



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 396 927 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 3039/86

(51) Int.Cl.⁵ : **C03C 17/245**

(22) Anmeldetag: 14.11.1986

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 5.1993

(45) Ausgabetag: 27.12.1993

(30) Priorität:

20.12.1985 GB 8531423 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

DE-OS3123693 DE-OS3103234 DE-OS3315332 DE-OS3417596

(73) Patentinhaber:

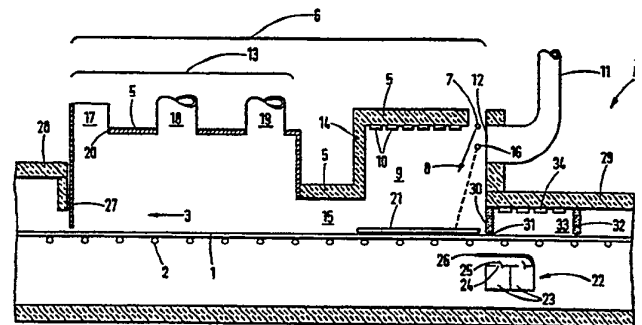
GLAVERBEL
B-1170 BRÜSSEL (BE).

(72) Erfinder:

THOMAS JEAN-FRANCOIS
OTTIGNIES (BE).
TERNEU ROBERT
THIMEON (BE).
CAUTER ALBERT VAN
CHARLEROI (BE).
LAETHEM ROBERT VAN
GERPINNES (BE).

(54) VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUM AUSBILDEN EINES ÜBERZUGES AUF EINEM GLASSUBSTRAT

(57) Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zum pyrolytischen Bilden oder Formen eines Metallverbindungsüberzuges auf einer Oberseite eines heißen Glassubstrats in Scheiben- oder Bandform mit Fördereinrichtungen zum Fördern eines Substrats in Bewegungsrichtung längs einer Bahn (1), einer Überzugstation mit einer Dachkonstruktion (5), die eine Überzugskammer (6) bildet, die nach unten gegen diese Bahn (1) offen ist, und mit Einrichtungen (7) zum Versprühen einer Überzugsvorläuferlösung in diese Kammer (6) nach unten gegen das Substrat. Dabei ist die Ausbildung so getroffen, daß die Sprüheinrichtungen (7) oberhalb der Substratbahn (1) in einer Höhe von wenigstens 75 cm angeordnet sind, daß die Dachkonstruktion (5) einen Kanalteil (13) der Überzugskammer (6) bildet, die von der Sprühzone (9) in Abströmrichtung verläuft und eine Gesamtlänge von wenigstens 2 Metern aufweist, und daß die Absaugeinrichtungen (17, 18, 19) am abströmseitigen Ende der Überzugskammer (6) angeordnet sind und das atmosphärische Material innerhalb dieses Kanals (13) längs der Substratbahn (1) zu einem abströmseitigen Ende des Kanals (13) in die Auslaß- oder Abgasleitung fördern.



AT 396 927 B

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zum pyrolytischen Bilden oder Formen eines Metallverbindungsüberzuges auf einer Oberseite eines heißen Glassubstrats in Scheiben- oder Bandform mit Fördereinrichtungen zum Fördern eines Substrates in Bewegungsrichtung längs einer Bahn, einer Überzugsstation mit einer Dachkonstruktion, die eine Überzugskammer bildet, die nach unten gegen diese Bahn offen ist und mit Einrichtungen zum Versprühen einer Überzugsvorläuferlösung in diese Kammer nach unten gegen das Substrat, wobei in der Überzugskammer Heizeinrichtungen zum Liefern von Wärme an die Sprühzone und Absaugeinrichtungen für atmosphärisches Material vorgesehen sind, wobei die Überzugsstation zwischen dem Austritt aus einer Bandformungsanlage und dem Eintritt in einen (Tunnel) Kühllofen angeordnet ist. Die Erfindung befaßt sich auch mit einem Verfahren zur pyrolytischen Bildung eines Metallverbindungsüberzuges auf einer Oberfläche eines heißen Glassubstrats in Scheiben- oder Bandform während deren Förderung in Abströmrichtung längs einer Bahn durch eine Überzugskammer, in welcher wenigstens ein Strom der Überzugsvorläuferlösung nach unten gegen das Substrat versprüht wird, eine Sprühzone durch Heizeinrichtungen erwärmt wird und atmosphärisches Material mittels Absaugeinrichtungen abgesaugt wird, wobei das Glassubstrat ein frisch geformtes Band heißen Glases ist und der Überzug gebildet wird, nachdem dieses Band eine Bandformungsanlage verläßt und bevor es in einen Kühllofen eintritt.

Solche Vorrichtungen und Verfahren sind brauchbar bei der Herstellung vom überzogenen Glas für die verschiedensten Zwecke; der Überzug wird so gewählt, daß er auf dem Glas eine besondere gewünschte Eigenschaft hervorruft. Besonders wichtige Beispiele von Überzügen, die auf Glas aufgebracht werden können, sind solche, die so ausgelegt sind, daß sie das spezifische Emissionsvermögen der überzogenen Fläche bezüglich Infrarotstrahlung vermindern, insbesondere von Infrarotstrahlung mit Wellenlängen über 3 μm , und solche, die das Gesamtenergietransmissionsvermögen bzw. eine solche spezifische Durchlässigkeit des überzogenen Glases in bezug auf Solarstrahlung reduzieren. Beispielsweise ist bekannt, Glas mit einem Überzug niedrigen Infrarotemissionsvermögens aus Zinndioxid zu Zwecken der Wärmehaltung vorzusehen; es ist auch bekannt, Glas mit einem Überzug zu versehen, der das Sonnenenergiedurchlaßvermögen reduziert und aus einem Metalloxid wie Titandioxid oder einem Gemisch von Metalloxiden wie $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CoO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ besteht, mit dem Hauptziel, den Solarwärmegewinn oder die Blendung zu reduzieren.

Man sieht, daß Überzüge, die auf Glas wegen Blendungszwecken aufgebracht werden, von hoher und gleichförmiger optischer Qualität sein müssen. Da die Überzüge gewöhnlich bis zu einer Dicke zwischen 30 nm und 1200 nm, abhängig von der Art des Überzugsmaterials und den gewünschten Eigenschaften aufgebracht werden, können Veränderungen in der Dicke eines Überzugs zu störenden Interferenzeffekten führen; so ist eine gleichförmige Dicke wichtig für gute optische Qualität. Es ist aber auch besonders wichtig, daß die Überzüge frei von Flecken und anderen lokalisierten Fehlern sind und daß sie von feiner und gleichförmiger Kristallstruktur sind.

Es ist keinesfalls leicht, pyrolytische Überzüge zu bilden, die durchgehend von guter optischer Qualität sind, insbesondere bei hohen Zersetzungsraten wie sie zum Bilden dicker Überzüge auf sich schnell bewegenden Glassubstraten gefordert sind, beispielsweise einem 750 nm dicken Überzug aus Zinnoxid auf einem frisch gebildeten Band aus Floatglas, das sich mit mehr als 8 m/min bewegt. Fehler in der Gleichförmigkeit der Dicke, der Zusammensetzung und/oder der Struktur treten höchstwahrscheinlich bei Überzugsanlagen in industriellem Maßstab auf; viel Forschung wurde aufgewandt, um eine Lösung für dieses Problem zu finden.

Solch eine Forschung hat die Möglichkeiten ausgetastet, Vorrichtungen zur Ausführung von zwei Techniken der Überzugsabscheidung auszuführen, nämlich die Abscheidung aus dem Überzugsvorläufermaterial in der Dampfphase und Abscheidung aus dem Überzugsvorläufermaterial in der flüssigen Phase.

In der Dampfphasenabscheidung hat die Forschung zu einer Technik geführt, bei der das Überzugsvorläufermaterial in der Dampfphase veranlaßt wird, in eine Überzugskammer einzutreten und als glatter, gut gesteuerter, nicht turbulenter und gleichförmiger Strom in Kontakt mit dem zu überziehenden Substrat einzutreten. Es hat sich zwar herausgestellt, daß solch eine Technik zur Bildung eines Überzugs zu einer feinen und gleichförmigen Struktur führen kann; es konnten aber keine zufriedenstellende Regelmäßigkeit der Dicke erreicht werden, um die üblichen kommerziellen Anforderungen, insbesondere für Verglasungen großer Abmessungen zu erreichen, wie sie in der modernen Architektur zunehmend gefordert werden. Es war einfach nicht möglich, Vorrichtungen zu bauen, die den geforderten Grad der Steuerung ermöglichten, der über das Einführen des Überzugsvorläufermaterials in die Überzugskammer ausgeübt wurde, so daß Strom gleichförmig und glatt in Kontakt mit dem Glas fließt, wenn im kommerziellen Maßstab gearbeitet wird, mit dem Ergebnis, daß nicht vorhersehbare Dickenveränderungen in den gebildeten Überzügen vorhanden sind und ein Anteil des überzogenen erzeugten Glases nicht von annehmbarer Qualität ist. Weiterhin ist es notwendig, ein ziemlich flüchtiges Überzugsvorläufermaterial zu verwenden; dies bedeutet eine unerwünschte Begrenzung hinsichtlich der Wahl der zur Verfügung stehenden Materialien. Auch bieten sich bekannte Dampfphasenüberzugsverfahren nicht ohne weiteres zur Bildung von Überzügen mit einer Dicke von mehr als etwa 400 nm an, insbesondere, wenn das Glas sich ziemlich schnell bewegt, wie dies durch eine andere Anlage, die im industriellen Produktionsprogramm verwendet wird, diktiert sein kann.

Um dickere Überzüge zu bilden, ist es üblich, eine flüssige Phase oder eine Sprühüberzugsvorrichtung zu

verwenden, um einen Strom von Tröpfchen einer Überzugsvorläuferlösung auf das Substrat zu versprühen. Solch eine Vorrichtung vereinfacht die Handhabung der großen Mengen an erforderlichem Vorläufermaterial, leidet aber an einer Anzahl von Nachteilen. Zunächst besteht die erste Gefahr, daß der Kontakt zwischen den üblicherweise ziemlich großen Mengen an versprühter Überzugslösung und dem heißen Glassubstrat zu steilen thermischen Gradienten innerhalb des Glases führt, mit dem Ergebnis, daß beim Kühlen anschließend an den Überzugsvorgang das Glas unter hohen Spannungen steht. Dies kann es sehr schwierig machen, das Glas in Scheiben oder kleinere Scheiben, wenn dies gefordert werden sollte, zu schneiden; es macht darüberhinaus das Glas leicht brüchig. Zweitens ist es sehr schwierig, einen Überzug hoher und gleichförmiger Qualität zu erreichen.

