70

wobei der Gehalt SiO<sub>2</sub> + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10–90 Gew.-% beträgt.

**[0094]** Bevorzugt sind auch Bleigläser, welche die folgende Glaszusammensetzung aufweisen oder hieraus bestehen (in Gew.-%):

PbO	20–80
SiO <sub>2</sub>	20–60
K <sub>2</sub> O	0–10
Na <sub>2</sub> O	1–10
BaO	0–20
SrO	0–20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–10
CaO	0–10
F <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–1
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–1
ZnO	0–20
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–20
ZrO <sub>2</sub>	0–10.

**[0095]** Die Glaszusammensetzungen können gegebenenfalls Zusätze von färbenden Oxiden, wie z. B. Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, NiO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CuO, CeO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Seltenerd-Oxide in Gehalten von 0–5 Gew.-% bzw. für „Schwarzes Glas“ von 0–15 Gew.-%, sowie Läutermittel, wie As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, Cl, F, CeO<sub>2</sub>, in Gehalten von 0–2 Gew.-% enthalten. Die Komponenten der Glaszusammensetzung ergeben jeweils 100 Gew.-%.

**[0096]** In einer Ausführungsform ist das Substrat eine Glaskeramik aus einem keramisierten Alumosilikatglas oder Lithium-Alumino-Silikatglas.

**[0097]** Bevorzugt wird eine Glaskeramik oder ein keramisierbares Glas mit folgender Zusammensetzung des Ausgangsglases verwendet (in Gew.-%):

Li <sub>2</sub> O	3,2–5,0
Na <sub>2</sub> O	0–1,5
K <sub>2</sub> O	0–1,5
Summe Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	0,2–2,0
MgO	0,1–2,2

CaO	0–1,5
SrO	0–1,5
BaO	0–2,5
ZnO	0–1,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19–25
SiO <sub>2</sub>	55–69
TiO <sub>2</sub>	1,0–5,0
ZrO <sub>2</sub>	1,0–2,5
SnO <sub>2</sub>	0–1,0
Summe TiO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub> + SnO <sub>2</sub>	2,5–5,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0–3,0

**[0098]** In einer anderen Ausführungsform wird eine Glaskeramik oder ein keramisierbares Glas mit folgender Zusammensetzung des Ausgangsglases bevorzugt verwendet (in Gew.-%):

H <sub>2</sub> O	3–5
Na <sub>2</sub> O	0–1,5
K <sub>2</sub> O	0–1,5
Summe Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	0,2–2
MgO	0,1–2,5
CaO	0–2
SrO	0–2
BaO	0–3
ZnO	0–1,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15–25
SiO <sub>2</sub>	50–75
TiO <sub>2</sub>	1–5
ZrO <sub>2</sub>	1–2,5
SnO <sub>2</sub>	0–1,0
Summe TiO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub> + SnO <sub>2</sub>	2,5–5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0–3,0.

**[0099]** In einer anderen Ausführungsform wird eine Glaskeramik oder ein keramisierbares Glas mit folgender Zusammensetzung des Ausgangsglases bevorzugt verwendet (in Gew.-%):

Li <sub>2</sub> O	3–4,5
Na <sub>2</sub> O	0–1,5
K <sub>2</sub> O	0–1,5
Summe Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	0,2–2
MgO	0–2
CaO	0–1,5
SrO	0–1,5
BaO	0–2,5
ZnO	0–2,5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19–25

SiO <sub>2</sub>	55–69
TiO <sub>2</sub>	1,4–2,7
ZrO <sub>2</sub>	1,3–2,5
SnO <sub>2</sub>	0–0,4
Summe TiO <sub>2</sub> + SnO <sub>2</sub>	kleiner 2,7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0–3
Summe ZrO <sub>2</sub> + 0,87 (TiO <sub>2</sub> + SnO <sub>2</sub> )	3,6–4,3.

**[0100]** Die Glaskeramik enthält vorzugsweise Hochquarz-Mischkristalle oder Keatit-Mischkristalle als vorherrschende Kristallphase. Die Kristallitgröße ist vorzugsweise kleiner 70 nm, besonders bevorzugt kleiner gleich 50 nm, ganz besonders bevorzugt kleiner gleich 10 nm. Die Glaskeramik kann in einer dem Fachmann bekannten Art und Weise hergestellt werden.

**[0101]** Aluminium-haltige Gläser, wie z. B. Xensation® der Schott AG oder Gorilla-Glas® von Corning Inc., lassen sich besser chemisch Vorspannen, d. h. bei diesen ist es möglich, höhere Eindringtiefen und Oberflächenspannungen im Vergleich zu Kalknatron-Silikatgläsern (z. B. B270i, vertrieben von der Schott AG) zu erhalten.

**[0102]** Der größte Anteil des Glases bzw. Ausgangsglases für eine Glaskeramik ist in der Regel SiO<sub>2</sub>, das ein Matrixbildner des Glases ist und in den erfindungsgemäßen Gläsern im angegebenen Bereich vorliegt. SiO<sub>2</sub> dient als Viskositätserhöher, welcher die Formbarkeit unterstützt und dem Glas chemische Beständigkeit verleiht. Bei Gehalten, die höher sind als der jeweils angegebene Bereich, erhöht SiO<sub>2</sub> die Schmelztemperatur in unerwünschter Weise, wohingegen die Glasbeständigkeit bei Konzentrationen unterhalb des Bereichs in der Regel abnimmt. Zusätzlich können geringere SiO<sub>2</sub>-Konzentrationen in Gläsern mit hohen K<sub>2</sub>O- oder hohen MgO-Konzentrationen bewirken, dass die Liquidustemperatur ansteigt. Die Liquidustemperatur bezeichnet die Temperatur eines Glases, ab deren Unterschreitung das Gemenge aus einer homogen flüssigen Phase zu erstarren beginnt.

**[0103]** Wenn Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im jeweiligen Bereich vorliegt, erhöht dieses die Viskosität. Bei Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentrationen, die höher sind, kann die Viskosität zu hoch werden und die Liquidustemperatur kann ebenfalls zu hoch werden, beispielsweise um ein kontinuierliches Downdraw-Verfahren zu ermöglichen.

**[0104]** Um Schmelztemperaturen zu erhalten, die für ein kontinuierliches Herstellungsverfahren geeignet sind, werden Flussmittel eingesetzt. Beispielsweise dienen die Oxide Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO und SrO als Flussmittel. Um die verschiedenen Randbedingungen beim Schmelzen zu erfüllen, ist es bevorzugt, dass die Temperatur des Glases bei einer Viskosität von 200 Poise nicht größer als 1650°C liegt.

**[0105]** Alkalimetalloxide dienen als Hilfsmittel, um geringe Liquidustemperaturen und geringe Schmelztemperaturen zu erreichen. Die Schmelztemperatur bezieht sich auf die Temperatur bei einer Glasviskosität von 200 Poise. Um einen Ionenaustausch zu ermöglichen und um erhöhte Glasfestigkeit zu erhalten, wird Na<sub>2</sub>O im jeweils angegebenen Bereich eingesetzt. Wenn das Glas ausschließlich aus Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> vorliegt, wäre die Viskosität zu hoch für ein geeignetes Schmelzen. Somit ist es zweckmäßig, dass andere Komponenten vorliegen, um ein gutes Schmelzen und eine gute Formgebung sicherzustellen. Unter der Annahme, dass diese Komponenten vorliegen, werden beispielsweise geeignete Schmelztemperaturen erreicht, wenn sich die Na<sub>2</sub>O-Konzentration von der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentration deutlich unterscheidet, beispielsweise um mindestens etwa 2 bis etwa 6 Gew.-%. Andere Varianten sind ebenfalls möglich.

**[0106]** Kaliumoxid, K<sub>2</sub>O, ist enthalten, um geringe Liquidustemperaturen zu erhalten. Jedoch kann K<sub>2</sub>O noch mehr als Na<sub>2</sub>O die Viskosität des Glases verringern. Somit ist es zweckmäßig die Konzentrationen in geeigneter Weise auszuwählen.

**[0107]** In einer Ausführungsform ist das in der vorliegenden Erfindung eingesetzte Glas im Wesentlichen frei von Lithium, d. h. Lithium wird nicht zum Glas oder Glasrohmaterial während irgendeines Verfahrensschritts zugegeben, so dass allenfalls unwesentliche Mengen an Lithium aufgrund von Verunreinigungen oder unvermeidbaren Kontaminationen enthalten sind. Das Fehlen von Lithium reduziert die Vergiftung von Ionenaustauschbädern, so dass das Salzbad für das chemische Vorspannen nicht jedes Mal wieder erneuert oder neu aufgefüllt werden muss. Auch ist das Glas ohne Lithium unter Verwendung von kontinuierlicher Schmelztechnologie, wie einem Downdraw-Verfahren, ohne weiteres verarbeitbar.

**[0108]** Die Alkaliionen sind wegen ihrer geringen Größe sehr mobil, so dass einerseits eine chemische Härtung des Glases ermöglicht wird und andererseits aber auch die chemische Resistenz des Flachglases beeinträchtigt werden kann. Daher ist es zweckmäßig, die Gehalte an Alkalimetalloxiden sorgfältig auszuwählen.

**[0109]**  $B_2O_3$  dient als Flussmittel, d. h. eine Komponente, die zugegeben wird, um die Schmelztemperatur zu verringern. Bereits die Zugabe von kleinen Mengen, beispielsweise 2 Gew.-%  $B_2O_3$  oder weniger, kann die Schmelztemperatur von ansonsten äquivalenten Gläsern um  $100^\circ C$  reduzieren. Während, wie zuvor erwähnt, Natrium zugegeben wird, um einen entsprechenden Ionenaustausch zu ermöglichen, kann es erwünscht sein, bei relativ geringem  $Na_2O$ -Gehalt und hohem  $Al_2O_3$ -Gehalt  $B_2O_3$  zuzugeben, um die Bildung eines schmelzbaren Glases sicherzustellen.

**[0110]** Wenn die Gesamtalkalimetalloxidkonzentration, die von  $Al_2O_3$  übersteigt, dient jedes Erdalkalioxid, das im Glas vorliegt, in erster Linie als Flussmittel.  $MgO$  ist das effektivste Flussmittel, neigt aber dazu bei geringen  $MgO$ -Konzentrationen Fosterit ( $Mg_2SiO_4$ ) zu bilden, und führt dazu, dass die Liquidustemperatur des Glases zusammen mit dem  $MgO$ -Gehalt steil ansteigt. Bei höheren  $MgO$ -Mengen haben die Gläser Schmelztemperaturen, die gut innerhalb der erforderlichen Grenzen für eine kontinuierliche Herstellung liegen. Jedoch kann die Liquidustemperatur zu hoch sein und somit die Liquidusviskosität zu niedrig, um für ein Downdraw-Verfahren, wie beispielsweise das Fusiondraw-Verfahren, kompatibel zu sein. Jedoch kann die Zugabe von mindestens einem von  $B_2O_3$  oder  $CaO$  die Liquidustemperatur dieser  $MgO$ -reichen Zusammensetzungen drastisch verringern. Tatsächlich kann eine gewisse Menge an  $B_2O_3$ ,  $CaO$  oder von beidem notwendig sein, um eine Liquidusviskosität zu erhalten, die für das Fusiondraw-Verfahren geeignet ist, insbesondere bei Gläsern mit hohen Natrium-, geringen  $K_2O$ - und hohen  $Al_2O_3$ -Konzentrationen. Von  $SrO$  wird erwartet, dass es genau denselben Einfluss auf die Liquidustemperatur von Gläsern mit hohem  $MgO$ -Gehalt hat, wie  $CaO$ .