Bei der Nachsuche nach Qualitätsverbesserungen konzentrierte sich das Augenmerk bisher vorwiegend auf die Bedingungen an und in unmittelbarer Nähe der Zone, wo die Tröpfchen versprühten Materials auf das Glas auftreffen. Überzugsfehler werden unbedingt in diesem Bereich entweder wegen der Mitreißwirkung der Reaktionsprodukte von der gasförmigen Umgebung durch den versprühten Tröpfchenstrom oder wegen des Verspritzens der Tröpfchen beim Aufschlagen auf das Glas eintreten. Um diese Fehler zu vermeiden, wurden verschiedene Vorschläge gemacht, einschließlich der Erzeugung spülender Gasströme, um potentiell schädliches Material aus der Umgebung in der unmittelbaren Nachbarschaft der Auftreffzone fortzukehren. Bei einem bekannten Verfahren wird ein kontinuierliches Glasband durch eine Überzugskammer gefördert, wo es mit einer Überzugsvorläuferlösung aus einem quer hin- und hergehenden Sprühkopf besprüht wird. Der Sprühkopf wird so geregelt, daß er eine stetige Tröpfchenabscheidung an der Auftreffzone erreicht; ein Spülgasstrom wird längs des Glases durch diese Kammer geblasen, so daß die Umgebung in dieser quer verlaufenden Bahn in Strömungsrichtung vor dem Tröpfchenstrom gereinigt wird. Der Spülgasstrom kann kontinuierlich sein; in diesem Fall trifft er unvermeidlicherweise gegen den versprühten Tröpfchenstrom auf. In diesem Fall muß aber Sorgfalt aufgewendet werden, um die Spülgasstromgeschwindigkeit zu begrenzen, so daß dieser Strom nicht die stetigen und stabilen Bedingungen an der Auftreffzone stört.

Die stetige und geschmeidige Tröpfchenabscheidung, die erforderlich ist, hängt von einer ausreichend niedrigen kinetischen Energie der versprühten Lösungströpfchen ab. Deswegen ist die Verwendung dieser Vorrichtung begrenzt hinsichtlich von Überzugsgeschwindigkeiten oder -raten, die sich erreichen lassen.

Um schneller Überzüge guter Qualität bilden zu können, wurde vorgeschlagen, ein Versprühen mit sehr viel höherer Energie und gleichzeitig anzuwenden, um starke Gasströme gegen und um den versprühten Tröpfchenstrom in der Nachbarschaft der Auftreffzone zu blasen, so daß die Tröpfchen, die unvermeidlicherweise spritzen oder vom Glas abspringen, unmittelbar mitgerissen werden. Obwohl schnellere Überzugsbildungsraten oder -geschwindigkeiten nach diesem Verfahren möglich sind, erfordert die Verhinderung nachteiliger Abscheidungen als Folge des Verspritzens der Tröpfchen, daß der Stahl oder die Spülgaseinrichtungen sehr sorgfältig gerichtet und geregelt werden. Das Spülgas muß von den Düsen geliefert werden, die dem Sprühkopf eng zugeordnet sind und sich mit diesem als Einheit längs der quer verlaufenden Bahn bewegen. Wird dieser Hochenergiesprühvorgang angewendet, so ist ganz besonders davon auszugehen, daß das Glas hochgespannt wird; weiterhin wurden Fehler innerhalb des Überzuges bei nicht annehmbarer Häufigkeit angetroffen, selbst nachdem der Sprühkopf sowie die zugeordneten Spülgasstrahlbläser auf das sorgfältigste eingestellt wurden.

Gemäß diesem bekannten Stand der Technik zum pyrolytischen Bilden und Formen eines Metallverbindungsüberzuges auf einer Oberseite eines heißen Glassubstrats wurde jeweils darauf abgezielt, zu verhindern, daß die Überzugsvorläuferlösung bereits vor dem Erreichen des zu beschichtenden Glases verdampft, da dies die Bildung von Oxiden in der oberhalb des Glases befindlichen Atmosphäre zur Folge hätte. Es wurde gemäß dem bekannten Stand der Technik die Ansicht vertreten, daß die derart gebildeten Oxide in die Beschichtung eingebaut würden und als Quelle von Fehlern in der Beschichtung aufscheinen. Deshalb wurde beim bekannten Stand der Technik danach getrachtet, die Überzugsvorläuferlösung in einer Höhe von maximal 25 bis 30 cm über der zu beschichtenden Glasoberfläche auszubringen und entstehende Dämpfe unmittelbar nach dem Auftreffen des Sprühkonus auf dem Glas abzusaugen, wie dies der DE-OS 3 103 234, der DE-OS 3 123 693 und der DE-OS 3 315 332 entnehmbar ist.

Aus der DE-OS 3 417 596 ist es zwar bekannt geworden, die Düsen zum Ausbringen der Überzugsvorläuferlösung etwas höher als die oben genannten 25 bis 30 cm oberhalb des zu beschichtenden Glases anzuordnen, wobei jedoch auch bei diesem bekannten Stand der Technik danach getrachtet wird, entstehende Dämpfe möglichst unmittelbar beim Auftreffen des Tröpfchenstrahles auf das Glas zu entfernen. Weiters wurde die Auftreffzone aufgeheizt, um ein Wiederauftreffen der Reaktionsprodukte auf die Beschichtung im Laufe ihrer Bildung zu verhindern und noch nicht reagiertes Überzugsvorläufermaterial sicher zu verdampfen und unmittelbar abzusaugen.

Es hat sich herausgestellt, daß beim Arbeiten mit bekannten Sprühvorrichtungen, trotz einer sorgfältigen Regelung der Sprühumgebung die Überzüge oft nicht die strukturellen Charakteristiken zeitigen, die für eine hohe optische Qualität notwendig sind; es ist vielmehr schwierig, diese Charakteristika in zuverlässiger und reproduzierbarer Weise zu erhalten; die Schwierigkeit wird umso größer, je höher die gewünschte Überzugsabscheiderate ist. Insbesondere hat sich herausgestellt, daß die resultierenden Überzüge hohe Trübungsfaktoren haben; dabei ist noch nachteiliger, daß der Trübungsfaktor unregelmäßig über die

Flächenerstreckung des Überzugs ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung anzugeben, die zur Bildung von Überzügen hoher optischer Qualität und gleichförmiger Struktur in zuverlässiger und reproduzierbarer Weise verwendet werden kann, und zwar selbst bei hohen Überzugsabscheidungsgeschwindigkeiten, und ohne daß solch hohe thermische Spannungen im Glassubstrat eingebracht werden. Zur Lösung dieser Aufgabe ist die erfindungsgemäße Vorrichtung im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, daß die Sprüheinrichtungen oberhalb der Substratbahn in einer Höhe von wenigstens 75 cm angeordnet sind, daß die Dachkonstruktion einen Kanalteil der Überzugskammer bildet, die von der Sprühzone in Abströmrichtung verläuft und eine Gesamtlänge von wenigstens 2 Metern aufweist, und daß die Absaugeinrichtungen am abströmseitigen Ende der Überzugskammer angeordnet sind und das atmosphärische Material innerhalb dieses Kanals längs der Substratbahn zu einem abströmseitigen Ende des Kanals in die Auslaß- oder Abgasleitung fördern.

Die Vorrichtung nach der Erfindung läßt sich wirtschaftlicher betreiben als übliche Dampfüberzugsvorrichtungen, bei denen sämtliches Überzugsvorläufermaterial vor Kontakt mit dem Glas verdampft sein muß; sie ist einfacher in der Konstruktion als bekannte Sprühvorrichtungen, insbesondere, weil die dem Verspritzen und Mitreißen großer Mengen versprühter Überzugsvorläuferlösung von der Zone weg, wo der Überzug geformt wird, zugeordneten Probleme vermieden werden.

Bei der Verwendung einer Vorrichtung nach der Erfindung der oben definierten Art hat sich herausgestellt, daß es bei weitem leichter ist, Überzüge hoher optischer Qualität und gleichförmiger Struktur in verlässlicher und reproduzierbarer Weise selbst bei hohen Überzugsabscheidungsraten zu bilden und insbesondere ohne hohe thermische Spannungen im Glas zu induzieren. Insbesondere hat sich herausgestellt, daß es bei weitem einfacher ist, Überzüge zu bilden, die einen niedrigen und gleichförmig niedrigen Trübungsfaktor haben.

Um natürlich diese reproduzierbare hohe Überzugsqualität zu erreichen, sollte die Vorrichtung in geeigneter Weise verwendet werden; die Kombination von Merkmalen der oben definierten Art ist aber besonders günstig, um die Regelung von Bedingungen innerhalb der Überzugskammer zu erleichtern. Um diese guten Ergebnisse zu erreichen, hat es sich herausgestellt, daß bei der Verwendung der Vorrichtung es am besten ist, die Bedingungen so einzustellen, daß ein wesentlicher Anteil der Überzugsvorläuferlösung verdampft wird, bevor sie das Substrat kontaktiert, so daß die Atmosphäre innerhalb der Sprühzone mit Überzugsvorläuferdampf beladen wird, der dann längs des Durchlaßweges gezogen wird, wo er das Substrat bedeckt und in Kontakt mit ihm bleibt.

Dies bedeutet tatsächlich eine radikale Abkehr von den Lehren des Standes der Technik auf diesem Gebiet. Bisher hat man es als notwendig erachtet, wie dies oben angedeutet wurde, die Bedingungen so zu regeln oder einzustellen, daß so wenig Vorläufermaterial wie möglich verdampft, um zu verhindern, daß es mit der Atmosphäre innerhalb der Sprühzone reagiert und Reaktionsprodukte bildet, die sich auf dem Substrat abscheiden können und Defekte oder Fehler auf dem Überzug bilden. Man hat es auch als notwendig erachtet, überschüssiges Überzugsvorläufermaterial sowie die Reaktionsprodukte vom Substrat so bald wie möglich abzusaugen, auch um hier eine schädliche Abscheidung auf dem Substrat zu verhindern; Längen von Überzugszonen von 60 bis 100 cm sind im Stand der Technik als typisch anzutreffen.

Die Gründe, warum die Verwendung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung bessere Überzugsqualitätsstandards begünstigen sollte, sind nicht völlig klar; es verbleibt jedoch die Tatsache, daß mit der Hilfe einer solchen Vorrichtung die Anmelderin in der Lage ist, Überzüge gleichförmiger und mit einem niedrigeren Trübungsfaktor, als dies bisher möglich war, zu bilden. Die gebildeten Überzüge können eine hohe optische Qualität sowie eine regelmäßige und vorhersehbare Dicke haben. Durch die Verwendung einer solchen Vorrichtung ist man darüberhinaus in die Lage versetzt, diese Überzüge auf den Glassubstraten schneller und daher mit größeren Dicken oder auf sich schneller bewegendem Substraten auszubilden, als dies bisher möglich war.

Eine besonders wichtige Verwendung der Vorrichtung nach der Erfindung liegt in der Verwendung von Zinnoxidüberzügen unter Verwendung von Zinn(II)-chlorid als Überzugsvorläufermaterial. Zinnoxidüberzüge, welche das (spezifische) Emissionsvermögen bezüglich großer Wellenlängen der Infrarotstrahlung der Oberflächen von Glasscheiben, auf die sie aufgebracht werden, reduzieren, werden in weitem Umfang zum Reduzieren von Wärmeübertragung von der verglasten Struktur verwendet. Dies ist natürlich nur ein Beispiel des Zweckes, für den die Vorrichtung verwendet werden kann. Als ein anderes Beispiel kann die Vorrichtung zum Bilden eines Überzugs von Titandioxid oder eines Gemisches von Oxiden wie einer Mischung aus Kobalt, Eisen und Chromoxiden verwendet werden.

Die Vorrichtung ist besonders günstig für eine rasche Überzugsbildung, wie sie beispielsweise für relativ dicke Überzüge, beispielsweise einen Überzug von 500 nm bis 1000 nm Dicke, auf einem frisch geformten Glasband erforderlich ist, das mit mehreren Metern pro Minute von einem Floatband oder einer anderen Flachglasformungsanlage läuft.

Vorteilhaft hat diese Überzugskammer eine Länge von wenigstens 5 Metern. Es hat sich herausgestellt, daß dies besonders günstig für die Bildung relativ dicker Überzüge, beispielsweise einer Dicke von 500 nm oder mehr, ist, da für eine gegebene Geschwindigkeit des Substratvorschubs eine längere Kontaktzeit zwischen dem Überzugsvorläuferdampf und dem Substrat zum Abscheiden zusätzlichen Überzugsmaterials und/oder Konditionierungsmaterials, das bereits abgeschieden ist, möglich wird.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind diese Sprüheinrichtungen so angeordnet, daß sie sich wenigstens 1 Meter, vorzugsweise wenigstens 1,2 Meter, oberhalb der Substratbahn befinden. Hierdurch wird eine lange Bahn für das versprühte Material möglich; dadurch ergibt sich mehr Zeit für dieses Material, verdampft zu werden, bevor der Kontakt mit dem Glas hergestellt ist. Die Folge ist eine große Sprühzone, die dann als Speicher für das verdampfte Material dienen kann, von welchem das Material abwärts in Strömungsrichtung in den Durchlaß gesogen werden kann. Vorrichtungen, bei denen dieses vorteilhafte Merkmal verwirklicht ist, kontrastieren mit den vorher bekannten Sprühvorrichtungen, bei denen eine Sprühaustragshöhe von 30 cm oder weniger üblich ist.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Ausbildung so getroffen, daß am abströmseitigen Ende der Sprühzone die Dachkonstruktion im wesentlichen vertikal nach unten geht und einen in den Kanal führenden Austrittsschlitz bildet. Dies führt zu wichtigen Vorteilen. Der Speichereffekt in der Sprühzone wird gesteigert, so daß es einfacher wird, atmosphärisches Material, welches gleichförmig mit Überzugsvorläuferdampf beladen ist, in den Durchlaßweg abzusaugen; weiters wird diese dampfbeladene Atmosphäre hierdurch gezwungen, gegen das Substrat nach unten zu strömen.

Vorteilhaft beträgt die Höhe des Austrittsschlitzes höchstens die halbe Höhe zwischen Sprühquelle und Substratbahn. Dadurch ergibt sich Raum für eine gute Durchmischung atmosphärischen Materials in der oberen Hälfte der Sprühzone außerhalb der Ausrichtungslinie mit dem Austrittsschlitz; weiters wird die Gleichförmigkeit begünstigt, mit der die darin befindliche Atmosphäre mit Überzugsvorläuferdämpfen beladen werden kann.

Vorzugsweise weist in an sich bekannter Weise wenigstens ein Teil der Länge des Kanals eine geringere Höhe als die Sprühzone auf. Atmosphärisches Material, das längs dieser wenigstens großen Durchlaßweglänge strömt, wird hierdurch physikalisch gezwungen, relativ eng zum Substrat zu strömen, so daß der hierin mitgerissene Überzugsvorläuferdampf auf den Überzug wirken kann.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung konvergiert die Dachkonstruktion gegen die Substratbahn in Abströmrichtung über die Länge des Kanals gemäß einem kontinuierlichen, teilweise gekrümmten Profil. Dies steigert die zwangsweise Abwärtsströmung des atmosphärischen Kanals innerhalb dieses Durchlaßweges unabhängig von irgendeiner Verarmung im Volumen dieses Materials, während es in Abströmrichtung wandert.

Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Ausbildung so getroffen, daß die Dachkonstruktion eine Brückenwandung über der Substratbahn umfaßt, die einen Austrittsschlitz von der Sprühzone bildet und diese Zone vom anschließenden Kanal trennt, wobei dieser Kanal eine Höhe größer als die des Austrittsschlitzes hat. Bei solchen Konstruktionen werden atmosphärische Ströme, die in den Durchlaßweg vom Austrittsschlitz eintreten, natürlich abgebremst. Es ist möglich, wenigstens zum Teil auf die hohe Dichte der Überzugsvorläuferdämpfe zurückzugreifen und sie in Kontakt mit einem durch die Vorrichtung wandernden Substrat zu halten.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist diese Sprüheinrichtung so angeordnet, daß sie in an sich bekannter Weise das Überzugsvorläufermaterial nach unten und in Abströmrichtung versprüht. Dies erleichtert den Austrag des Überzugsvorläufermaterials, während eine allgemeine Abwärtsströmung in der Überzugskammer aufrechterhalten wird; die Bahn des versprühten Materials wird verlängert, wenn man mit dem vertikalen Versprühen aus der gleichen Höhe vergleicht; mehr Zeit zum Verdampfen aus der Lösung ist vorhanden; die Anordnung von Heizeinrichtungen in der Sprühzone wird erleichtert, so daß diese Einrichtungen einen direkten Einfluß auf das versprühte Material haben können.

Vorteilhaft sind Zufuhreinrichtungen vorgesehen, um Überzugsvorläufermaterial sowie wenigstens einen Gasstrom in die Sprühzone in sich schneidenden Richtungen auszutragen. Dies ist ein sehr einfaches Mittel, um ein Vermischen der Materialien sicherzustellen, die in die Sprühzone während der Verwendung der Vorrichtung eingeführt werden, ohne daß eine spezielle Mischvorrichtung erforderlich wäre, die in der Lage gewesen wäre, der heißen und korrosiven Atmosphäre standzuhalten, die in dieser Zone erzeugt worden wäre.

Vorteilhaft ist wenigstens eine Zufuhreinrichtung vorgesehen, deren Zufuhröffnung in der oberen Hälfte der Höhe zwischen Sprühquelle und Substratfläche angeordnet ist. Die Verwendung einer solchen Vorrichtung ist äußerst effektiv bei der Begünstigung des Vermischens, ohne daß zu viel Störungen in der Atmosphäre unmittelbar oberhalb der Substratbahn hervorgerufen würden.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind Einrichtungen zum Vorwärmen der Gaströme vorgesehen. Hiedurch wird die Kondensation des versprühten Materials verhindert. Es ist wünschenswert, eine Kondensation der Überzugsvorläuferdämpfe auf den Wandungen oder dem Dach der Kammer zu vermeiden, da dies oft zu Korrosion führen würde; es besteht auch eine Gefahr, daß jegliches kondensierte Material dann auf ein Substrat nach unten tropfen und einen im Bildungsvorgang befindlichen Überzug fleckig machen würde.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist wenigstens eine solche Gaszufuhreinrichtung angeordnet, die einen Gasstrom anströmseitig zur Achse der Überzugsvorläufersprüheinrichtung abgibt. Das Austragen von Gas aus solchen Einrichtungen begünstigt eine vorteilhafte Zirkulation der Gasströme innerhalb der Überzugskammer.

Vorteilhaft sind in an sich bekannter Weise nach unten gerichtete Strahlungsheizeinrichtungen oberhalb der

Sprühzone vorgesehen. Dies ist ein sehr einfaches Mittel, um Wärme für die Verdampfung der versprühten Überzugslösung zu liefern. Solche Heizeinrichtungen sind auch brauchbar, um die Temperatur innerhalb der Sprühzone zu erhöhen, so daß die Überzugsbildung wenigstens teilweise bei einer höheren Temperatur ausgelöst werden kann, was zu Vorteilen in der Ausbeute und Haltbarkeit des gebildeten Überzuges führt und Kondensation auf dem Dach der Sprühzone verhindert.

5 Vorteilhaft sind Einrichtungen zum Beheizen des Kanals von oben vorgesehen. Diese Heizeinrichtungen sind brauchbar, um die Temperatur innerhalb des Durchlaßweges zu erhöhen, so daß der Überzug bei einer höheren Temperatur fertiggestellt oder konditioniert werden kann, was zu Vorteilen hinsichtlich Härte und Haltbarkeit des gebildeten Überzuges führt und Kondensation auf dem Dach des Durchlaßweges verhindert.

10 Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Ausbildung so getroffen, daß anströmseitig zur Achse der Vorläufersprüheinrichtung Strahleinrichtungen vorgesehen sind, um einen Gasstrahl nach unten nahe dieser Achse auszutragen und hierdurch das versprühte Überzugsvorläufermaterial abzuschirmen. Dies trägt dazu bei, das Mitreißen von irgendwelchem unerwünschten Material, beispielsweise Überzugsreaktionsprodukten, im hinteren Teil des Stromes zu verhindern.

15 Vorteilhaft umfaßt in an sich bekannter Weise die Überzugsvorläufersprüheinrichtung eine Sprühdüse sowie Einrichtungen, um wiederholt diese Düse längs eines Weges quer zur Bahn des Substrats zu verschieben. Dies begünstigt eine Vermischung des verdampften Überzugsvorläufermaterials in der innerhalb der Sprühzone der Überzugskammer enthaltenen Atmosphäre.

20 Vorteilhaft sind in an sich bekannter Weise Einrichtungen vorgesehen, um wiederholt die Schirmgasstrahleinrichtung längs einer Bahn quer zu dieser Bahn im Tandem mit der Überzugsvorläuferdüse zu bewegen oder zu verschieben. Dies ermöglicht eine wirksame Abschirmung, während relativ geringe Mengen von Abschirmgas eingeführt werden müssen.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind in an sich bekannter Weise Einrichtungen vorgesehen, um ein Gas nach oben vorbei an jeder Seite der Substratbahn in der Sprühzone zu blasen. Diese Blaseinrichtungen können verwendet werden, um Gasschirme gegen die Seitenwänden der Sprühzone der Überzugskammer zu bilden, welche dazu dienen, diese Wänden gegen die korrosiven Effekte des versprühten Materials und seiner Reaktionsprodukte zu schützen. Diese Gasschirme können auch das versprühte Material daran hindern, insbesondere, wenn relativ geringe Mengen versprüht werden, unter der Substratbahn zu passieren, wo es verfügbar wäre, um einen unerwünschten Überzug auf der Unterseite eines Substrats zu bilden.

30 Vorteilhaft ist die Ausbildung so getroffen, daß in an sich bekannter Weise die Abgasleitung am abströmseitigen Ende dieser Überzugskammer angeordnet ist und mit einem oder mehreren Einlässen über der Substratbahn angeordnet ist und sich quer wenigstens über den Hauptteil ihrer Breite erstreckt. Diese Abgas- bzw. Ausblasleitung ist eine einfache Konstruktion und sehr einfach anzuordnen und ermöglicht darüberhinaus ein wirksames Absaugen von Material aus der Substratbahn fort. Die Verwendung solcher Leitungsanordnungen ist besonders geeignet, um das angesaugte Material zu veranlassen, im wesentlichen in Abströmrichtung, bevor es in diese Leitung eintritt, zu strömen; dies gibt die geringste Störung für das Strömungsmuster innerhalb des Durchlaßwegs. Das Einhalten dieses Merkmals ist äußerst wünschenswert, wenn große Mengen an Überzugsvorläuferlösung in der Kammer versprüht werden.