**[0111]** Barium ist ebenfalls ein Erdalkalimetall und Zusätze von kleinen Mengen von Bariumoxid ( $BaO$ ) oder ein Ersatz von  $BaO$  durch andere Erdalkalimetalle kann geringere Liquidustemperaturen erzeugen, indem die erdalkalireichen kristallinen Phasen destabilisiert werden. Jedoch ist Barium ein Gefahrstoff bzw. toxisches Material. Daher kann Bariumoxid zu den hier beschriebenen Gläsern in einem Gehalt von mindestens 2 Gew.-% ohne nachteiligen Einfluss oder sogar mit einer mäßigen Verbesserung der Liquidusviskosität zugegeben werden, aber der  $BaO$ -Gehalt wird im Allgemeinen gering gehalten, um den Einfluss auf die Umwelt durch das Glas zu minimieren. Somit kann das Glas in einer Ausführungsform im Wesentlichen frei von Barium sein.

**[0112]** Zusätzlich zu den oben beschriebenen Elementen können andere Elemente und Verbindungen zugegeben werden, um Defekte im Glas zu eliminieren oder zu reduzieren.

**[0113]** Das Verfahren zur Herstellung der Gläser ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht begrenzt. Die hier beschriebenen Gläser können beispielsweise in Verfahren, wie Floaten, Draw Up, Down Draw, Slotdraw-Verfahren und Overflow-Fusion oder durch Walzen hergestellt werden. In all diesen Verfahren ist es zweckmäßig, dass das Glas eine hohe Resistenz gegen Kristallisation aufweist und keinen zu hohen Anteil an reduktionsempfindlichen Anteilen enthält. Gläser, die mit den genannten Verfahren verarbeitet werden, müssen lange Zeit bei hoher Temperatur gehalten werden, wodurch es leicht zu Kristallisation kommen kann. Die hier beschriebenen bleihaltigen Gläser werden in Blöcke oder andere Formen gegossen bzw. gegossen und gewalzt und schnell abgekühlt, damit keine Kristallisation auftritt.

**[0114]** Das Glassubstrat kann weiterhin eine texturierte oder gemusterte Oberfläche aufweisen, die vor dem Aufbringen der zumindest einen Funktionsschicht erzeugt wurde. Die Texturierung kann durch saures und/oder alkalisches Ätzen erhalten werden, um z. B. eine Rauigkeit vorzugsweise im Bereich von 50 nm bis  $5\ \mu m$  (5000 nm) zu erzeugen. Die Rauigkeit kann mit aus dem Stand der Technik bekannten Techniken gemessen werden. Alternativ kann die Texturierung lithographisch oder unter Verwendung von in sonstiger Weise aufgebrachten Strukturen erhalten werden.

**[0115]** Beispielsweise können unter Verwendung eines Ätz-Tauchverfahrens, die Oberflächenbeschaffenheit, Rautiefe oder die Glanzwerte der Oberfläche eines Glases für unterschiedliche Anwendungsbereiche gezielt eingestellt werden.

#### Aktivieren der Funktionsbeschichtung auf der Glasoberfläche

**[0116]** Nach dem chemischen Vorspannen, aber vor dem Aufbringen der amphiphoben Beschichtung, erfolgt das Aktivieren der auf dem Glassubstrat vorliegenden zumindest einen Funktionsschicht.



**[0117]** Durch das chemische Vorspannen werden beispielsweise Natrium- und/oder Lithiumionen aus dem Glassubstrat gegen Kaliumionen ausgetauscht. Dieser Austausch verleiht dem Glas eine Druckspannung, die oben bereits erläutert wurde. Hierbei findet der Ionenaustausch nicht nur im Glassubstrat, sondern auch in der darüberliegenden Funktionsschicht statt. Es wird angenommen, dass nach dem chemischen Vorspannen eine Anreicherung von ausgetauschten Alkalimetallion, in der Regel Kaliumionen, in oberflächennahen Bereichen sowohl im Glassubstrat als auch in der Funktionsschicht erfolgt.

**[0118]** Durch das chemische Vorspannen wird die Langzeitstabilität einer amphiphoben Beschichtung regelmäßig verschlechtert. Erfindungsgemäß wird dieser Nachteil nun ausgeräumt. Erfindungsgemäß wird die Oberfläche der mindestens einen Funktionsschicht nach dem chemischen Vorspannen aktiviert, so dass die Oberfläche der Funktionsschicht mit einer aufzutragenden amphiphoben Beschichtung in eine Wechselwirkung tritt.

**[0119]** Ohne von einer Theorie gebunden sein zu wollen, wird angenommen, dass durch die Anreicherung von Alkaliionen in der Oberfläche der obersten Funktionsschicht die Anzahl an aktiven Bindungsstellen, wie beispielsweise Si-OH in einer Si-haltigen Funktionsschicht, reduziert und dadurch die kovalente Bindung an die amphiphobe Beschichtung gehemmt wird, so dass die amphiphobe Beschichtung schlechter haftet und geringere Langzeitstabilität aufweist. Zusätzlich ist die Oberfläche der obersten Funktionsschicht in der Regel durch anorganische und organische Kontamination belastet, welche der gewünschten Wechselwirkung entgegenwirken kann.

**[0120]** Im Gegensatz zum bekannten Stand der Technik wird in der vorliegenden Erfindung daher eine Aktivierung der Oberfläche der auf dem Glassubstrat vorliegenden äußersten oder obersten Funktionsschicht durchgeführt, bevor die amphiphobe Beschichtung aufgebracht wird. Hierdurch werden freie Bindungsstellen auf der Oberfläche der obersten Schicht erhalten. Die erzeugten freien Bindungsstellen, wie beispielsweise aktive Si-OH, sorgen dafür, dass die hierauf aufgebrachte amphiphobe Beschichtung deutlich besser anhaftet. Dadurch gelingt es, die Langzeithaltbarkeit einer hierauf aufzubringenden amphiphoben Beschichtung deutlich zu erhöhen.

**[0121]** Die Aktivierung der Oberfläche kann erfindungsgemäß auch dazu führen, dass diese „rauer“ wird. Durch die erhöhte Rauigkeit, kann dann die Verankerung der amphiphoben Beschichtung verbessert werden.

**[0122]** Die Aktivierung der Oberfläche der Funktionsschicht (bei Vorliegen nur einer Funktionsschicht), insbesondere der Oberfläche der äußersten oder obersten Funktionsschicht (bei Vorliegen mehrerer Funktionsschichten), kann unter Verwendung einer der nachfolgenden Varianten durchgeführt werden:

- (1) Behandeln der Oberfläche mit Alkali-haltiger wässriger Lösung, bevorzugt mit  $\text{pH} > 9$ , und anschließend Waschen mit Wasser, bevorzugt deionisiertem oder demineralisiertem Wasser;
- (2) Behandeln der Oberfläche mit saurer wässriger Lösung, bevorzugt mit  $\text{pH} < 6$  und anschließend Waschen mit Wasser, bevorzugt deionisiertem oder demineralisiertem Wasser;
- (3) Behandeln der Oberfläche mit Alkali-haltiger wässriger Lösung, bevorzugt mit  $\text{pH} > 9$ , dann Behandeln der Oberfläche mit saurer wässriger Lösung, bevorzugt mit  $\text{pH} < 6$  und anschließend Waschen der Oberfläche mit Wasser, bevorzugt deionisiertem oder demineralisiertem Wasser;
- (4) Waschen der Oberfläche mit einer wässrigen Waschlösung, enthaltend ein oder mehrere Tenside, dann Spülen mit Wasser, bevorzugt mit deionisiertem oder demineralisiertem Wasser;
- (5) Waschen der Oberfläche mit Wasser, bevorzugt deionisiertem oder demineralisiertem Wasser;
- (6) Variante (1), Variante (2), Variante (3) oder Variante (4) jeweils kombiniert mit einer Ultraschallreinigung;
- (7) Behandeln der Oberfläche mit Sauerstoff-Plasma; und
- (8) Variante (1), Variante (2), Variante (3), Variante (4), Variante (5) oder Variante (6) jeweils kombiniert mit dem Behandeln mit Sauerstoff-Plasma.

**[0123]** Die ausgewählte Variante hängt von der Glaszusammensetzung sowie der Zusammensetzung und dem Aufbau der Beschichtung ab. Ein Fachmann aus dem Stand der Technik ist ohne weiteres dazu in der Lage, die geeignete Variante auszuwählen und diese anhand einiger weniger orientierender Versuche zu optimieren.

**[0124]** Das erfindungsgemäße Verfahren basiert daher auf einer chemischen Behandlung, ggf. kombiniert mit mechanischer Behandlung und physikalischer Reinigung. Die chemische Behandlung kann mit saurer und/oder alkalischer wässriger Lösung, einer Tensid(e) haltigen Waschlösung und/oder mit Wasser durchgeführt werden. Besonders bevorzugt werden mehrere chemische Behandlungen nacheinander durchgeführt (z. B.

Variante (3)) und ggf. mit einer mechanischen Behandlung, wie einer Ultraschallreinigung, kombiniert (Variante (6)).

**[0125]** Die Art der Behandlung der Oberfläche der zumindest einen Funktionsschicht ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht besonders beschränkt. Beispielsweise kann die Behandlungslösung durch Auftragen, Aufgießen, Aufsprühen, Tauchen oder in anderer Weise auf die Oberfläche der Funktionsschicht aufgebracht werden. Die Behandlung wird für eine definierte Zeitdauer, bevorzugt bis zu mehrere Minuten, bei einer Temperatur im Bereich von Raumtemperatur (20°C) bis unterhalb des Siedepunkts des Lösungsmittels, bevorzugt im Bereich von 20 bis 95°C, noch bevorzugter im Bereich von 20 bis 80°C, insbesondere bevorzugt im Bereich von 20 bis 60°C durchgeführt.

**[0126]** Die verwendeten alkalischen Lösungen sind nicht besonders beschränkt. Bevorzugt werden NaOH, KOH, Natriumsilikat, Kaliumsilikat, Natriumphosphat, Kaliumphosphat,  $\text{NH}_4\text{OH}$  oder Mischungen dieser verwendet.

**[0127]** Weiterhin können beliebige säurehaltige wässrige Flüssigkeiten zum Einsatz kommen. Beispielsweise können anorganische oder organische Säuren in wässriger Lösung eingesetzt werden. – Beispielhaft und ohne Beschränkung seien genannt Schwefelsäure, Salzsäure, Perchlorsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Trifluoressigsäure, Perfluoressigsäure, Oxalsäure oder Zitronensäure sowie Mischungen dieser.

**[0128]** Die Behandlung wird je nach Konzentration der Lauge oder Säure, die beispielsweise im Bereich von 0,01 bis 1 molar liegt, für einige Minuten bei einer Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis zu einer Temperatur unterhalb des Siedepunkts von Wasser durchgeführt. Beispielsweise wird die Aktivierung unter Verwendung einer 0,3 bis 0,5 molar Schwefelsäurelösung für eine Dauer im Bereich von 5 bis 15 Minuten bei Raumtemperatur (20°C) durchgeführt.

**[0129]** Als wässrige Waschlösung, enthaltend ein oder mehrere Tenside, kommen jegliche dem Fachmann bekannte Verbindungen in Frage, welche die beschichtete Glassubstrat nicht nachteilig beeinflussen. Verwendbar sind nichtionische, kationische, anionische oder amphotere Tenside oder Mischungen dieser, die aus dem Stand der Technik bekannt sind. Die Waschlösung kann gegebenenfalls auch einen bekannten Neutralreiniger enthalten.

**[0130]** Die chemische Behandlung kann ggf. mit Ultraschall unterstützt werden (Variante (6)).

**[0131]** Anschließend erfolgt eine Spülung mit Wasser, vorzugsweise mit deionisiertem oder demineralisiertem Wasser.

**[0132]** Die Aktivierung erfolgt daher im Wesentlichen in Form einer alkalischen, sauren und/oder wässrigen Behandlung der Oberfläche der äußersten oder obersten Schicht, die auf das chemisch vorgespannte Glassubstrat aufgebracht wurde. Die Aktivierung vor Aufbringung einer amphiphoben Beschichtung erhöht daher die Haftung der aufzubringenden Beschichtung und verbessert zudem die Langzeitstabilität der amphiphoben Beschichtung.

**[0133]** Nach der Aktivierungsbehandlung kann optional ein Trocknen, insbesondere bei den Varianten (1), (2), (3), (4) und (6) durchgeführt werden. Dies kann durch Trocknen an Luft, in Sauerstoff-Atmosphäre, unter Verwendung von erwärmter Luft, unter Verwendung eines Heizstrahlers oder unter (verstärkter) Zufuhr von Luft erfolgen.

**[0134]** Die Aktivierungsbehandlung wird unmittelbar vor dem Aufbringen der amphiphoben Beschichtung, bevorzugt ohne Durchführung eines Zwischenschritts, durchgeführt.

**[0135]** Die Aktivierung wird vorzugsweise derart durchgeführt, dass die Ionen, die zuvor durch Ionenaustausch in die Funktionsschicht gelangt sind, wieder aus der Oberfläche der Funktionsschicht entfernt werden. Hierbei wird die Aktivierung vorzugsweise derart durchgeführt, dass die Festigkeit, Stoß- und Bruchfestigkeit, die optischen und mechanischen Eigenschaften und auch die chemische Beständigkeit der Funktionsschicht bzw. Funktionsschichten, nicht negativ beeinflusst werden.

**[0136]** Bei der erfindungsgemäßen chemischen Behandlung der Oberfläche der Funktionsschicht kommt es zur chemischen Auflösung der Verunreinigungen. Die chemische Behandlung bewirkt zusätzlich einen Ionenaustausch, insbesondere zwischen  $\text{H}_3\text{O}^+$  und Alkaliionen. Es bilden sich dabei poröse, alkaliarme Gelschicht-

ten und hydratisierte Schichten, wobei die Anzahl an aktiven Gruppen, wie beispielsweise Si-OH-Gruppen in einer Si-haltigen Funktionsschicht, die gute Haftung einer amphiphoben Beschichtung auf der Funktionsschicht ermöglichen.

**[0137]** Die Tiefe, bis zu der die ausgetauschten Alkalimetallionen, insbesondere Kaliumionen bzw. Natriumionen abgereichert werden, ist variabel und kann bis zum oder sogar in das Glassubstrat hinein reichen. Es kann eine Tiefe bis zu 10 nm von der Oberfläche der Funktionsschicht, insbesondere der obersten oder äußersten Funktionsschicht, oder bis zu 50 nm, oder bis zu 100 nm erreicht werden, so dass die Abreicherung bis zur Grenzfläche Glassubstrat/Funktionsschicht(en) oder sogar bis in das Glassubstrat hinein reichen kann.

**[0138]** Die Auswahl der entsprechenden Chemikalien, deren Konzentration, verwendete Menge und die Verfahrensparameter für die Aktivierung hängt, wie bereits ausgeführt, in hohem Maße von der Zusammensetzung der Schicht ab. Während beispielsweise Schichten mit hohem SiO<sub>2</sub>-Gehalt, wie z. B. > 75 Mol%, in der Regel sehr resistent gegenüber verschiedenen Reagentien sind, können Schichten mit niedrigen SiO<sub>2</sub>-Gehalt nach einer zu aggressiven chemischen Behandlung Veränderungen in den Eigenschaften (optischen, mechanischen etc...) zeigen.

**[0139]** Zusätzlich kann es bei der Aktivierung zur reaktiven An- bzw. Auflösung der Oberfläche der Funktionsschicht kommen, besonders bei Lösungen mit pH > 9. Durch die Auflösung werden ebenfalls aktive Gruppen, wie Si-OH-Gruppen im Falle von Si-haltigen Funktionsschichten, erzeugt. Eine derartige Veränderung der Eigenschaften durch die Aktivierungsbehandlung, insbesondere ein An- bzw. Auflösen der Oberfläche der Funktionsschicht, ist nicht erwünscht.

**[0140]** Bei der Aktivierung der Oberfläche der Funktionsschicht ist es daher wichtig, die Reagenzien so auszuwählen, dass die mechanische Belastbarkeit des chemisch vorgespannten Glases, insbesondere die Festigkeit, Stoß- und Bruchfestigkeit, die optischen und mechanischen Eigenschaften als auch die chemische Beständigkeit der Funktionsschicht und der Funktionsschicht zusammen mit dem Glassubstrat nicht negativ beeinflusst werden. Dies kann der Fachmann anhand seines Wissens ohne weiteres bewältigen.

**[0141]** Die vorstehend beschriebenen Behandlungsvarianten führen zu einer derartigen Aktivierung der Oberfläche der dem Ionenaustausch unterzogenen Funktionsschicht, dass die anschließend aufgebraachte amphiphobe Beschichtung besser und in homogenerer Weise auf dem Glas haftet. Die Aktivierung der Glasoberfläche und der hierauf vorliegenden Funktionsschicht(en) drückt sich in den hydrophilen Eigenschaften aus. Diese hydrophilen Eigenschaften lassen sich feststellen, indem beobachtet wird, ob zerstäubtes Wasser sich gut und auf homogene Weise auf der Oberfläche verteilt. Eine weitere Möglichkeit ist z. B. durch Messung der Oberflächenspannung, beispielsweise unter Verwendung von Eichflüssigkeiten vom Typ Plasmacreat®. Die Aktivierungsbehandlung gemäß der vorliegenden Erfindung führt zu einer aktivierten und hydrophilen Oberfläche, die in der Regel eine etwas herabgesetzte Oberflächenspannung aufweist, die beispielsweise 44 mN/m in jedem Punkt oder mehr aufweist.

**[0142]** Nach dem chemischen Vorspannen kann die anschließende Aktivierung der Oberfläche der Funktionsbeschichtung beispielsweise so durchgeführt werden, dass die Alkaliionen aus der gesamten Funktionsschicht abgereichert werden, aber vorzugsweise nur bis zu einer Tiefe zur Grenzfläche zwischen Funktionsbeschichtung und Glassubstrat, noch mehr bevorzugt bis zu 100 nm von der Oberfläche der äußersten Schicht, insbesondere bevorzugt bis zu 50 nm, ganz besonders bevorzugt bis zu 10 nm. Ganz besonders bevorzugt werden durch die Aktivierung jedoch nur oberflächennahe Alkaliionen, wie Kaliumionen, Lithiumionen, Natriumionen und dergleichen entfernt, so dass die Vorteile des chemischen Vorspannens und die Eigenschaften des beschichteten Glassubstrats erhalten bleiben.

**[0143]** Erfindungsgemäß kann eine oder beide Seiten des Glassubstrats jeweils mit ein oder mehreren Funktionsschichten versehen sein. Es können dann beide oder nur eine Seite des beschichteten und chemisch vorgespannten Glassubstrats aktiviert und dann jeweils eine amphiphobe Beschichtung, aufgebaut aus ein oder mehreren Schichten, aufgebracht werden. Es kann erfindungsgemäß jedoch zweckmäßig sein, wenn nur eine Seite des ionenausgetauschten mit Funktionsschicht beschichteten Glassubstrats aktiviert wird und die andere Seite mit einer Schutzschicht abgedeckt wird, derart, dass die Alkaliionen, insbesondere Kaliumionen, nur auf einer Seite entfernt werden. Nur auf der aktivierten Seite wird dann im Anschluß die amphiphobe Beschichtung aufgebracht.

## amphiphobe Beschichtung

**[0144]** Nach dem Aktivieren des beschichteten Glassubstrats wird eine amphiphobe Beschichtung aufgebracht, die erfindungsgemäß auch als „Antifingerprint-Beschichtung“ bezeichnet wird. Eine derartige amphiphobe Beschichtung ist nicht besonders beschränkt, und es kann jede aus dem Stand der Technik bekannte Beschichtung mit entsprechender Antifingerprint-Funktionalität aufgebracht werden.

**[0145]** Eine amphiphobe Beschichtung ist hierbei eine Beschichtung, welche zur Unterdrückung, Vermeidung und/oder Verringerung des Entstehens von Fingerabdrücken bei Berührung durch einen Nutzer dient. Fingerabdrücke enthalten vor allem Salze, Aminosäuren und Fette, Substanzen wie Talk, Schweiß, Rückstände abgestorbener Hautzellen, Kosmetika und Lotionen und unter Umständen Schmutz in Form von Flüssigkeit oder Partikeln verschiedenster Art. Eine solche amphiphobe Beschichtung muss daher gegen Wasser-, Salz- und Fett-Ablagerungen beständig sein, die beispielsweise aus Rückständen von Fingerabdrücken beim Gebrauch durch Nutzer auftreten. Vorzugsweise weist die Beschichtung schmutzabweisende Eigenschaften auf und ist leicht zu reinigen.

**[0146]** Unter amphiphoben Schichten sollen Easy-to-clean-Beschichtungen, Antifingerprint-Beschichtungen und Antihaft-Beschichtungen gleichermaßen fallen. Bei Anti-Haft-Beschichtungen wirken die Schichten sehr glatt, so dass ein mechanischer Oberflächenschutz erreicht wird. Üblicherweise weisen diese Schichten gleichzeitig mehrere Eigenschaften aus dem Bereich Easy-to-Clean, Antihaft, Antifingerprint oder glättende Oberfläche auf. Jedes der nachfolgenden Produkte ist dabei in einem Bereich besser geeignet, so dass durch Wahl der richtigen Art optimierte Eigenschaften erzielt werden können.

**[0147]** Bevorzugt ist die amphiphobe Beschichtung beispielsweise eine Oberflächenschicht auf Fluorbasis, insbesondere enthaltend eine fluororganische Verbindung, oder eine Schicht, umfassend ein Silan, das Alkyl- und/oder Fluoralkylgruppen enthält, wie z. B. 3,3,3-Trifluorpropyltrimethoxysilan oder Pentyltrioethoxysilan, die hydrophobe und oleophobe, d. h. amphiphobe, Eigenschaften verleiht, derart dass die Benetzung der Oberfläche durch Wasser und Öle minimiert wird. Die Benetzungseigenschaft einer Oberfläche mit einer amphiphoben Beschichtung muss daher derart sein, dass sich die Oberfläche sowohl als hydrophob ausweist, d. h. der Kontaktwinkel zwischen Oberfläche und Wasser ist größer  $90^\circ$  als auch als oleophob ausweist, d. h. der Kontaktwinkel zwischen Oberfläche und Öl ist größer  $50^\circ$ .

**[0148]** Die amphiphobe Beschichtung kann beispielsweise eine Oberflächenschicht auf Fluorbasis sein, die auf Verbindungen mit Kohlenwasserstoffgruppen beruht, wobei die C-H-Bindungen teilweise oder bevorzugt im Wesentlichen sämtlich durch C-F-Bindungen ersetzt wurden. Derartige Verbindungen sind vorzugsweise Perfluorkohlenwasserstoffe, die beispielsweise die Formel  $(R_F)_n SiX_{4-n}$  aufweisen, wobei  $R_F$  einen  $C_1$ - bis  $C_{22}$ -Alkylperfluorkohlenwasserstoff oder -Alkylperfluorpolyether, bevorzugt  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkylperfluorkohlenwasserstoff oder -Alkylperfluorpolyether darstellt,  $n$  ist eine ganze Zahl von 1 bis 3,  $X$  ist eine hydrolysierbare Gruppe, wie Halogen oder eine Alkoxygruppe -OR, in der R beispielsweise einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoff mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt. In diesem Fall kann die hydrolysierbare Gruppe  $X$  beispielsweise mit einer endständigen OH-Gruppe der Beschichtung des Glassubstrats reagieren und so an diese durch Ausbildung einer kovalenten Bindung binden. Perfluorkohlenwasserstoffe werden vorteilhafterweise verwendet, um aufgrund der geringen Polarität der endständigen Fluoroberflächenbindungen die Oberflächenenergie der Oberfläche zu reduzieren.