40 Vorzugsweise ist in an sich bekannter Weise ein Auslaßkrümmer oder eine Auslaßschaufeleinrichtung an dem über der Bahn angeordneten Abgaseinlaß vorgesehen. Es hat sich herausgestellt, daß durch diese Anordnung ein hochwirksames Ansaugen von Überzugsreaktionsprodukten und nicht benütztem Überzugsvorläufermaterial möglich wird, da dieses atmosphärische Material hierdurch veranlaßt werden kann, glatter in die Auslaßleitung einzuströmen. Dies führt zu äußerst wichtigen, praktischen Vorteilen, insbesondere wenn relativ dicke Überzüge gebildet werden, und kann beispielsweise zur Bildung eines Zinnoxidüberzugs verminderten Emissionsvermögens führen. Bevorzugt ist dieser Auslaßkrümmer beweglich, um den Spalt oder Freiraum zwischen seiner Basis und der Bahn, längs deren das Glas sich bewegt, beispielsweise mittels einer Schwenklagerung einzustellen, so daß ein maximales Schließen des abströmseitigen Endes der Überzugsstation erreicht wird.

50 Abhängig von den Druckbedingungen oberhalb und unterhalb des Substrats an der Überzugskammer kann eine Neigung für die mit Vorläufermaterial beladene Atmosphäre bestehen, unter dem Substrat zu strömen, wo es einen unerwünschten Überzug auf seiner Unterseite abscheiden wird. Abhängig von dem Strömungsmuster der atmosphärischen Ströme in und unterhalb der Überzugskammer kann dieser unerwünschte Überzug mehr oder weniger regelmäßig, jedoch so dünn sein, daß er zu höchst beanstandenswürdigen Interferenzeffekten führt; es kann sich beispielsweise um einen mehr oder weniger regelmäßigen Überzug handeln, dessen Dicke gegen die Mitte des Substrats abnimmt; oder es kann sich um einen unregelmäßigen Überzug eines gedachten Musters handeln, das an die Markierungen auf einem Backgammon-Brett erinnert. Dieser Tendenz wird in gewissem Ausmaß begegnet, in dem nach oben gerichtete Blaseinrichtungen an den Seiten der Sprühzonen, wie oben erwähnt, angeordnet werden. Alternativ kann aber die Neigung bestehen, daß atmosphärisches Material aus dem Bereich unterhalb der Substratbahn nach oben strömt und die Konzentration des Vorläuferdampfes insbesondere an den Seiten der Überzugskammer verdünnt. Dies ist unerwünscht, da dies zu einer unzureichenden Dampfphasenabscheidung auf den Rändern eines Substrats oder zu unzureichender

Konditionierung der überzogenen Ränder solch eines Substrats führen kann. Somit sind gemäß einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung Einrichtungen vorgesehen, um die Strömung atmosphärischen Materials vorbei an den Seiten der Substratbahn und zwischen den Zonen vertikal oberhalb und vertikal unterhalb dieser Bahn über wenigstens einen Teil der Länge der Überzugskammer zu leiten.

- 5 Vorteilhaft umfaßt solch eine strömungsverhindernde Einrichtung Umlenkleche, da diese in äußerst einfacher Weise zum gewünschten Ergebnis führen. Solche Umlenkleche können angeordnet sein, um eine im wesentlichen geschlossene Überzugskammer zu erzeugen, so daß die Atmosphäre hierin nicht durch äußere Gasströme beeinflusst wird. Ein sehr einfacher und bevorzugter Weg, solch ein wesentliches Schließen zu erreichen, besteht darin, Fördereinrichtungen mit Rollen vorzusehen, die über jeden Rand der Substratbahn
- 10 heruntergebogen sind und einen Raum zur Aufnahme dieser Umlenkleche zwischen den Rollen und den Rändern der Substratbahn bilden. Hierdurch wird es möglich, daß die gesamte Oberseite des Substrats überzogen wird.

- Die Anordnung von Abgasleitungen wurde vorgesehen, die quer über der Substratbahn am abströmseitigen Ende des Überzugskammerdurchlasses angeordnet sind. Ordnet man jedoch Einrichtungen an, die Saugkräfte an diesem Ort allein ausüben, so kann dies zu einer höheren Konzentration des Überzugsvorläuferdampfs längs der
- 15 Mitte der Strömungsbahn als über den Rändern der Substratbahn führen. Dies ist ein weiterer möglicher Grund unzufriedenstellender Überzüge auf den Substraträndern. Um diese Tendenz zu reduzieren und um die brauchbar mit Überzug versehene Breite des Substrats zu erhöhen, bevorzugt man besonders Einrichtungen, um Saugkräfte in seitlichen Abgasleitungen zu erzeugen, die so angeordnet sind, daß sie veranlassen, daß atmosphärisches Material oberhalb der Substratbahn nach außen von der Mitte dieser Bahn fort über
- 20 wenigstens einen Teil dieser Bahn strömt. Dieses bevorzugte Merkmal führt zu Vorteilen, die als besondere Wichtigkeit angesehen werden. Es führt zu einer guten Verbreitung der mit Vorläufer beladenen Atmosphäre über die volle Breite des Substrats, wodurch die mit einwandfreiem Überzug überzogene Breite des Substrats vergrößert wird. Es ist auch hilfreich bei der Entfernung überschüssigen Überzugsvorläufermaterials und von Überzugsreaktionsprodukten in einer Stufe, bevor diese das Ende der Durchlaufbahn erreichen, so daß die Gefahr einer Korrosion der Wandungen dieser Durchlaufbahn reduziert wird. Zusätzlich wird es möglich, Überzugsreaktionsprodukte und überschüssiges Überzugsvorläufermaterial zu entfernen, die sich sonst auf dem Überzug absetzen und diesen beflecken könnten. Wenn darüberhinaus irgendeine Neigung der Atmosphäre besteht, von unterhalb der Substratbahn nach oben längs seiner Seiten zu strömen, so wird diese Tendenz über
- 25 die Zone der Absaugung nach außen behindert. Diese Vorteile werden begünstigt, wenn, wie bevorzugt, die Ausbildung so getroffen ist, daß Absaugeinrichtungen in seitlichen Auslaß- oder Abgasleitungen angeordnet sind, die atmosphärisches Material oberhalb der Substratbahn aus der Mitte der Bahn nach außen über wenigstens einen Teil dieses Kanals abziehen, wobei bevorzugt die seitliche Abgas- oder Auslaßleitung sich im wesentlichen längs des gesamten Kanals erstreckt.

- 35 Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung verfügt diese seitliche Absaugleitung über Eintritte unterhalb des Niveaus der Bahn. Dies ist günstig, weil hierdurch die Sichtinspektion von Bedingungen innerhalb der Durchlaufbahn durch Öffnungen erleichtert wird, die in Seitenwandungen vorgesehen werden können, und erleichtert im Betrieb die einwandfreie Fertigstellung des Überzugs, indem eine Schicht dichter Überzugsvorläuferdämpfe gegen die zu überziehende Substratfläche unten gehalten wird.

- 40 Ein Grund für Fehler in pyrolytisch geformten Überzügen sind Partikel aus Fremdmaterial, die während seiner Bildung in den Überzug eingebaut werden. Man sieht, daß während des Überziehungs Vorgangs die Überzugskammer mit nicht benutztem Überzugsvorläufermaterial und Überzugsreaktionsprodukten einschließlich Reaktionszwischenprodukten beladen wird. Es hat sich herausgestellt, daß diese und andere Verunreinigungen wie Staub (das Überzugsvorläufermaterial selbst wird als verunreinigend überall da
- 45 angesehen, wo es das heiße Glas außerhalb der Überzugskammer kontaktieren kann) dazu neigen, sich nach oben aus der Kammer zu verbreiten, in welche das Überzugsvorläufermaterial ausgetragen wird, unabhängig davon, wie klein der Eintritt auch gemacht ist, durch welchen das Glas in die Kammer eintritt. Tatsächlich sind diese Verunreinigungsstoffe in der Lage, das Glas zu kontaktieren, bevor es den Überzugsbereich erreicht und störende Abscheidungen auf dem Substrat belassen, welche verbleiben, um in den Überzug als Fehler eingebaut zu werden, beispielsweise an der Grenzfläche zwischen Überzug und Glas oder innerhalb der Dicke des Überzugs.

- Vorzugsweise ist die Ausbildung so getroffen, daß Einrichtungen zum Einblasen von Gas in die Umgebung des Substrats vorgesehen sind, so daß ein kontinuierlicher Strom in Abströmrichtung unterhalb jedes Randes der Substratbahn und längs wenigstens eines Teils der von der Überzugskammer eingenommenen Bahnlänge
- 55 gebildet wird.

- Überraschend hat sich herausgestellt, daß die Verwendung von Vorrichtungen, bei denen dieses bevorzugte Merkmal verwirklicht ist, zu einem beachtlichen Austreiben der Atmosphäre führt, die in Kontakt mit dem Glas stehen kann, bevor es in die Überzugskammer eintritt, so daß eine beachtliche Reduktion in der Menge an Verunreinigungsstoffen, die verfügbar sind, vorhanden ist, um Fremdabscheidungen auf dem Glas vor dem
- 60 Überziehen auszubilden. Eine mögliche Erklärung dieses Phänomens ist die folgende:

Anströmseitig zur Überzugskammer ist eine Anlage zum Erwärmen des Glassubstrats vorgesehen oder um tatsächlich ein heißes Glassubstrat zu bilden, und hinter der Überzugskammer befinden sich gewöhnlich

Einrichtungen, beispielsweise ein Glühofen, der eine gesteuerte Kühlung des überzogenen Substrats möglich macht. Bei solchen Konstruktionen kann ein Rückstrom atmosphärischen Materials vorgesehen sein, der in Anströmrichtung unter die Substratbahn geht. Da dieser Rückstrom nach oben strömt, kann er dazu neigen, über die Substratbahn anzusteigen, so daß jegliche mitgerissenen Verunreinigungsstoffe durchaus in der Lage sind, sich auf dem Substrat abzuscheiden und so in den Überzug eingebettete Fehler zu bilden.

Die Verwendung einer Vorrichtung mit diesem bevorzugten Merkmal der Erfindung bringt auch gewisse sehr wichtige Vorteile bei der Verminderung eines unerwünschten Unter Oberflächenüberzugs und betreffend die Qualität des gebildeten Überzugs mit sich.

Diese Vorteile werden noch gesteigert, wenn, wie bevorzugt, die Einrichtungen zum Einblasen von Gas zur Bildung eines Gasstromes unter dem Niveau der Bahn so angeordnet sind, daß der Gasstrom über die volle Breite der Substratbahn gebildet wird.

Vorteilhaft sind Einrichtungen vorgesehen, um das auszutragende Gas zur Bildung solcher Untersubstratströme, beispielsweise auf innerhalb 50 °C der Mitteltemperatur des Substrats unmittelbar vor dem Überzug vorzuwärmen, um jeden Einfluß, den das Einführen von Gas auf die Temperatur des Substrats und/oder der Atmosphäre im Überzugsbereich haben kann, zu reduzieren.

Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist eine Begrenzungswandung oberhalb der Substratbahn vorgesehen, die sich über die volle Breite der Überzugskammer erstreckt und im wesentlichen deren abströmseitiges Ende schließt. Solche eine Schirmwand kann beispielsweise wenigstens im Teil durch diesen Auslaßkrümmer, falls dieser vorhanden ist, gebildet sein. Dies ist ein einfacher Weg, um sicherzustellen, daß Veränderungen in Bedingungen unmittelbar hinter dem Ende der Überzugskammer keinen direkten Einfluß auf Bedingungen innerhalb der Überzugskammer und umgekehrt haben.

Dabei ist die Überzugsstation zwischen dem Austritt aus einer Bandformungsanlage und am Eintritt in einen (Tunnel)Kühlofen angeordnet. Ist dies geschehen, so zeigt sich, daß das Glas die Überzugsstation bei einer Temperatur erreichen kann, die gleich der oder nahe derjenigen ist, die für das Ablaufen der pyrolytischen Überzugsreaktionen notwendig ist. Somit fällt aufgrund dieses Merkmals die Notwendigkeit einer weiteren Heizeinrichtung fort, wie sie erforderlich wäre, um die Temperatur des zu überziehenden Glases von Zimmertemperatur zu erhöhen. Es ist auch wichtig, daß das Überziehen innerhalb einer Kammer stattfindet, die physisch unterschiedlich zur Bandformungsanlage auf der einen, und zum Kühlofen auf der anderen Seite ist. Existiert solch ein Unterschied nicht und ist es üblich, wie bei vorher bekannten Vorschlägen auf diesem Gebiet, daß der Überzug innerhalb der Länge des Kühlofens stattfindet, dann würden die atmosphärischen Bedingungen innerhalb der Kühlkammer geeignet sein, von Gasströmen gestört zu werden, die vom Kühlofen und von der Bandformungsanlage abströmen, wobei solche Ströme oft Staub und andere Verunreinigungsstoffe mitreißen, die sonst in den Überzug als Fehler eingebaut würden. Auch bestände die Gefahr, daß der genaue Verlauf der atmosphärischen Strömungen im Kühlofen gestört würde, was zu weniger günstigen Kühlbedingungen führen würde.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind Einrichtungen vorgesehen, die das Gas durch einen Substrateintrittsschlitz der Überzugskammer von deren Anströmseite zum Vorwärmen desselben einbringen. Vorteilhaft ist die Ausbildung so getroffen, daß die Einrichtungen für den Gaseintritt und/oder die Gestalt des Eintrittsschlitzes derart ausgebildet sind, daß ein größerer Volumenströmungsdurchsatz eines solchen Gases über die Ränder der Substratbahn als über deren Mitte erfolgt. Die Verwendung einer Vorrichtung, bei der eines oder beide dieser Merkmale verwirklicht sind, um ein allgemeines Abströmen des atmosphärischen Materials innerhalb der Überzugskammer zu begünstigen, ist darüberhinaus wertvoll bei der Konditionierung der Atmosphäre in der Zone, wo das Überzugsmaterial als erstes auf das Substrat abgeschieden wird. Beispielsweise kann hierdurch möglich sein, daß eine Teilkompensation der Kühlung der Atmosphäre innerhalb der Überzugskammer durch Kontakt mit ihren Seitenwandungen möglich wird.

Vorrichtungen nach der Erfindung können mit Vorteil auch über ein oder mehrere Vorrichtungsmerkmale verfügen, die in der hiermit zusammenhängenden Patentanmeldung A 3040/86 (AT-PS...) beschrieben sind. Dort ist dargelegt und beansprucht, wie pyrolytisch ein Metallverbindungsüberzug auf einer Oberfläche eines heißen Glassubstrats in Scheiben- oder Bandform ausgebildet wird, wobei Fördereinrichtungen vorgesehen sind, um dieses Substrat längs einer Bahn in Abströmrichtung zu fördern; eine Dachkonstruktion ist vorgesehen, die eine Überzugskammer bildet, welche sich in Abströmrichtung auf diese Bahn nach unten öffnet; Einrichtungen sind vorgesehen, um ein Überzugsvorläufermaterial in diese Kammer auszutragen. Besonders ist dort vorgesehen, daß anströmseitig zur Überzugskammer eine Vorkammer vorgesehen ist, die mit der Überzugskammer über einen Eintrittsschlitz in Verbindung steht, der teilweise durch die Bahn oder den Weg des Substrats gebildet ist und über welche Gas veranlaßt werden kann, in die Überzugskammer zu strömen, so daß bei Betrieb der Vorrichtung eine Decklage gebildet wird, welche die Oberfläche des Substrats längs eines ersten Teils der Länge dieser Kammer überdeckt; auch sind Einrichtungen vorgesehen, um steuerbar das diese Decklage bildende Gas vorzuwärmen.

Die vorliegende Erfindung richtet sich auch auf ein Verfahren, um pyrolytisch einen Metallverbindungsüberzug auf einer Oberfläche eines beheizten Glassubstrats auszubilden, wobei in diesem Verfahren gewünschtenfalls, jedoch vorzugsweise, von einer Vorrichtung, wie sie hier beschrieben ist, Gebrauch gemacht wird.

Gegenstand der Erfindung ist also auch ein Verfahren der eingangs genannten Art, welches im wesentlichen dadurch gekennzeichnet ist, daß die Sprühzone der Überzugskammer für eine Verdampfung eines Teiles des Überzugsvorläufermaterials, bevor dieses das Substrat erreicht, erwärmt wird, um die Atmosphäre in der Sprühzone mit verdampftem Überzugsvorläufermaterial zu beladen, daß die Lösung mit ausreichender Energie versprüht wird, um ein zwangsweises Auftreffen des restlichen versprühten Überzugsvorläufermaterials gegen das Substrat sicherzustellen und den Beginn des Überziehens der Substratfläche zu initiieren, und daß die mit Überzugsvorläufermaterial in der Dampfphase beladene Atmosphäre durch die Absaugeinrichtung veranlaßt wird, in Abströmrichtung aus der Sprühzone längs und in Kontakt mit der überzogenen Substratfläche für eine Kontaktzeit von wenigstens 10 Sekunden zu strömen, wonach das restliche Material dieses mit Vorläufer beladenen Stromes von dem Substrat fort gerichtet wird.

Solch ein Verfahren ist brauchbar für die Bildung von Überzügen, die geringere und gleichförmig niedrige Trübung zeitigen. Dies ist besonders überraschend, da man es bisher als notwendig erachtet hat, Überzugsvorläufermaterial sowie Reaktionsproduktedämpfe vom Substrat so schnell wie möglich zu entfernen, wobei Kontaktzeiten zwischen 2 und 5 Sekunden bei vorher bekannten Verfahren eingesetzt werden, um die Gefahr von Fehlabscheidungen aus diesen Dämpfen zu reduzieren, was zu einem Anstieg in der Trübung führen würde.

Die Gründe, warum die Anwendung solch eines Verfahrens bessere Überzugsqualitätsstandards begünstigen sollte, sind nicht völlig klar. Eine mögliche Erklärung ist die, daß ein wesentlicher Anteil der Dicke des Überzugs aus dem Vorläufermaterial in der Dampfphase aufgebaut wird, während das Substrat durch den durchlaßbaren Teil der Überzugskammer läuft. Dampfphasenabscheidungstechniken begünstigen bekanntlich eine feine und gleichförmige Kristallstruktur im Überzug. Dies erklärt aber nicht, warum die Verwendung eines Verfahrens nach der Erfindung zur Bildung eines Überzugs führen sollte, der eine bei weitem regelmäßige Dicke hat, als dies durch die Verwendung üblicher Dampfphasenabscheidungsprozesse erhalten werden kann. Eine andere mögliche Erklärung ist darin zu sehen, daß, obwohl nur ein geringer Anteil der Überzugsdicke auf die Dampfphasenabscheidung zurückzuführen ist, die Konditionierung des neu gebildeten Hauptkörpers des Überzugs während dieser Kontaktzeit von wenigstens 10 Sekunden erfolgt, während der das Substrat dem Überzugsvorläuferdampf ausgesetzt ist, so daß die Kristallstruktur des Überzugs derart modifiziert werden kann, daß sie günstig für die Überzugsqualität wird. Insbesondere kann durch die Freilegung des frisch geformten Überzugs für Vorläuferdampf möglich gemacht werden, daß sämtliche kleine Poren im Überzug gefüllt werden, was zu einem härteren und kompakteren und wetterbeständigeren Überzug führt.

Möglicherweise ist ein Teil der Erklärung darin zu sehen, daß eine günstige Überzugskristallstruktur an der Überzugs/Glas-Grenzfläche durch den Kontakt des Überzugsvorläufermaterials mit dem Glas hervorgerufen wird, wenn das Vorläufermaterial frei von Lösungsmittel oder nur von einem kleinen Lösungsmittelanteil begleitet ist. Vermutlich hat der Aufbau des Überzugs an der Grenzfläche einen starken Einfluß auf die Art und Weise, in welcher der Rest der Überzugsdicke aufgebaut ist.

Möglicherweise liegt die Erklärung auch teilweise in einem verminderten Kühleffekt auf das Glas in der Zone, wo die Überzugsabscheidung stattfindet, so daß die Reaktionen, die stattfinden, während die volle Dicke des Überzugs aufgebaut wird, bei höherer und gleichförmiger Temperatur stattfinden können. Man nimmt an, daß dies günstig für die Abscheidung eines Überzugs gleichförmiger Struktur ist; dies neigt auch zu einer Steigerung in der Ausbeute des gebildeten Überzugs aus einer gegebenen Menge an Überzugsvorläufermaterial. Die Geschwindigkeit, mit der die Überzugsreaktionen stattfinden, steigen mit der Temperatur; ein Überzug, der bei einer höheren Temperatur geformt wurde, haftet im allgemeinen stärker am Glas als einer der gleichen Zusammensetzung, der aber bei niedrigerer Temperatur gebildet wurde, so daß er haltbarer ist. Weiterhin wird ein solcher reduzierter Kühleffekt es mit sich bringen, daß eine verminderte Gefahr unerwünschter thermischer Spannung im Glas in Kauf zu nehmen ist. Solch eine Gefahr kann sehr real sein, wenn große Mengen an flüssiger Überzugsvorläuferlösung gegen das Glas auftreffen, wie dies bei gewissen bekannten Sprühüberzugstechniken der Fall sein kann, insbesondere wenn man wünscht, dicke Überzüge auf einem sich schnell bewegenden Substrat zu bilden.

Eine andere Theorie, die gültig sein kann und die teilweise die Ergebnisse erklären kann, ist darin zu sehen, daß das Versprühen des Überzugsmaterials durch die das Verdampfen begünstigende Umgebung innerhalb der nach unten offenen Kammer die Konsequenz hat, daß die Zone, in der das versprühte Vorläufermaterial zunächst das Glas kontaktiert, durch die kontinuierliche Lieferung frischen Reaktionsmittels beherrscht und frei oder relativ frei von anderen Materialien gehalten wird.