**[0149]** Die amphiphobe Beschichtung kann sich beispielsweise auch aus einer Monoschicht einer molekularen Kette mit Fluorendgruppen, einer Fluorpolymerbeschichtung oder von Siliciumoxid-Rußpartikeln ableiten, die zuvor mit Fluorendgruppen versehen oder mit diesen behandelt wurden.

**[0150]** Amphiphobe Beschichtungen sind beispielsweise in der DE 19848591, EP 0 844 265, US 2010/0279068, US 2010/0285272, US 2009/0197048 und der WO 2012/163947 A1 beschrieben, deren Offenbarung hier durch Bezugnahme in die vorliegende Erfindung aufgenommen wird. Bekannte amphiphobe Beschichtungen sind beispielsweise Produkte auf Basis von Perfluorpolyether unter der Bezeichnung „Fluorolink® PFPE“, wie „Fluorolink® S10“, der Fa. Solvay Solexis oder auch „Optool™ DSX“ oder „Optool™ AES4-E“ der Fa. Daikin Industries LTD, „Hymocer® EKG 6000N“ von der Firma ETC Products GmbH oder Fluorsilane unter der Bezeichnung „FSD“, wie „FSD 2500“ oder „FSD 4500“ von Cytonix LLC oder Easy Clean Coating „ECC“-Produkte, wie „ECC 3000“ oder „ECC 4000“, von der Fa. 3M Deutschland GmbH. Hierbei handelt es sich um flüssig aufgetragene Schichten. Antifingerprint-Beschichtungen, beispielsweise als Nanoschichtsysteme, welche mittels physikalischer Gasphasenabscheidung aufgetragen werden, werden beispielsweise von der Fa. Cotec GmbH unter der Bezeichnung „DURALON Ultra Tec“ angeboten.

**[0151]** Die Beschichtung kann auf die Oberfläche durch Tauchen, Dampfbeschichten, Aufsprühen, Aufbringen mit einer Rolle bzw. einer Walze oder einer Rakel oder anderen geeigneten Verfahren aufgebracht werden. Tauchen oder Aufsprühen sind bevorzugt. Nachdem die Beschichtung aufgebracht wurde, wird diese vorzugsweise bei einer geeigneten Temperatur für eine geeignete Zeitspanne gehärtet.

**[0152]** In unerwarteter Weise hat es sich nun gezeigt, dass die Langzeithaltbarkeit der amphiphoben Beschichtung in Form einer Antifingerprint-Beschichtung durch die Aktivierung der Oberfläche der äußersten Funktionsschicht deutlich erhöht werden kann. Dabei ist es von besonderer Bedeutung, dass der Aktivierungsschritt erst nach dem Beschichten und chemischen Vorspannen des Glassubstrats durchgeführt wird, so dass der Aktivierungseffekt in Form einer Abreicherung von ausgetauschten Ionen die aufgebrauchte Beschichtung derart hinsichtlich ihrer Eigenschaften beeinflusst, dass offensichtlich ein erhöhtes Haftungsvermögen für die hierauf aufgebrauchte Antifingerprint-Beschichtung erhalten wird.

**[0153]** Weiterhin ist es vorteilhaft, wenn die Funktionsbeschichtung, die sich auf dem Glassubstrat befindet, derart ausgewählt wird, dass diese  $\text{SiO}_2$  aufweist oder hieraus besteht. Eine derartige Funktionsbeschichtung ist beispielsweise eine antireflektive Beschichtung aus ein oder mehreren Schichten, wobei die Einzelschicht oder oberste Schicht eines Schichtaufbaus  $\text{SiO}_2$  aufweist oder hieraus besteht. Die Funktionsbeschichtung kann beispielsweise auch eine Haftvermittlerschicht oder Deckschicht oder dergleichen sein, die  $\text{SiO}_2$  aufweist oder hieraus besteht. Derartige Schichten verfügen über eine erhöhte Anzahl an Si-haltigen Endgruppen, die zur Bindung an die amphiphobe Beschichtung zur Verfügung stehen und daher zu einer verbesserten Haftung der Beschichtung beitragen. Durch die Aktivierung entsteht eine Wechselwirkung zwischen der äußersten oder obersten Funktionsschicht und der amphiphoben Beschichtung. Wahrscheinlich entstehen hierdurch sogar kovalente Bindungen, und somit eine bessere Haftung, wodurch sich die Langzeitstabilität verbessert.

**[0154]** Versuche an einem beschichteten Glassubstrat, auf das eine amphiphobe Beschichtung aufgebracht wurde, zeigen, dass die Aktivierung vor der Beschichtung mit einem amphiphoben Material zusätzlich die Wischleistung der Oberfläche verbessert, was auf die erhöhte Haftung der amphiphoben Beschichtung auf der Oberfläche des Glassubstrats zurückgeführt wird. Auch wurde festgestellt, dass eine Aktivierung der Funktionsschicht vor dem Aufbringen der amphiphoben Beschichtung die Adhäsion der amphiphoben Beschichtung am beschichteten Glassubstrat deutlich erhöht und sowohl die Benetzbarkeit als auch die Langzeitstabilität der Oberfläche verbessert.

#### Kombination von antireflektiver und amphiphober Beschichtung

**[0155]** Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die auf dem Glassubstrat aufgebrauchte Funktionsschicht, bevorzugt in Form einer anorganischen Funktionsbeschichtung, als antireflektive Beschichtung in ein- oder mehrlagiger Form ausgewählt, wobei die äußerste oder oberste Schicht durch die erfindungsgemäße Aktivierung in Wechselwirkung mit der amphiphoben Beschichtung tritt.

**[0156]** Die antireflektive Beschichtung dient dazu, die optische Interferenz aufgrund von Reflektion und somit den Glanz zu eliminieren und ermöglicht eine ungestörte Wahrnehmung durch den Verwender.

**[0157]** Durch Aufbringen einer amphiphoben Beschichtung ist die resultierende Oberfläche unpolar und mögliche Bindungen zu Fremdpartikeln und Ölen, beispielsweise resultierend aus Fingerabdrücken, werden auf ein Mindestmaß herabgesetzt. Die resultierende behandelte Oberfläche weist eine sehr geringe Oberflächenenergie und einen geringen Reibungskoeffizienten auf.

**[0158]** Insbesondere hat eine Kombination aus antireflektiver und amphiphober Beschichtung den zusätzlichen Vorteil, dass die antireflektive Beschichtung die Eliminierung von Glanz bedeutet, so dass ein auf der Oberfläche vorhandener Fingerabdruck, der als einzige Quelle einer optischen Interferenz wirkt, einfach weggeschwächt werden kann.

**[0159]** Durch die erfindungsgemäße Aktivierung zumindestens der äußersten oder obersten Schicht der antireflektiven (AR)-Beschichtung wird eine deutlich verbesserte Langzeithaltbarkeit der amphiphoben Beschichtung erhalten. Für die amphiphobe Beschichtung gibt es an der Beschichtung auf dem Glassubstrat eine Vielzahl von chemischen Anknüpfungsmöglichkeiten, damit die amphiphobe Beschichtung auf der Oberfläche haftet. Durch Aktivierung des beschichteten Glassubstrats werden die durch den Ionenaustausch vorhandenen Ionen teilweise entfernt, wodurch sich die Anzahl von aktiven Oberflächenstellen zur Anknüpfung deutlich erhöhen.

**[0160]** Die Entfernung von Fingerabdrücken wird in der Regel durch nasses oder trockenes Wischen der Oberfläche mit einem Tuch durchgeführt. Auf der amphiphoben Oberfläche können dabei mühelos Fingerabdrücke entfernt werden, während Schmutz und die Anzahl und Häufigkeit der Reinigungsvorgänge, die wiederum zu unmittelbaren oder späteren Fehlern und Beschädigungen der Oberfläche führen können, reduziert werden.

**[0161]** Ein Reinigungstuch wird häufig wiederverwendet und enthält Schmutz und Partikel, die auf der Oberfläche kratzen können. Jedoch ist die Kratzbeständigkeit des beschichteten Glassubstrats der vorliegenden Erfindung ebenfalls verbessert. Die erhöhte Härte des chemisch vorgespannten beschichteten Glases als auch dessen große Druckspannungsschicht (DoL) bewirkt, dass Beschädigungen durch wiederholtes Wischen verhindert werden.

**[0162]** Die amphiphobe Beschichtung verleiht dem antirefektiv-beschichteten chemisch vorgespannten Glassubstrat weiterhin Abriebsbeständigkeit. Durch das Vorliegen der Druckspannungsschicht weist das beschichtete Glassubstrat eine verbesserte Kratz- und Bruchfestigkeit sowie Beschädigungsresistenz auf. Ferner zeigt das beschichtete Glassubstrat Antifingerprint- und schmutzabweisende Charakteristika, welche die Überführung von Ölen vom Finger auf die Oberfläche durch Fingerabdrücke minimieren und ein einfaches Entfernen der Öle/Fingerabdrücke durch Wischen mit einem Tuch ermöglichen.

**[0163]** Ein derartiges beschichtetes, chemisch vorgespanntes amphiphobes Glassubstrat, das aufgrund der Aktivierung des beschichteten Glassubstrats über eine besonders gute Langzeitbeständigkeit der hierauf vorgesehen amphiphoben Beschichtung verfügt, findet vielseitig Verwendung, beispielsweise für Mobiltelefone, Navigationsgeräte, Tablets, Laptops, resistive Touchpanels, Fernseher, Uhren, Spiegel, Fenster, Flugzeugfenster, Möbel und Haushaltsgeräte-Anwendungen und dergleichen. Die geschilderte Kombination von Eigenschaften ist insbesondere auch für Handgeräte mit zu haltenden Displayvorrichtungen vorteilhaft, wobei das beschichtete Glassubstrat eine hohe Druckspannung aufweist, amphiphob und antirefektiv beschichtet ist.

#### Beschreibung der Zeichnungen

**[0164]** Die Erfindung wird nachfolgend anhand der beigefügten Zeichnungen näher erläutert, welche die Erfindung nicht beschränken sollen. Im Einzelnen zeigt:

**[0165]** Fig. 1 eine schematische Darstellung eines beschichteten Glassubstrats gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;

**[0166]** Fig. 2 ein Diagramm, welches die Bruchfestigkeit mittels Doppelringprüfung entsprechend DIN EN 1288-5 (unter Ausschluss von Randeinflüssen) für ein nicht chemisch vorgespanntes Kalknatron-Silikatglas K1, ein chemisch vorgespanntes Kalknatron-Silikatglas K2 mit einer antirefektiven Beschichtung und ein chemisch vorgespanntes Kalknatron-Silikatglas K3 mit einer antirefektiven Beschichtung und einer amphiphoben Beschichtung gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darstellt und

**[0167]** Fig. 3 ein Diagramm, in dem die Reflexion eines nicht erfindungsgemäß hergestellten Kalknatron-Silikatglases mit der Reflexion eines erfindungsgemäß hergestellten Kalknatron-Silikatglases verglichen wird.

**[0168]** Fig. 1 veranschaulicht eine schematische Darstellung eines beschichteten Glassubstrats gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

**[0169]** Ein Glassubstrat **10**, das auch eine Struktur aufweisen kann, wird gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren in einem 1. Schritt mit zumindest einer Funktionsschicht **20** beschichtet. Dies kann im Rahmen der Erfindung eine beliebige Funktionsschicht sein, die eine Schicht oder mehrere Schichten darstellen kann. Im gezeigten Beispielfall handelt es sich um eine antirefektive Beschichtung, die aus 3 Schichten aufgebaut ist, einem mittelbrechenden, hochbrechenden und niedrigbrechenden Schichtsystem. Selbstverständlich kann auch eine andere Funktionsschicht in ein oder mehreren Schichten vorliegen.

**[0170]** Das Glassubstrat **10** kann auch auf beiden Seiten beschichtet sein (nicht gezeigt).

**[0171]** Im 2. Schritt wird das beschichtete Glassubstrat **10** zusammen mit der Funktionsbeschichtung **20** chemisch vorgespannt. Dies kann in üblicher Weise erfolgen. Beispielsweise wird das mit dem antirefektiven Schichtsystem **20** beschichtete Glassubstrat **10**, das beispielsweise eine Dicke von 1,1 mm aufweist, durch Eintauchen in ein Ionenaustauschbad unter Verwendung von Kaliumionen als den austauschenden Ionen für Na- und/oder Li-Ionen einem Ionenaustausch unterzogen, wobei das Eintauchen für eine ausreichende Dauer

und bei einer entsprechenden Temperatur erfolgt und die Kaliumionen die vorhandenen Na- und/oder Li-Ionen ersetzen. Abhängig von der Glaszusammensetzung und der Art der Beschichtung werden die entsprechenden Parameter festgelegt. Für Aluminosilikat- und Boroaluminosilikatgläser werden beispielsweise Eindringtiefen von  $\text{DoL} \geq 20 \mu\text{m}$  und für Kalknatron-Silikatgläser Eindringtiefen  $\text{DoL} \geq 5 \mu\text{m}$  erhalten. Der Ionenaustausch erfolgt auf der beschichteten Seite des Glassubstrats **10** durch das antireflektive Schichtsystem **20** hindurch.

**[0172]** Nachfolgend wird im 3. Schritt ein Aktivierungsverfahren durchgeführt, mit dem die oberste Schicht oder äußerste Oberfläche der Funktionsschicht **20** behandelt wird. Hierzu wird auf die oberste oder äußerste Schicht der beispielhaft gezeigten antireflektiven Beschichtung **20** beispielsweise eine NaOH-haltige wässrige Lösung aufgesprüht und anschließend mit deionisiertem Wasser gewaschen. Die Behandlungsdauer und -temperatur sind nicht besonders beschränkt, solange die behandelnde Schicht nicht angegriffen wird. Beispielhafte Behandlungsdauern sind einige Minuten, wie beispielsweise 0,1 Minuten bis 30 Minuten. Beispielhafte Behandlungstemperaturen sind von Raumtemperatur bis zur Siedetemperatur von Wasser, beispielsweise  $20^\circ\text{C}$  bis  $95^\circ\text{C}$ . Die Behandlungstemperatur wird aus dem angegebenen Bereich ausgewählt und dann für die Behandlungsdauer beibehalten. Andere Aktivierungsvarianten, wie oben beschrieben, sind ebenfalls möglich.

**[0173]** Auf die antireflektive Beschichtung **20** wird anschließend im 4. Schritt eine amphiphobe Beschichtung **30** aufgebracht. Diese kann beispielsweise eine oder mehrere Schichten auf Fluorbasis oder ein oder mehrere Silan-haltige Schichten sein. Andere aus dem Stand der Technik bekannte amphiphobe Schichten sind möglich. Die amphiphobe Schicht weist typischerweise eine Dicke im Bereich von 1 bis 10 nm, bevorzugt 1 bis 4 nm, insbesondere bevorzugt 1 bis 2 nm auf. Durch die amphiphobe Beschichtung **30** zeigt der Glasartikel ein minimiertes Anhaften von Fingerabdrücken bei müheloser Entfernbarkeit. Die amphiphobe Oberfläche ist unpolar und trägt dazu bei, dass Fingerabdrücke und Verunreinigungen oder Schmutz nur schwer anhaften können, so dass eine Übertragung von Ölen und Verschmutzungen von den Fingern auf die Glasoberfläche minimiert wird. Die amphiphobe Oberfläche des Produkts verbessert weiterhin die Entfernbarkeit von Fingerabdrücken, während Verschmutzungen minimiert und die Zahl der Reinigungsvorgänge herabgesetzt werden. Eine Reduktion der Zahl und Häufigkeit der Reinigungsvorgänge, verringert auch die Möglichkeit durch die Reinigung eine Beschädigung der Glasoberfläche hervorzurufen.

**[0174]** Durch die Aktivierung tritt die Oberfläche der antireflektiven Beschichtung **20** mit der amphiphoben Beschichtung **30** in Wechselwirkung, so dass die amphiphobe Beschichtung über eine höhere Langzeitstabilität verfügt, so dass die vorteilhaften Eigenschaften der amphiphoben Beschichtung, wie die Antifingerprint-Eigenschaft, über eine deutlich längere Zeitspanne als ohne Aktivierungsverfahren erhalten bleibt.

**[0175]** Damit zeigt die auf das beschichtete Glassubstrat aufgebrachte amphiphobe Beschichtung aufgrund der Kombination von chemischem Vorspannen und anschließendem Aktivieren des beschichteten Glassubstrats eine deutlich höhere Langzeitstabilität als ohne Aktivieren von Glassubstrat und Beschichtung erhalten werden würde. Auch die Eigenschaften der amphiphoben Beschichtung werden, wie bereits erläutert, vorteilhaft beeinflusst.

**[0176]** Es wurde festgestellt, dass selbst wenn der Gehalt an Alkaliionen im Glassubstrat und der obersten Funktionsschicht hoch ist, die amphiphobe Beschichtung dennoch langzeitstabil ist. Wahrscheinlich ist die Anzahl an aktiven Bindungsstellen, wie beispielsweise an aktiven Si-OH-Gruppen, bereits durch eine der beschriebenen Aktivierungsvarianten hoch genug, um mit der amphiphoben Beschichtung in Wechselwirkung zu treten. Daher kann man schließen, dass bei der Aktivierung der Oberfläche der obersten oder äußersten Funktionsschicht, schon eine sehr geringe Abreicherung an Alkaliionen ausreichend ist, um die Oberfläche der Funktionsschicht in ausreichender Weise zu aktivieren.

**[0177]** Fig. 2 zeigt ein Diagramm, in welchem die Bruchfestigkeitswerte in MPa für ein nicht chemisch vorgespanntes Kalknatron-Silikatglas K1, ein chemisch vorgespanntes Kalknatron-Silikatglas K2 mit einer antireflektiven Beschichtung und ein chemisch vorgespanntes Kalknatron-Silikatglas K3 mit einer antireflektiven Beschichtung und einer amphiphoben Beschichtung gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung angegeben sind. Die angegebenen Bruchfestigkeitswerte wurden über eine Doppelring-Prüfung entsprechend DIN EN 1288-5 (unter Ausschluss von Randeinflüssen) und Berechnung nach der DIN EN 12337-2 bestimmt. Der Berechnung liegt eine Weibullverteilung zu Grunde. Die Probengrößen waren jeweils  $100 \times 100 \times 4 \text{ mm}^2$ . Die Gläser K1, K2 und K3 haben dieselbe Zusammensetzung.

**[0178]** Bei den erfindungsgemäßen vorgespannten beschichteten Gläsern wird durch das chemische Vorspannen eine Festigkeitssteigerung im Vergleich mit einem nicht vorgespannten Glas mit der gleichen Zusammensetzung um mindestens Faktor 2 erhalten. Die vorteilhaften Eigenschaften des erfindungsgemäßen Glas-

substrats K3, die durch das chemische Vorspannen erreicht werden, werden durch das erfindungsgemäße Verfahren daher nicht nachteilig beeinflusst.

**[0179]** Fig. 3 zeigt ein Diagramm, in dem das Reflexionsverhalten eines nicht erfindungsgemäß hergestellten Kalknatron-Silikatglases mit einem erfindungsgemäß hergestellten Kalknatron-Silikatglas verglichen wird. Die Reflexion ist in % gegen die Wellenlänge in nm aufgetragen.

**[0180]** Es wurden zwei Kalknatron-Silikatgläser mit gleicher Zusammensetzung verwendet, eines wurde mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt, das andere nicht. Die gestrichelte Linie zeigt die Reflexion eines chemisch vorgespannten Kalknatron-Silikatglas, das eine antireflektive (AR-)Beschichtung aufweist und ist nicht erfindungsgemäß. Die durchgezogene Linie zeigt die Reflexion eines chemisch vorgespannten Kalknatron-Silikatglas, das nach dem chemischen Vorspannen einer Oberflächenaktivierung unterzogen und anschließend mit einer amphiphoben Beschichtung versehen wurde (erfindungsgemäß).

**[0181]** Fig. 3 bestätigt daher, dass durch das erfindungsgemäße Verfahren die optischen Eigenschaften des hergestellten Glassubstrats nur sehr geringfügig verändert werden.

Neutralsalz-Sprühversuch (NSS-Test) zur Beurteilung der Eigenschaften der „amphiphoben“ Beschichtung

**[0182]** Um zu belegen, dass die erfindungsgemäß hergestellten Substrate bessere Eigenschaften, insbesondere Langzeiteigenschaften aufweisen, wenn die Oberfläche vor der Beschichtung mit der amphiphoben Beschichtung aktiviert ist, wurden die Substrate Tests unterzogen. Um ein Maß für die Langzeithaltbarkeit zu bekommen, wurde eine Kontaktwinkelmessung nach lang andauerndem NSS-Test (Neutralsalz-Sprühversuch nach DIN EN 1096-2:2001-05) durchgeführt.

**[0183]** Für die hier dargestellten Messergebnisse wurde als Messflüssigkeit deionisiertes Wasser benutzt. Die Fehlertoleranz der Messergebnisse beträgt  $\pm 3^\circ$ .

**[0184]** Als besonders herausfordernder Test hat sich der Neutralsalz-Sprühtest erwiesen, bei dem die beschichteten Glasproben 21 Tage bei konstanter Temperatur einer neutralen Salzwasser-Atmosphäre ausgesetzt werden. Der Salzwassersprühnebel bewirkt die Beanspruchung der Beschichtung. Die Glasproben stehen in einem Probenhalter, so dass die Proben einen Winkel von  $15 \pm 5^\circ$  mit der Vertikalen bilden. Die neutrale Salzlösung wurde hergestellt, indem reines NaCl in deionisiertem Wasser gelöst wird, so dass eine Konzentration von  $(50 \pm 5)$  g/l bei  $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$  erreicht wurde. Die Salzlösung wurde über eine geeignete Düse zerstäubt, um einen Salzsprühnebel zu erzeugen. Die Betriebstemperatur in der Prüfkammer musste  $35 \pm 2^\circ\text{C}$  betragen.

**[0185]** Vor dem Test sowie nach 504 h Testzeit wurde jeweils der Kontaktwinkel zu Wasser gemessen, um die Beständigkeit der hydrophoben Eigenschaft zu charakterisieren.

**[0186]** Als amphiphobe Beschichtung wurde im vorliegenden Fall Optool™ AES4-E von der Fa. Daikin Industries LTD verwendet, ein Perfluorether mit endständigem Silanrest.

**[0187]** Als Funktionsschicht wurde eine AR-Beschichtung, hergestellt mit einem Sol-Gel Verfahren verwendet. Die Gläser wurden getaucht und bei  $500^\circ\text{C}$  eingebrannt.

**[0188]** Hierzu wurde zunächst die Glasscheibe mit einer dreilagigen Sol-Gel-Beschichtung in Form eines mittelbrechenden, hochbrechenden und niedrigbrechenden Schichtsystems mit den oben beschriebenen Eigenschaften versehen, dann in einer Kalium-haltigen Salzschnmelze vorgespannt und anschließend die Oberfläche aktiviert und unmittelbar im Anschluss mit einer amphiphoben Beschichtung versehen.

**[0189]** Die Schichten wurden im Einzelnen wie folgt hergestellt:

Herstellung der Stammlösung  $\text{SiO}_2$ :

**[0190]** 103 ml Tetraethoxysilan wurden mit 218 ml Ethanol vorgelegt. Anschließend wurde die Lösung mit 65 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt und mit Essigsäure hydrolysiert. Anschließend wurde die Lösung mit 608 ml Ethanol versetzt und mit Salzsäure gestoppt. Diese Stammlösung konnte direkt als Beschichtungslösung verwendet werden.