Vorteilhaft hat diese Überzugskammer eine Länge, die so in Beziehung zur Fördergeschwindigkeit des Substrats gesetzt ist, daß jedes Längeninkrement des Substrats dem Überzugsvorläuferdampf für wenigstens 20 Sekunden ausgesetzt wird. Dies erleichtert die Bildung dicker Überzüge, beispielsweise solchen mit einer Dicke mehr als 500 nm, wie dies für Infrarotstrahlungsabschirmungszwecke gefordert sein kann. Ziemlich überraschend wurde gefunden, daß ein nachteiliger Einfluß auf die Qualität des gebildeten Überzugs nicht besteht. Zu beachten ist auch, daß, wenn der Überzug zwischen dem Austritt aus einer Glasbandbildungsanlage und einem Kühllofen abgeschieden wird, die Vorschubgeschwindigkeit des Bandes durch die Geschwindigkeit bestimmt wird, bei der das Band geformt wird; diese variiert entsprechend der Kapazität der Art der

Bandformungsanlage, beispielsweise, ob es sich um eine Glasziehmaschine oder eine Floatglas erzeugende Anlage handelt. Die Abhängigkeit von der Dicke des gebildeten Glases ist ebenfalls gegeben. Selbst die höchsten Glasbandgeschwindigkeiten liegen gewöhnlicherweise jedoch unter 12 Metern pro Minute; eine 20 Sekunden lange Aussetzzeit kann daher angenommen werden, wenn die Überzugsstation eine Länge von

5 wenigstens 5 Metern hat.
Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Überzugsvorläuferlösung aus einer Quelle versprüht, die wenigstens 75 cm und vorteilhaft wenigstens 1,2 m oberhalb der Substratfläche sich befindet. Hierdurch ist ausreichend Zeit zur Verdampfung jener Tröpfchen gegeben, bevor sie auf das Substrat
10 auftreten; auch die Intensität, mit der der Tröpfchenreststrom die Oberfläche des Substrats kontaktiert, wird vermindert. Dieses Merkmal selbst bedeutet bereits eine ziemlich radikale Abkehr von bisher bekannten Vorschlägen. Bei bisher bekannten Sprühüberzugstechniken wird Überzugsvorläufermaterial von Orten wesentlich näher am Substrat versprüht, wobei eine Sprühdüsenhöhe von 30 cm oder weniger üblich ist.

Bei einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird die mit Dampf beladene Atmosphäre aus der Sprühzone in einen abströmseitigen Kanalteil der Sprühkammer über einen
15 Austrittsschlitz geringerer Höhe als der der Sprühzone abgezogen. Dies trägt dazu bei, daß die mit Vorläufer beladene Atmosphäre nach unten gegen das Substrat in konzentrierter Weise gebracht wird, wodurch die Überzugsausbeute begünstigt wird.

Vorteilhaft ist die Höhe dieses Austrittsschlitzes höchstens gleich der halben Höhe zwischen der Sprühquelle und der Substratfläche eingestellt. Die Einhaltung dieses Merkmals beläßt wenigstens die obere
20 Hälfte dieser Sprühzone für die Zirkulation der Gasströme; dieser obere Teil der Kammer kann ein Reservoir für hochdichten Dampf bilden, der kontinuierlich in den Schlitz eingespeist wird.

Vorteilhaft wird die abströmseitige, mit Vorläufermaterial beladene Strömung innerhalb eines Kanals beheizt. Dieses Merkmal zeitigt mehrere wichtige Vorteile: Die Kondensation auf dem Durchlaufwegdach des Überzugsvorläufermaterials und/oder der Reaktionsprodukte, die dann abtropfen können, um das Substrat zu
25 beflecken, wird verhindert; das Überzugsvorläufermaterial wird in der dampfförmigen Phase gehalten. Eine hohe Temperatur kann innerhalb der Durchlaufbahn aufrechterhalten werden, indem wenigstens ein Teil der vom Substrat durch Überzugsreaktionen entfernten Wärmeenergie ersetzt wird, so daß alle weiteren Überzugsreaktionen und Konditionierungen des bereits gebildeten Überzugs bei einer höheren Temperatur, insbesondere gegen das Abströmende der Durchlaufbahn fortschreiten können. Hierdurch wird wiederum eine
30 gleichförmigere Kristallstruktur im Überzug und auch eine Steigerung in der Haltbarkeit und Härte des Überzugs hervorgerufen.

Bei einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird in an sich bekannter Weise die Überzugsvorläuferlösung nach unten und in Abströmrichtung versprüht. Dies begünstigt die Strömung des versprühten Materials gegen das abströmseitige Ende der Überzugskammer, in welche es versprüht wird, und
35 gleichzeitig verlängert sich, verglichen mit dem vertikalen Sprühen aus der gleichen Höhe, die Bahn des Stroms gegen das Substrat, so daß mehr Zeit für Verdampfung der versprühten Lösung besteht. Vorteilhaft werden das Überzugsvorläufermaterial und wenigstens ein Gasstrom in die Sprühzone so eingeführt, daß deren Bahnen schneiden. Dies hat sich als besonders günstig zur Erzeugung von Mischkräften innerhalb der Sprühzone herausgestellt, wodurch sichergestellt wird, daß der Überzugsvorläuferdampf gleichförmig in der
40 Atmosphäre verteilt wird, die abströmseitig aus der Zone längs und in Kontakt mit der Oberfläche des Substrats strömt.

Vorteilhaft wird wenigstens ein solcher Gasstrom aus einer Öffnung ausgetragen, die sich in der oberen Hälfte der Höhe zwischen der Sprühquelle und der Substratfläche befindet. Es hat sich herausgestellt, daß dies
45 äußerst wirksam ist, um solch ein Mischen mit den geringsten Störungen für den Weg des Materials nahe dem Substrat zu erbringen, so daß die Bildung einer Überzugsvorqualität begünstigt wird.

Es wäre auch möglich, Wärme an das in die Kammer ausgetragene Gas zu liefern, nachdem es in die Kammer eingetreten ist. Vorteilhaft ist jedoch ein solcher Gasstrom, bei dem es sich um vorgewärmtes Gas handelt, vorhanden, da hierdurch jeder Kühleffekt aufgrund des Gasaustrags eliminiert wird.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird wenigstens ein Gasstrom anströmseitig zur Bahn der versprühten Überzugsvorläuferlösung eingeblasen. Hierdurch wird eine günstige
50 Zirkulation der Atmosphäre innerhalb der Sprühzone unterstützt; und eine unerwünschte Turbulenz wird leicht vermindert.

Vorzugsweise wird Wärme an diese Sprühzone wenigstens zum Teil dadurch geliefert, daß Strahlungswärme nach unten von oberhalb des Weges der versprühten Überzugsvorläuferlösung gerichtet
55 wird. Dies trägt zur Verdampfung der versprühten Überzugsvorläuferlösung, insbesondere in den oberen Bereichen des Weges und auf seiner Abströmseite bei, wenn die Lösung in Abströmrichtung, wie vorher erwähnt, versprüht wird.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird anströmseitig des Stroms aus Überzugsvorläufermaterial dieser Strom durch einen Gasstrahl abgeschirmt, der kontinuierlich nach unten
60 gegen das Substrat in der Nachbarschaft des versprühten Stroms ausgetragen wird. Dies trägt dazu bei, daß verhindert wird, daß jedes unerwünschte Material, beispielsweise Überzugsreaktionsprodukte, im hinteren Teil des Stroms mitgerissen werden. Das Vorhandensein dieses Materials ist insbesondere nachteilig, weil es

zur Bildung von Fehlern an der Substrat/Überzugsgrenzfläche führen kann.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Lösung von Überzugsvorläufermaterial als ein Tröpfchenstrom versprüht, der wiederholt quer zur Substratbahn bewegt oder verschoben wird. Dies begünstigt eine Vermischung des verdampften Überzugsvorläufermaterials in der Atmosphäre, die innerhalb der Sprühzone der Überzugskammer enthalten ist.

Vorteilhaft wird dieser Abschirmgasstrahl wiederholt quer zur Bahn tandemartig mit dem Strom an Überzugsvorläufermaterial verschoben oder bewegt. Dies erfordert eine sehr wirksame Abschirmung für eine gewisse Geschwindigkeit der Gaseinführung.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird Gas nach oben an jeder Seite der Substratbahn in der Sprühzone vorbeigeblasen. Solch ein Gas kann Abschirmungen bilden, die dazu dienen, die Seitenwandungen der Sprühzone der Überzugskammer gegen korrosive Effekte des versprühten Materials und seine Reaktionsprodukte zu schützen. Solche Gasschirme können auch das versprühte Material daran hindern, insbesondere wenn kleine Mengen versprüht werden, unter der Substratbahn durchzutreten, wo es verfügbar wäre, um jeden unerwünschten Überzug auf der Unterseite eines Substrats auszubilden. Der unerwünschte Überzug kann mehr oder weniger regelmäßig, jedoch so dünn sein, daß er zu höchst nachteiligen Interferenzeffekten führen kann. Beispielsweise kann es sich um einen mehr oder weniger regelmäßigen Überzug handeln, dessen Dicke gegen die Mitte des Substrats abnimmt oder es kann sich um ein ziemlich unregelmäßiges Überzugsmuster handeln, das gedanklich an die Markierungen auf einem Backgammon-Brett erinnern kann.

Alternativ kann die Tendenz bestehen, daß atmosphärisches Material von unterhalb der Substratbahn nach oben strömt und die Konzentration des Vorläuferdampfes besonders an den Seiten der Überzugskammer verdünnt. Dies ist unerwünscht, da dies zu einer unzureichenden Dampfphasenabscheidung auf den Rändern eines Substrats oder zu unzureichender Konditionierung der überzogenen Ränder eines solchen Substrats führen kann. Somit wird bei besonders vorteilhaften Ausführungsformen der Erfindung über wenigstens einen Teil der Länge der Überzugskammer die Strömung atmosphärischen Materials an den seitlichen Rändern des Substrats vorbei und zwischen den Zonen vertikal oberhalb und vertikal unterhalb des Substrates unterbunden.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Saugkräfte in seitlichen Abgasleitungen erzeugt, die so angeordnet sind, daß atmosphärisches Material oberhalb des Substrats nach außen aus einem mittleren Teil der Substratbahn fort über wenigstens einen Teil der Länge der Überzugskammer strömt. Die Einhaltung dieses bevorzugten Merkmals führt zu Vorteilen, die als besonders wichtig angesehen werden. Begünstigt wird eine gute Verbreitung der mit Vorläufermaterial beladenen Atmosphäre über die volle Breite des Substrats, wodurch die einwandfrei mit Oberflächenüberzug versehene Breite des Substrats vergrößert wird. Zusätzlich wird eine frühere Beseitigung der Überzugsreaktionsprodukte sowie von Überschuß an Überzugsmaterial möglich, das sich sonst auf dem Überzug absetzen und Flecken bilden könnte. Das Merkmal ist auch hilfreich, wenn überschüssiges Überzugsvorläufermaterial sowie Überzugsreaktionsprodukte in einer Stufe entfernt werden sollen, bevor sie das Ende dieser Durchlaufbahn erreichen, so daß die Gefahr der Korrosion der Wandungen dieser Durchlaufbahn vermindert wird. Wenn im übrigen irgendeine Neigung besteht, daß die Atmosphäre aus dem Bereich unter der Substratbahn nach oben längs ihrer Seiten strömt, so wird dies über der Zone der Absaugung nach außen verhindert. Diese Vorteile werden noch begünstigt, wenn in bevorzugter Weise dieses atmosphärische Material veranlaßt wird, nach außen über eine Zone zu strömen, die sich entlang wenigstens des Hauptteils der Länge dieser Überzugskammer in Abströmrichtung der Zone einer ersten Abscheidung von Überzugsmaterial auf dem Substrat erstreckt.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das atmosphärische Material außen auf ein Niveau unterhalb dem Substrat angesaugt. Dies ist günstig, weil hierdurch der Finish des Überzugs erleichtert wird, indem eine Schicht dichter Überzugsvorläuferdämpfe nach unten gegen die Oberfläche des Substrats gehalten wird.