Herstellung der Stammlösung TiO<sub>2</sub> (amorph):

**[0191]** 109 g eines amorphen TiO<sub>2</sub>-Vorstufenpulvers wurden zu 802 g Ethanol und 89 g 1,5-Petandiol gegeben. Für die Synthese des TiO<sub>2</sub>-Vorstufenpulvers wurde 1 mol Titanetraethylat mit 1 mol Acetylaceton umgesetzt und anschließend mit 5 mol H<sub>2</sub>O hydrolysiert. Wahlweise konnte zu dem Hydrolysewasser noch p-Toluolsulfonsäure hinzugegeben werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Pulver für fünf Stunden bei 125°C getrocknet. Das amorphe Vorstufenpulver hatte einen Titanoxidgehalt von etwa 58 Gew.-%.

## 1. Lösung – Mittelbrechende Schicht

**[0192]** Die Beschichtungslösung C umfasste eine Mischung aus Stammlösung SiO<sub>2</sub> und Stammlösung TiO<sub>2</sub> (amorph) im Verhältnis der Gew.-% der Oxide von 75:25.

## 2. Lösung – Hochbrechende Schicht

Stammlösung TiO<sub>2</sub>

## 3. Lösung – Niedrigbrechende Schicht

**[0193]** In 125 ml Ethanol wurden unter Rühren 60,5 ml Kieselsäuretetraethylester, 30 ml destilliertes Wasser und 11,5 g 1 N Salpetersäure zugegeben. Nach der Zugabe von Wasser und Salpetersäure wurde die Lösung 10 min gerührt, wobei die Temperatur 40°C nicht übersteigen durfte. Gegebenenfalls musste die Lösung gekühlt werden. Anschließend wurde die Lösung mit 675 ml Ethanol verdünnt. Zu dieser Lösung wurden nach 24 h 10,9 g Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> × 9H<sub>2</sub>O, gelöst in 95 ml Ethanol und 5 ml Acetylaceton, gegeben.

**[0194]** Für die erste Sol-Gel-Schicht, die direkt auf das gereinigte Glas-Substrat aufgebracht wurde, wurde die Beschichtungslösung 1 aufgebracht. Die aufgebrachte Sol-Gel-Schicht wurde bei 125°C für 15 Minuten getrocknet und eingebrannt. Anschließend wurde eine Sol-Gel-Schicht aus Beschichtungslösung 2 aufgebracht und getrocknet. Abschließend wurde eine Sol-Gel-Schicht aus Beschichtungslösung 3 aufgebracht und wiederum getrocknet.

**[0195]** Nach der Trocknung der letzten aufgebrachten Schicht wurde das so erhaltene Schichtpaket bei 470°C für 15 Minuten eingebrannt.

**[0196]** In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die Ergebnisse zusammengefasst:

Tabelle 1

Glas	Aktivierung	Oberflächenspannung [mN/m]	Kontaktwinkel-Messung in [°]	
			Vor dem NSS-Test	nach 504 h NeutralsalzSprühtest (NSS)
1. Kalknatron-Silikatglas vorgespannt	-	38	115	70
2. Alumosilikatglas vorgespannt	-	40	117	68
3. Kalknatron-silikatglas mit Funktionsschichten vorgespannt	-	42	115	95
4. Alumosilikatglas mit Funktionsschichten vorgespannt	-	40	114	96

5. Kalknatron-Silikatglas mit Funktionsschichten nicht vorgespannt	Wässrige Kaliumphosphat-Lösung pH 10,5; 2 min @ 50°C wässrige Zitronensäure-Lösung pH 2,5; 2 min@ 40°C Deionisiertes Wasser 0,5 min@ 20°C	58	116	115
6. Alumosilikatglas mit Funktionsschichten nicht vorgespannt	Wässrige Kaliumphosphat-Lösung pH 10,5; 2 min @ 50°C wässrige Zitronensäure-Lösung pH 2,5; 2 min@ 40°C Deionisiertes Wasser 0,5 min@ 20°C	58	118	116
7. Kalknatron-Silikatglas mit Funktionsschichten vorgespannt	Wässrige Kaliumphosphat-Lösung pH 10,5; 2 min @ 50°C wässrige Zitronensäure-Lösung pH 2,5; 2 min@ 40°C Deionisiertes Wasser 0,5 min@ 20°C	58	115	115
8. Alumosilikatglas mit Funktionsschichten vorgespannt	Wässrige Kaliumphosphat-Lösung pH 10,5; 2 min @ 50°C wässrige Zitronensäure-Lösung pH 2,5; 2 min@ 40°C Deionisiertes Wasser 0,5 min@ 20°C	56	117	116
9. Kalknatron-Silikatglas mit Funktionsschichten vorgespannt	deionisiertes Wasser 30 min @ 60°C	58	115	110
10. Alumosilikatglas mit Funktionsschichten vorgespannt	deionisiertes Wasser 30 min @ 60°C	58	115	113
11. Kalknatron-Silikatglas mit Funktionsschichten vorgespannt	Ultraschallreinigung: 30–40 kHz wässrige Natriumhydroxid-Lösung pH 10,8; 10 min @ 60°C Deionisiertes Wasser 2 min@ 20°C	60	116	113

12. Alumosilikatglas mit Funktionsschichten vorgespannt	Ultraschallreinigung: 30–40 kHz wässrige Natriumhydroxid-Lösung pH 10,8; 10 min @ 60°C Deionisiertes Wasser 2 min @ 20°C	60	117	116
---	---	----	-----	-----

**[0197]** In der Tabelle 1 sind:

- Die Gläser Nr. 1 und 2 sind ohne Funktionsschichten, wurden nicht aktiviert, aber sind vorgespannt.
- Die Gläser Nr. 3 und 4 sind mit Funktionsschichten, wurden nicht aktiviert, aber sind vorgespannt.
- Die Gläser Nr. 5 und 6 sind mit Funktionsschichten, wurden aktiviert, aber sind nicht vorgespannt.
- Die Gläser mit der Nr. 7 bis 12 sind mit Funktionsschichten, wurden aktiviert und sind vorgespannt (erfindungsgemäß hergestellte Glassubstrate).

**[0198]** In den Beispielen werden die antireflektive Beschichtung und die auf dieser aufgebrauchte Antifingerprint-Beschichtung vereinfacht als „Funktionsschichten“ bezeichnet.

**[0199]** Die obige Tabelle 1 zeigt, dass die erfindungsgemäß hergestellten Glassubstrate (Nr. 7 bis 12) praktisch keine Änderung beim Kontaktwinkel nach 504 h Testzeit aufweisen, wohingegen die nicht erfindungsgemäß hergestellten Glassubstrate (Nr. 1 bis 4) deutliche Änderungen beim Kontaktwinkel haben. Die nicht erfindungsgemäß hergestellten Glassubstrate Nr. 5 und 6 sind nicht chemisch vorgespannt und sind daher nicht in gewünschtem Maße kratzfest und bruchstabil. Der Kontaktwinkel dient hier als Maß dafür, ob nach einem Belastungstest in Form des Neutralsalz-Sprühtests die Eigenschaften beibehalten werden können oder nicht. Der NSS-Test ist anerkanntermaßen einer der kritischsten Tests für derartige Belastungen. Dieser spiegelt die Belastungen wider, die beispielsweise durch Berührung mit Fingerabdrücken entstehen. Der Salzgehalt des Fingerschweißes ist ein typischer Einfluss für das Schichtversagen. Die Langzeitbeständigkeit ist eine der maßgebenden Eigenschaften hierfür.

**[0200]** Das erfindungsgemäße Aktivierungsverfahren vermittelt den Glassubstraten, wie anhand des im Rahmen der Messgenauigkeit gleichbleibenden Kontaktwinkels gezeigt, eine deutliche Verbesserung ihrer Langzeitbeständigkeit, die bei Glassubstraten aus dem Stand der Technik nicht erhalten wird.

**[0201]** Bei den obigen Glassubstraten wurden weiterhin die Werte für die Druckspannung (CS) und die Eindringtiefe (DoL) mit dem Messgerät FSM6000 anhand der optischen Eigenschaften der Scheiben bestimmt. Die CS- und DoL-Werte wurden für 5 Proben gemessen und der Mittelwert genommen. In der nachfolgenden Tabelle 2 sind die Werte angegeben und es ist ebenfalls der Vergleich hinsichtlich des visuellen Reflexionsgrads pvA angegeben.

Tabelle 2

Glas Nr.	CS [MPa] Vor Akt.	CS [MPa] Nach Akt.	DoL [ $\mu$ m] Vor Akt.	DoL [ $\mu$ m] Nach Akt.	R [%] Vor Akt.	R [%] nach Akt.
7	432 (+/-4)	438 (+/-6)	12,2 (+/-0,9)	12,1 (+/-0,7)	0,73	0,72
8	755 (+/-8)	754 (+/-6)	35 (+/-2,1)	35 (+/-1,1)	0,76	0,75
9	444 (+/-6)	443 (+/-8)	11,9 (+/-0,5)	12,0 (+/-0,6)	0,69	0,65
10	751 (+/-6)	749 (+/-8)	33 (+/-1,1)	33 (+/-0,7)	0,81	0,80
11	439 (+/-3)	441 (+/-4)	12,2 (+/-0,9)	12,1 (+/-0,7)	0,71	0,72
12	750 (+/-2)	753 (+/-6)	36 (+/-1,7)	36 (+/-1,1)	0,79	0,78

**[0202]** Die Werte in der Tabelle 2 zeigen, dass die chemische Vorspannung, charakterisiert anhand der Druckspannung (CS) und der Eindringtiefe (DoL) durch den Aktivierungsschritt nicht nachteilig beeinflusst wird; die vorteilhaften Eigenschaften des Glassubstrats durch das chemische Vorspannen bleiben erhalten. Zusätzlich zeigen die Werte des Reflexionsgrads vor und nach der Aktivierung, dass auch die vorteilhaften optischen Eigenschaften durch das Aktivieren nicht nachteilig beeinflusst werden.

**[0203]** Die vorliegende Erfindung stellt daher ein beschichtetes Glassubstrat zur Verfügung, das sich durch eine einzigartige Kombination von Eigenschaften auszeichnet.

## ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

### Zitierte Patentliteratur

- DE 19848591 A1 [0007]
- EP 0844265 A1 [0008]
- US 2010/0279068 A1 [0009]
- US 2010/0285272 A1 [0010]
- US 2009/0197048 A1 [0011]
- DE 102007009786 A1 [0015]
- DE 102007009785 A1 [0015]
- WO 2012/163946 [0016]
- WO 2012/163947 [0016]
- EP 1909971 B1 [0063]
- WO 2011/120656 [0074]
- DE 19848591 [0150]
- EP 0844265 [0150]
- US 2010/0279068 [0150]
- US 2010/0285272 [0150]
- US 2009/0197048 [0150]
- WO 2012/163947 A1 [0150]

### Zitierte Nicht-Patentliteratur

- DIN EN 1288-5 [0166]
- DIN EN 1288-5 [0177]
- DIN EN 12337-2 [0177]
- DIN EN 1096-2:2001-05 [0182]

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines beschichteten, chemisch vorgespannten Glassubstrats mit Antifingerprint-Eigenschaften, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:

- Aufbringen zumindest einer Funktionsschicht auf ein Glassubstrat,
- chemisches Vorspannen des beschichteten Glassubstrats durch Ionenaustausch, wobei vorhandene kleinere Alkalimetallionen durch größere Alkalimetallionen ausgetauscht und im Glassubstrat und der zumindest einen Funktionsschicht angereichert werden,
- Aktivieren der Oberfläche der zumindest einen Funktionsschicht, wobei bei mehr als einer Funktionsschicht die Oberfläche der äußersten oder obersten Schicht aktiviert wird und das Aktivieren der Oberfläche der zumindest einen Funktionsschicht unter Verwendung einer der nachfolgenden Varianten durchgeführt wird:
  - (1) Behandeln der Oberfläche mit Alkali-haltiger wässriger Lösung, bevorzugt mit  $\text{pH} > 9$ , und anschließend Waschen mit Wasser, bevorzugt deionisiertem oder demineralisiertem Wasser;
  - (2) Behandeln der Oberfläche mit saurer wässriger Lösung, bevorzugt mit  $\text{pH} < 6$  und anschließend Waschen mit Wasser, bevorzugt deionisiertem oder demineralisiertem Wasser;
  - (3) Behandeln der Oberfläche mit Alkali-haltiger wässriger Lösung, bevorzugt mit  $\text{pH} > 9$ , dann Behandeln der Oberfläche mit saurer wässriger Lösung, bevorzugt mit  $\text{pH} < 6$  und anschließend Waschen mit Wasser, bevorzugt deionisiertem oder demineralisiertem Wasser;
  - (4) Waschen der Oberfläche mit einer wässrigen Waschlösung, enthaltend ein oder mehrere Tenside, dann Spülen mit Wasser, bevorzugt mit deionisiertem oder demineralisiertem Wasser;
  - (5) Waschen der Oberfläche mit Wasser, bevorzugt deionisiertem oder demineralisiertem Wasser;
  - (6) Variante (1), Variante (2), Variante (3) oder Variante (4) jeweils kombiniert mit einer Ultraschallreinigung;
  - (7) Behandeln der Oberfläche mit Sauerstoff-Plasma; und
  - (8) Variante (1), Variante (2), Variante (3), Variante (4), Variante (5) oder Variante (6) jeweils kombiniert mit dem Behandeln mit Sauerstoff-Plasma;
- und
- Aufbringen einer amphiphoben Beschichtung auf die zumindest eine Funktionsschicht des Glassubstrats, wobei die Funktionsschicht durch die Aktivierung mit der amphiphoben Beschichtung in Wechselwirkung tritt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Funktionsschicht eine anorganische Funktionsschicht ausgewählt wird, besonders bevorzugt ausgewählt aus optisch wirksamen Schichten, wie antireflektiven, Antiglare- oder Antiblend-Schichten, Antikratz-Schichten, leitfähigen Schichten, Deckschichten, Haftvermittlerschichten, Schutzschichten, abriebfesten Schichten, photokatalytischen Schichten, antimikrobiellen Schichten, dekorativen Schichten, wie farbigen Schichten, und elektrochromen Schichten.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass

- die alkalihaltige wässrige Lösung  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ , Natriumsilikat, Kaliumsilikat, Natriumphosphat, Kaliumphosphat,  $\text{NH}_4\text{OH}$  oder Mischungen dieser enthält und
- die saure wässrige Lösung anorganische oder organische Säuren enthält, bevorzugt ausgewählt aus Schwefelsäure, Salzsäure, Perchlorsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Trifluoressigsäure, Perfluoressigsäure, Oxalsäure oder Zitronensäure sowie Mischungen dieser.

4. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das chemische Vorspannen des beschichteten Glassubstrats durch Ionenaustausch durch Eintauchen in eine Kalium-, Rubidium- und/oder Cäsium-haltige Lösung, Paste, Dispersion oder Schmelze, durch Dampfabscheidung oder Temperatur-aktivierte Diffusion durchgeführt wird.

5. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass das chemische Vorspannen durch Eintauchen in eine Kalium-, Rubidium- und/oder Cäsium-haltige Schmelze durchgeführt wird, die antimikrobiell wirkende Ionen, bevorzugt Ag-Ionen enthält, zur zusätzlichen Erzielung einer anti-mikrobiellen Wirkung.

6. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Behandeln der Oberfläche der zumindest einen Funktionsschicht durch Auftragen, Aufgießen, Aufsprühen, Tauchen für eine definierte Zeitdauer, bevorzugt bis zu mehrere Minuten, bei einer Temperatur im Bereich von Raumtemperatur ( $20^\circ\text{C}$ ) bis unterhalb des Siedepunkts des Lösungsmittels, bevorzugt im Bereich von  $20$  bis  $95^\circ\text{C}$ , noch bevorzugter im Bereich von  $20$  bis  $80^\circ\text{C}$ , insbesondere bevorzugt im Bereich von  $20$  bis  $60^\circ\text{C}$  durchgeführt wird.

7. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 6,

**dadurch gekennzeichnet**, dass

die zumindest eine Funktionsschicht, insbesondere die äußerste oder oberste Funktionsschicht, derart ausgewählt wird, dass diese eine Si-Verbindung aufweist oder hieraus besteht, die bevorzugt ausgewählt wird aus

- Siliziumoxid, wobei bei mehreren Schichten zumindest die äußerste oder oberste Schicht Siliziumoxid aufweist oder hieraus besteht;

- $\text{SiO}_x$  mit  $x$  kleiner oder gleich 2,  $\text{SiOC}$ ,  $\text{SiON}$ ,  $\text{SiOCN}$  und  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , sowie Wasserstoff, der in jeglichen Mengen mit  $\text{SiO}_x$  mit  $x$  kleiner oder gleich 2,  $\text{SiOC}$ ,  $\text{SiON}$  und  $\text{SiOCN}$  kombiniert sein kann, oder

- einem Siliziummischoxid, das eine Mischung aus einem Siliziumoxid mit einem Oxid zumindest eines anderen Elementes, bevorzugt ein Oxid zumindest eines der Elemente Aluminium, Zinn, Magnesium, Phosphor, Cer, Zirkon, Titan, Caesium, Barium, Strontium, Niob, Zink, Bor und/oder Magnesiumfluorid darstellt, besonders bevorzugt zumindest ein Oxid des Elements Aluminium.

8. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die zumindest eine Funktionsschicht mit einer Schichtdicke von größer 1 nm, bevorzugt größer 10 nm, besonders bevorzugt größer 20 nm aufgebracht wird.

9. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 8,

**dadurch gekennzeichnet**, dass

als Funktionsschicht eine antireflektive Beschichtung ausgewählt wird, die eine oder mehrere Schichten aufweist, wobei

- eine Einzelschicht vorzugsweise ausgewählt wird aus einem Metalloxid, fluordotierten Metalloxid und/oder Metallfluorid, noch bevorzugter aus einer Siliziumoxid-haltigen Schicht, wie  $\text{SiO}_2$ , fluordotiertem  $\text{SiO}_2$ , Quarzglas, fluordotiertem Quarzglas, Magnesiumfluorid-Siliziumoxid oder -mischoxid und

- eine mehrere Schichten aufweisende antireflektive Beschichtung vorzugsweise Wechselschichten aus hoch- und niedrigbrechenden Schichten oder Wechselschichten aus mittel-, hoch- und niedrigbrechenden Schichten umfasst, wobei die Schichten Titanoxid, Nioboxid, Tantaloxid, Ceroxid, Hafniumoxid, Siliziumoxid, Magnesiumfluorid, Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Yttriumoxid, Gadoliniumoxid, Siliziumnitrid oder Mischungen dieser enthalten oder hieraus bestehen;

und bei der antireflektiven Beschichtung vorzugsweise eine Dicke von 50 nm bis 100  $\mu\text{m}$  eingestellt wird.

10. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass nach dem Aktivieren ein Trocknen durchgeführt wird, insbesondere bei den Varianten (1), (2), (3), (4) und (6), bevorzugt unter Verwendung von Luft, Sauerstoff, erwärmter Luft und/oder Zufuhr von Luft.

11. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 10,

**dadurch gekennzeichnet**, dass

als Substrat Glas, wie ein Lithium-Aluminium-Silikat-Glas, Kalknatron-Glas, Borosilikat-Glas, Alumosilikat-Glas, ein silikatisches Glas oder Bleiglas, eingesetzt wird,

bevorzugt ein Lithium-Aluminiumsilikatglas, welches die folgende Glaszusammensetzung aufweist oder hieraus besteht (in Gew.-%):

$\text{SiO}_2$	55–69
$\text{Al}_2\text{O}_3$	19–25
$\text{Li}_2\text{O}$	3–5
Summe $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0–30
Summe $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$	0–5
$\text{ZnO}$	0–4
$\text{TiO}_2$	0–5
$\text{ZrO}_2$	0–3
Summe $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$	2–6
$\text{P}_2\text{O}_5$	0–8
F	0–1
$\text{B}_2\text{O}_3$	0–2,

oder

ein Kalknatron-Silikatglas, welches die folgende Glaszusammensetzung aufweist oder hieraus besteht (in Gew.-%):

SiO <sub>2</sub>	40–80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–6
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–5
Summe Li <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	5–30
Summe MgO + CaO + SrO + BaO + ZnO	5–30
Summe LiO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub>	0–7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0–2,

oder

ein Borosilikatglas, welches die folgende Glaszusammensetzung aufweist oder hieraus besteht (in Gew.-%):

SiO <sub>2</sub>	60–85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1–10
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5–20
Summe Li <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	2–16
Summe MgO + CaO + SrO + BaO + ZnO	0–15
Summe TiO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub>	0–5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0–2,

oder

ein Alkali-Alumosilikatglas, welches die folgende Glaszusammensetzung aufweist oder hieraus besteht (in Gew.-%):

SiO <sub>2</sub>	40–75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10–30
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–20
Summe Li <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	4–30
Summe MgO + CaO + SrO + BaO + ZnO	0–15
Summe TiO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub>	0–15
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0–10,

oder

ein alkaliarmes Alumosilikatglas, welches die folgende Glaszusammensetzung aufweist oder hieraus besteht (in Gew.-%):

SiO <sub>2</sub>	50–75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7–25
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–20
Summe Li <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	1–4
Summe MgO + CaO + SrO + BaO + ZnO	5–25
Summe TiO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub>	0–10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0–5,

oder

ein silikatisches Glas, welches die folgende Glaszusammensetzung aufweist oder hieraus besteht (in Gew.-%):



SiO <sub>2</sub>	10–90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–40
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–80
Na <sub>2</sub> O	1–30
K <sub>2</sub> O	0–30
CoO	0–20
NiO	0–20
Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–20.
MnO	0–20
CaO	0–40
BaO	0–60
ZnO	0–40
ZrO <sub>2</sub>	0–10
MnO <sub>2</sub>	0–10
CeO	0–3
SnO <sub>2</sub>	0–2
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–2
TiO <sub>2</sub>	0–40
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0–70
MgO	0–40
SrO	0–60
Li <sub>2</sub> O	0–30
Li <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	1–30
SiO <sub>2</sub> + B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10–90
Nd <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0–20
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0–50
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–50
SO <sub>3</sub>	0–50
SnO	0–70,

wobei der Gehalt SiO<sub>2</sub> + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10–90 Gew.-% beträgt,  
oder

ein Bleiglas, welches die folgende Glaszusammensetzung aufweist oder hieraus besteht (in Gew.-%):

PbO	20–80
SiO <sub>2</sub>	20–60
K <sub>2</sub> O	0–10
Na <sub>2</sub> O	1–10
BaO	0–20
SrO	0–20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–10
CaO	0–10
F <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–1
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–1

ZnO	0–20
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–20
ZrO <sub>2</sub>	0–10,

jeweils ggf. mit Zusätzen von färbenden Oxiden, wie z. B. Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, NiO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CuO, CeO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Seltenerd-Oxiden in Gehalten von 0–5 Gew.-% bzw. für „Schwarzes Glas“ von 0–15 Gew.-%, sowie Läutermittel, wie As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, Cl, F, CeO<sub>2</sub>, in Gehalten von 0–2 Gew.-%,

oder

als Substrat Glaskeramik, wie keramisiertes Alumosilikatglas oder Lithium-Alumino-Silikatglas, eingesetzt wird, bevorzugt eine Glaskeramik oder ein keramisierbares Glas mit folgender Zusammensetzung des Ausgangsglases (in Gew.-%):