Vorzugsweise wird Gas in die Umgebung des Substrats derart eingeblasen, daß ein kontinuierlicher Strom gebildet wird, der in Abströmrichtung unter jeden Rand des Substrats und längs wenigstens eines Teils der Länge der Überzugskammer strömt.

Überraschend hat sich herausgestellt, daß dieses bevorzugte Merkmal zu einer merklichen Entfernung der Atmosphäre führt, die sonst in Kontakt mit dem Glas steht, bevor es in die Überzugskammer einläuft, so daß eine beachtliche Reduzierung in der Menge von dort verfügbaren Verunreinigungsstoffen gegeben ist, welche Fremdausscheidungen auf dem Glas vor dem Überziehen sonst bilden.

Durch dieses bevorzugte Merkmal der Erfindung ergeben sich auch wichtige Vorteile bei der Reduzierung unerwünschter Unterflächenüberzüge und dies insoweit, als die Qualität des gebildeten Überzugs in Betracht zu ziehen ist.

Vorzugsweise existiert ein solcher "Untersubstratstrom" des Gases, welches unter der vollen Breite des Substrates strömt. Durch dieses Merkmal wird die Entfernung der Atmosphäre unter der Bahn des Substrats in höchst wirksamer Weise begünstigt; hierdurch werden sämtliche frühe Fremdausscheidungen von Material vermieden, die in Rückkehrströmen mitgerissen wurden, die unter dem Substrat in Richtung nach oben strömen.

Vorzugsweise wird das zur Bildung solcher "Untersubstratströme" ausgetragene Gas im Bereich innerhalb von 50 °C der mittleren Temperatur des Substrats unmittelbar vor dem Überziehen vorgewärmt, so daß jeder

Einblaseffekt dieses Gases reduziert wird, die dieses auf die Temperatur des Substrats und/oder der Atmosphäre in der Überzugstation haben könnte.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Überzugskammer im wesentlichen am abströmseitigen Ende geschlossen gehalten, so daß ein Austausch atmosphärischen Materials zwischen dem abströmseitigen Ende der Überzugskammer und einem weiteren abströmseitigen Bereich der Substratbahn verhindert wird. Solch ein Schließen kann beispielsweise durch Abgasleitungen erfolgen, die über die volle Breite der Überzugskammer an ihrem abströmseitigen Ende sich erstrecken. Hieraus resultiert auch der weitere Vorteil, daß jede Verdünnung oder Verunreinigung der Atmosphäre im abströmseitigen Ende der Überzugskammer aus dem weiteren abströmseitigen Bereich vermieden wird; es wird auch verhindert, daß Ströme der Überzugskammeratmosphäre irgend eine Weiterverarbeitung des Substrats stören und irgendein zusätzliches unerwünschtes Material auf dem Überzug abgeschieden wird.

Erfindungsgemäß ist das Glassubstrat ein frisch geformtes Band heißen Glases; der Überzug wird geformt, nachdem das Band eine Bandformungsanlage verläßt und bevor es in den Kühllofen eintritt. Die Überzugskammer kann so an einer Stelle angeordnet sein, wo das Glas sich auf einer Temperatur befindet, die für das Ablaufen pyrolytischer Überzugsreaktionen ist, so daß die in der Vorwärmung des Glases auf solch eine Temperatur auftretenden Kosten vermieden oder im wesentlichen reduziert werden. Wichtig ist, daß das Überziehen innerhalb einer Kammer stattfindet, die physikalisch unterschiedlich zur Bandformungsanlage auf der einen Seite und dem Kühllofen auf der anderen Seite ist. Ist ein solcher Unterschied nicht gegeben und ist es bei früher bekannten Vorschlägen auf dem Gebiet üblich, daß das Überziehen innerhalb der Länge des Kühllofens stattfindet, dann wären die atmosphärischen Bedingungen innerhalb der Überzugskammer geeignet, durch Ströme von Glas gestört zu werden, die aus dem Kühllofen und aus der Bandformungsanlage abströmen; solche Ströme reißen oft Staub und andere Verunreinigungsstoffe mit, die im Überzug als Fehler eingebaut werden. Auch bestände eine Gefahr, daß das Strömungsmuster der atmosphärischen Strömungen im Kühllofen gestört würde, was zu weniger günstigen Kühlbedingungen führt.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird vorgewärmtes Gas abströmseitig in der Überzugskammer in Kontakt mit dem Substrat geführt. Die Einhaltung dieses Merkmals ist von Wert, wenn eine allgemeine abströmseitige Strömung des atmosphärischen Materials innerhalb der Kühlkammer begünstigt werden soll, und ist von Wert bei der Konditionierung der Atmosphäre in der Zone, wo das Überzugsmaterial zunächst auf dem Substrat abgeschieden wird. Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird so vorgegangen, daß das vorerwärmte Gas über die Substratränder mit höherem Volumendurchsatz als über dessen oder deren Mitte eintritt. Dies ermöglicht eine wenigstens teilweise Kompensation für das Kühlen der Atmosphäre innerhalb der Überzugskammer durch Kontakt mit ihren Seitenwandungen.

Mit Vorteil läßt sich die Erfindung kombinieren mit der hiermit zusammenhängenden Patentanmeldung A 3040/86 (AT-PS...). Dort ist ein pyrolytisches Überzugsverfahren beschrieben, bei dem ein heißes Glassubstrat in Scheiben- oder Bandform in Strömungsrichtung unter einer Überzugskammer durchläuft, die nach unten gegen das Substrat offen ist und bei der ein Überzug auf der Oberseite des Substrats aus Überzugsvorläufermaterial gebildet wird. Wesentlich ist bei dieser weiteren Anmeldung, daß die gasförmige Umgebung in unmittelbarer Nachbarschaft der Oberseite des Substrats wenigstens in der Zone, in welcher diese Überzugsbildung beginnt, durch Einspeisen vorgewärmten Gases in Abströmrichtung in diese Kammer gesteuert wird, um in die Kammer in Kontakt mit dem Substrat einzutreten und eine Deckschicht zu bilden, die das Substrat wenigstens soweit wie diese Zone überdeckt.

Die Maßnahme nach der Erfindung ist besonders geeignet für die Bildung von Überzügen mit hohen Aufbaugeschwindigkeiten, beispielsweise von Aufbaugeschwindigkeiten über 20 nm/Sekunde, wie sie beispielsweise zum Bilden relativ dicker Überzüge, beispielsweise einem Überzug von 500 nm bis 1000 nm Dicke auf einem frisch geformten Glasband erforderlich sein können, das mit mehreren Metern pro Minute aus einem Float-Tank oder einer anderen Flachglasformungsanlage läuft.

Eine besonders wichtige Anwendung des Verfahrens nach der Erfindung ist die Bildung von Zinnoxidüberzügen unter Verwendung von Zinn(II)chlorid als Überzugsvorläufermaterial. Zinnoxidüberzüge, die das Emissionsvermögen bezüglich einer langwelligen Infrarotstrahlung der Oberflächen der Glasscheiben, auf die sie aufgebracht werden, reduzieren, werden in weitem Umfang verwendet, um den Wärmeübergang von Verglasungskonstruktionen zu vermindern. Dies ist natürlich nur ein Beispiel für den Zweck, für den dieses Verfahren angewendet werden kann. Als weiteres Beispiel kann das Verfahren verwendet werden, um einen Überzug aus Titanoxid oder einen Überzug aus einem Gemisch von Oxiden, beispielsweise einem Gemisch aus Kobalt-, Eisen- und Chromoxiden zu bilden.

Beispielsweise Ausführungsformen der Erfindung sollen nun mit Bezug auf die beiliegenden Zeichnungen näher erläutert werden.

Hierbei zeigen die Figuren 1 bis 4 eine geschnittene Seitenansicht einer Ausführungsform einer Überzugsvorrichtung nach der Erfindung, und Figur 5 ist ein Schnitt längs der Linie (V-V) der Figur 2.

Figur 1:

Nach Figur 1 umfaßt eine Vorrichtung zur pyrolytischen Ausbildung eines Metallverbindungsüberzugs

auf einer Oberfläche eines heißen Glassubstrats (1) in Scheiben- oder Bandform Fördereinrichtungen, wie Rollen (2), um ein solches Substrat in Abströmrichtung (3) längs einer Bahn zu fördern, die ebenfalls mit dem Bezugszeichen (1) bezeichnet ist. Die Bahn (1) führt durch eine Überzugsstation (4) mit einer Dachkonstruktion (5), die eine Überzugskammer (6) bildet, die nach unten auf die Substratbahn (1) offen ist; eine bei (7) schematisch angedeutete Sprühdüse ist vorgesehen, um einen Strom an Überzugsvorläuferlösung in die Kammer (6) in einer Richtung (8) nach unten gegen das Substrat (1) abzugeben. Die Sprühdüse (7) ist so angeordnet, daß sie den Strom aus Überzugsvorläuferlösung in eine Sprühzone (9) der Überzugskammer (6) aus einer Höhe von wenigstens 75 cm oberhalb der Substratbahn (1) versprüht. In der dargestellten Ausführungsform ist die Sprühdüse (7) so angeordnet, daß sie Überzugsvorläufermaterial aus wenigstens 1 Meter und vorzugsweise wenigstens 1,2 Meter oberhalb der Substratbahn (1) versprüht; sie ist von an sich bekanntem Typ. Die Düse ist so angeordnet, daß sie die Überzugsvorläuferlösung in der Richtung (8), die nach unten gegen das Substrat (1) führt, und in der Abwärtsrichtung (3) versprüht; sie ist hin- und herbewegbar längs einer nichtdargestellten Bahn quer über die Breite der Substratbahn.