Li <sub>2</sub> O	3,2–5,0
Na <sub>2</sub> O	0–1,5
K <sub>2</sub> O	0–1,5
Summe Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	0,2–2,0
MgO	0,1–2,2
CaO	0–1,5
SrO	0–1,5
BaO	0–2,5
ZnO	0–1,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19–25
SiO <sub>2</sub>	55–69
TiO <sub>2</sub>	1,0–5,0
ZrO <sub>2</sub>	1,0–2,5
SnO <sub>2</sub>	0–1,0
Summe TiO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub> + SnO <sub>2</sub>	2,5–5,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0–3,0

oder

bevorzugt eine Glaskeramik oder ein keramisierbares Glas mit folgender Zusammensetzung des Ausgangsglases (in Gew.-%):

Li <sub>2</sub> O	3–5
Na <sub>2</sub> O	0–1,5
K <sub>2</sub> O	0–1,5
Summe Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	0,2–2
MgO	0,1–2,5
CaO	0–2
SrO	0–2
BaO	0–3
ZnO	0–1,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15–25
SiO <sub>2</sub>	50–75
TiO <sub>2</sub>	1–5
ZrO <sub>2</sub>	1–2,5

SnO <sub>2</sub>	0–1,0
Summe TiO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub> + SnO <sub>2</sub>	2,5–5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0–3,0

oder

bevorzugt eine Glaskeramik oder ein keramisierbares Glas mit folgender Zusammensetzung des Ausgangsglases (in Gew.-%):

Li <sub>2</sub> O	3–4,5
Na <sub>2</sub> O	0–1,5
K <sub>2</sub> O	0–1,5
Summe Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	0,2–2
MgO	0–2
CaO	0–1,5
SrO	0–1,5
BaO	0–2,5
ZnO	0–2,5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19–25
SiO <sub>2</sub>	55–69
TiO <sub>2</sub>	14–2,7
ZrO <sub>2</sub>	13–25
SnO <sub>2</sub>	0–0,4
Summe TiO <sub>2</sub> + SnO <sub>2</sub>	kleiner 2,7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0–3
Summe ZrO <sub>2</sub> + 0,87 (TiO <sub>2</sub> + SnO <sub>2</sub> )	3,6–4,3,

wobei die Glaskeramik vorzugsweise Hochquarz-Mischkristalle oder Keatit-Mischkristalle als vorherrschende Kristallphase enthält, die Kristallitgröße vorzugsweise kleiner 70 nm, besonders bevorzugt kleiner gleich 50 nm, ganz besonders bevorzugt kleiner gleich 10 nm ist, wobei die Komponenten der obigen Zusammensetzungen jeweils 100 Gew.-% ergeben.

12. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 11,

**dadurch gekennzeichnet**, dass

als amphiphobe Beschichtung

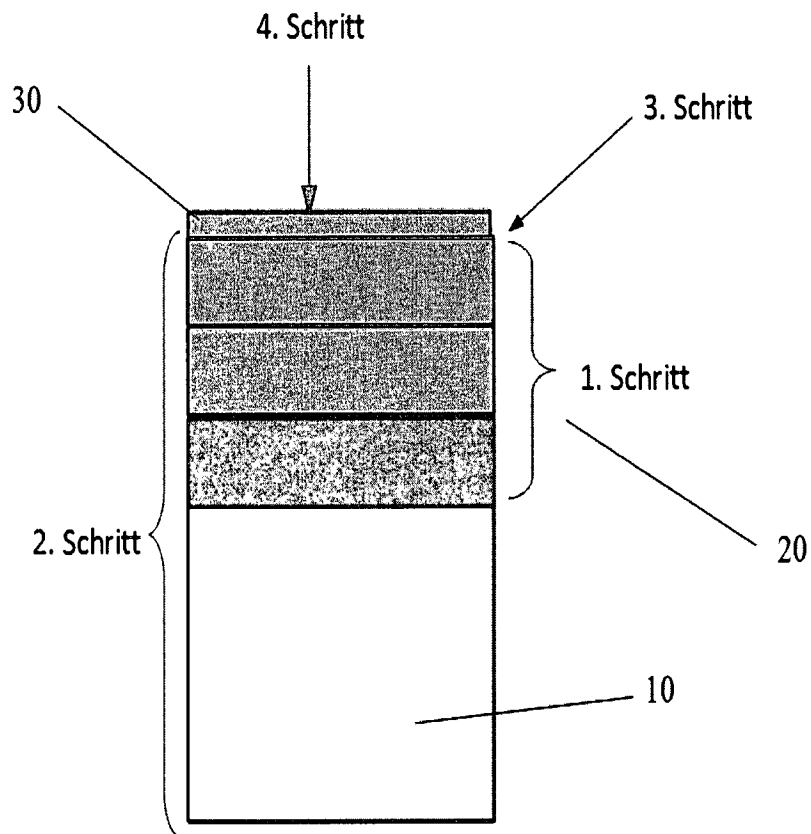
– eine oder mehrere Schichten auf Fluorbasis, insbesondere enthaltend eine fluororganische Verbindung, ausgewählt werden, vorzugsweise auf Basis von Perfluorkohlenwasserstoffen oder Perfluorpolyethern, und/oder  
 – eine oder mehrere Schichten, umfassend ein oder mehrere Silane, das/die Alkyl- und/oder Fluoralkylgruppen enthält/enthalten,  
 eingesetzt wird.

13. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass zusätzlich eine texturierte oder gemusterte Schicht vorgesehen wird, die sich zwischen der zumindest einen Funktionsschicht und dem Glassubstrat befindet, wobei die texturierte oder gemusterte Oberfläche eine Rauigkeit im Bereich von 5 nm bis 5 µm aufweist.

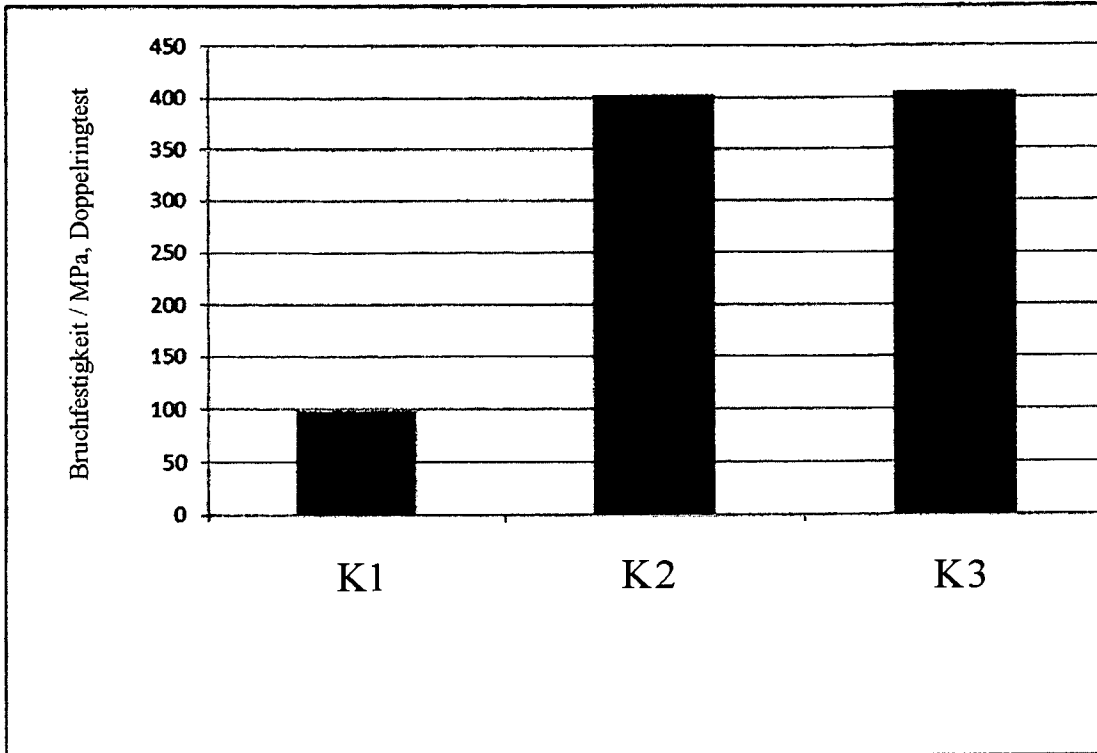
14. Beschichtetes, chemisch vorgespanntes Glassubstrat, hergestellt gemäß dem Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 13.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

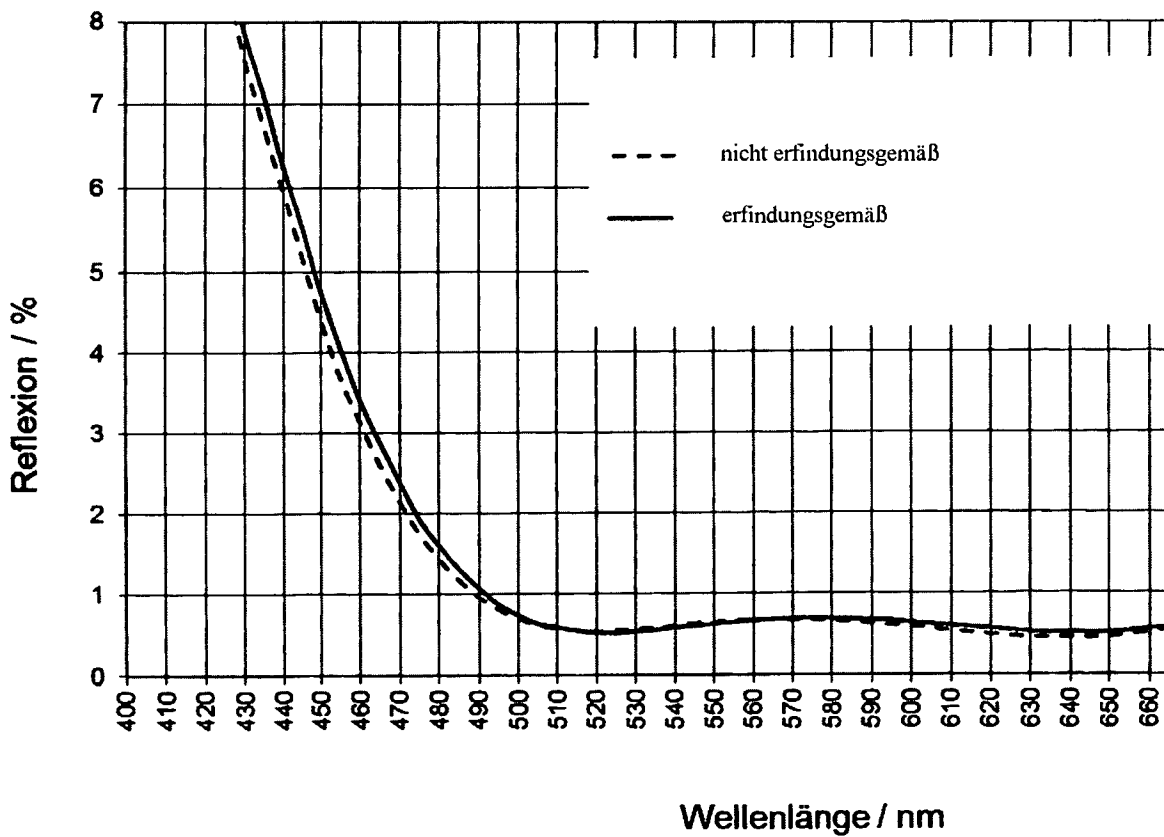
Anhängende Zeichnungen



**Figur 1**



**Figur 2**



**Figur 3**