Heizeinrichtungen sind vorgesehen, um Wärme an diese Sprühzone zu liefern. Nach der dargestellten Ausführungsform umfaßt diese Heizeinrichtung nach unten gerichtete Strahlungsheizer (10), die im Dach der Sprühzone (9) angeordnet sind. Als zusätzliche Heizeinrichtung ist die Leitungsausbildung (11) vorgesehen, die einen Strom vorgewärmten Gases in die Sprühzone (9) in einer Richtung austrägt, in der der versprühte Strom von Überzugsvorläufermaterial geschnitten wird. Die Leitungsausbildung (11) verfügt über eine Austragsöffnung (12), die in der oberen Hälfte der Höhe zwischen der Sprühdüse (7) und dem Substrat (1) angeordnet ist und ist so vorgesehen, daß sie diesen Gasstrom in Strömungsrichtung vor der Überzugsvorläuferprühastragsachse (8) austrägt. Die Öffnung (12) erstreckt sich quer über die volle Breite der Substratbahn (1) sowie vertikal über das obere Drittel der Höhe der Sprühdüse (7) oberhalb des Glassubstrats. Gas wird aus der Düse (12) zunächst im wesentlichen horizontal quer über die Breite der Bahn des Tröpfchenstromes (7) gerichtet, um eine Zirkulation des Gases innerhalb der Sprühzone (9) aufrechtzuerhalten.

Das ausgetragene Gas wird in geeigneter Weise, beispielsweise auf eine mittlere Temperatur im Bereich von 300 °C bis 500 °C vorgewärmt. Die Heizer (10) sorgen für die Verdampfung des Lösungsmittels aus den versprühten Tröpfchen während ihrer Wanderung gegen das Substrat (1), welcher dann im heißen ausgetragenen Gas mitgerissen wird.

Nach einer wünschenswerten Variante ist die Leitungsausbildung (11) in zwei Leitungen unterteilt, die in oberen und unteren Öffnungen gleiche Abmessungen enden, die die Position der Öffnung (12) einnehmen, so daß Gasströme bei unterschiedlichen Temperaturen, beispielsweise 300 °C und 500 °C dort auf unterschiedlichen Niveaus ausgetragen werden.

Die Dachkonstruktion (5) bildet einen durchlaufbaren Teil (13) der Überzugskammer (6), der in Abströmrichtung von der Sprühzone (9) ausgeht und der Überzugskammer (6) eine Gesamtlänge von wenigstens 2 Metern und vorzugsweise eine Länge von wenigstens 5 Metern gibt. Bei der dargestellten Ausführungsform umfaßt die Konstruktion (5) eine Brückenwandung (14) über der Substratbahn, welche im wesentlichen vertikal nach unten geht und einen Austrittsschlitz (15) am abströmseitigen Ende der Sprühzone bildet, welche diese Zone von der Durchlaufbahn trennt; die Durchlaufbahn (13) verfügt über eine Höhe, die im wesentlichen gleich der der Sprühzone (9) ist. Die Höhe der Austrittsschlitze (15) beträgt weniger als die halbe Höhe zwischen Sprühdüse (7) und Substrat (1).

Anströmseitig zur Austragsachse (8) der Vorläufersprühdüse (7) ist eine Gasstrahldüse schematisch bei (16) dargestellt, die einen Gasstrahl nach unten in die Nachbarschaft des Überzugsvorläuferstroms austrägt und hierdurch das versprühte Überzugsvorläufermaterial abschirmt. Die Gasstrahldüse (16) ist (mechanisch) mit der Überzugssprühdüse (7) zur wiederholten Verschiebung oder Bewegung hiermit längs der Querbahn verbunden. Ein Haupteffekt dieses abschirmenden Gasstrahls ist es, das Mitreißen von Überzugsreaktionsprodukten und anderen Verunreinigungsstoffen auf der Rückseite des Stroms (7) des Überzugsvorläufermaterials zu verhindern, während dieser gegen die nicht überzogene Fläche des Substrats (1) wandert.

Abgasleitungen (17, 18, 19) sind längs des hochaufragenden oder schlanken Kanals bzw. Durchlasses (13) angeordnet, die Abgasleitung (17) am abströmseitigen Ende der Überzugskammer verfügt über einen Einlaß (20), der über der Substratbahn (1) angeordnet ist und sich wenigstens über den größeren Teil ihrer Breite erstreckt.

Ablenkleche wie (21), die nach innen von den Seitenwandungen der Überzugskammer (6) vorstehen, sind vorgesehen, um die Strömung atmosphärischen Materials längs der Seiten der Substratbahn (1) und zwischen den Zonen vertikal oberhalb und vertikal unterhalb der Bahn über die Länge der Sprühzone (9) zu verhindern, wo die Atmosphäre an Überzugsvorläufermaterial am weitesten angereichert ist. Diese Umlenkleche können auf Schwenkzapfen auf den Seitenwandungen der Überzugskammer (6) gelagert und beispielsweise durch Gewindestreben abgestützt sein, so daß ihre Lage für einen Minimalabstand zum Rand des Substrats (1) verstellbar wird. Mittel (22) sind vorgesehen, um Gas in die Umgebung des Substrats (1) auszutragen, so daß ein kontinuierlicher Strom gebildet wird, der in Abströmrichtung (3) unter jedem Rand der Substratbahn (1) und längs wenigstens Teil der von der Überzugskammer (6) eingenommenen Bahnlänge strömt.

Die unter dem Band vorgesehenen Gasaustragseinrichtungen umfassen Beruhigungskammern (23), die zu je

zwei angeordnet sind und sich im wesentlichen über die volle Breite der Überzugsstation (4) erstrecken. Im Kopf jeder Beruhigungskammer (23) ist ein Schlitz (24) ausgebildet, der von einer Deflektorlippe (25) begrenzt ist, so daß durch die Schlitz (24) eingeführtes Gas in Abströmrichtung (3) längs der Überzugsstation geleitet wird. Die Schlitz (24) erstrecken sich über die volle Länge jeder Beruhigungskammer (23) quer über die Überzugsstation (4). Gewünschtenfalls können solche Schlitz durch ein Vielzahl unter Abstand angeordnete Öffnungen ersetzt sein. Wie in Figur 1 gezeigt, ist eine Deflektorplatte (26) oberhalb der Beruhigungskammern (23) vorgesehen, so daß das eingeblasene Gas nicht direkt gegen das Substrat (1) ausgetragen wird. Die Beruhigungskammern (23) können mit vorgewärmtem Gas von beiden Seiten der Überzugsstation (4), beispielsweise von Wärmeaustauschern beliefert werden. Luft kann als das ausgetragene Gas verwendet werden; dies kann ohne weiteres durch Wärmeaustausch mit Ofenrauchgasen erwärmt werden. Dieses Gas wird vorteilhaft auf innerhalb 50 °C der Temperatur des Substrats vorgewärmt, während das letzere in die Überzugskammer (6) eintritt.

Unter dem Substrat (1) ausgetragenes Gas kann aus der Umgebung des Substrats (1) durch wünschenswert angeordnete Abgasleitungen (nicht gezeigt) entfernt werden, die über einen oder mehrere Einlässe verfügen, die sich quer unter dem Substratweg erstrecken und beispielsweise ausgerichtet mit dem oberhalb der Substratbahn befindlichen Auslaß (20) angeordnet sind.

Eine Abgrenzwand (27) ist oberhalb der Substratbahn (1) vorgesehen und erstreckt sich quer über ihre volle Breite und schließt im wesentlichen das abströmseitige Ende der Überzugskammer (6), so daß im wesentlichen die Strömung atmosphärischen Materials in und aus der Überzugskammer (6) am abströmseitigen Ende des Kanalabschnitts (13) verhindert wird.

Die Überzugsstation (4) ist zwischen dem Austritt aus einer Bandformungsanlage (nicht dargestellt), beispielsweise einem Floatbecken und am Eintritt in einen (Tunnel) Kühllofen (28) angeordnet.

Ein Durchlaß von der Bandformungsanlage zur Überzugskammer (9) verfügt über ein Dach (29); das anströmseitige Ende der Überzugskammer ist durch eine Schirmwand (30) bestimmt, die vom Kanaldach (29) nach unten hängt und einen kleinen Freiraum für das Substrat (1) beläßt, damit dieses über einen Eintrittsschlitz (1) in die Überzugskammer einlaufen kann.

Die Wirkung der Schirmwand (30) besteht darin, daß die Strömung atmosphärischen Materials in die Überzugskammer (9) aus anströmseitiger Richtung begrenzt wird, so daß die atmosphärischen Bedingungen innerhalb dieses Bereiches sich leichter steuern lassen.

In Strömungsrichtung vor der Schirmwand (30) zwischen dieser Wand und einer zweiten Schirmwand (32) befindet sich eine Vorkammer (33), in welcher Heizer (34) vorgesehen sind, um irgendein Gas, das in die Überzugskammer (6) zwischen der Schirmwand (11) und dem Band (1) gesaugt wird, vorzuwärmen.

Beispiel 1:

Nach einer spezifischen praktischen Ausführungsform der in Figur 1 gezeigten Vorrichtung ist die Überzugskammer (6) etwas über 3 Meter breit und nimmt Glasbänder mit einer Breite bis zu etwa 3 Metern auf. Die Dachkonstruktion (5) oberhalb der Sprühzone (9) der Überzugskammer liegt gerade über 1,5 Metern oberhalb des Niveaus der Bahn (1) des Bandes; die Sprühöffnung der Tröpfchenaustragsdüse (7) befindet sich nahe dem Niveau des Daches. Diese Düse (7) ist so angeordnet, daß sie einen konischen Strom von Tröpfchen mit einem Halbkonuswinkel von 10° austrägt, wobei ihre Achse (8) unter einem Winkel von 47° zur Horizontalen liegt. Die Gasstrahldüse (16) ist mit ihrem Auslaß 25 cm unterhalb und 7 cm hinter der Sprühdüse (7) vorgesehen und mit ihrer Achse unter 60° zur Horizontalen angeordnet. Die Gasaustragsöffnung (12) ist 50 cm hoch, wobei ihre Oberseite die gleiche Höhe wie die Düse (7) hat. Die Brückenwand (14) am abströmseitigen Ende der Sprühzone (9) ist von der Gasstromaustragsöffnung (12) 2,8 Meter entfernt. Der Kanal (Abschnitt) (13) hat die gleiche Höhe wie die Sprühzone (9); sein Austrittsschlitz (15) eine Höhe von 50 cm oberhalb des Niveaus der Bandbahn (1). Die Länge des Kanals beträgt 4 Meter.

Die Vorrichtung ist insbesondere für die Abscheidung von Zinnoxidüberzügen ausgehend von einer Lösung von Zinn(II)chlorid als Überzugsvorläufermaterial ausgelegt.

Unter der Verwendung einer solchen Vorrichtung wurde ein Zinnoxidüberzug von 750 nm Dicke auf einem 6 mm dicken Glasband ausgebildet, das bei einer Geschwindigkeit von 8,5 m/min durchlief. Das Glas trat in die Überzugskammer bei einer Temperatur von 600 °C ein; das verwendete Überzugsvorläufermaterial war eine wäßrige Lösung aus Zinn(II)chlorid, das Ammoniumbifluorid enthielt, um Dotierungselemente im Überzug zu haben. Diese Lösung wurde aus der Düse bei einem Durchsatz von 220 l/h versprüht, während die Düse quer über die Bandbahn bei 22 Zyklen in der Minute hin- und herbewegt wurde.

Die Vorkammer (33) war im wesentlichen geschlossen; die darin befindliche Atmosphäre durch elektrische Widerstandsheizeinrichtungen erwärmt.

Strahlungsheizer in der Decke der Sprühzone wurden eingeschaltet und Gas durch die Öffnung (12) bei einem Durchsatz von 7000 Nm³/min und einer Temperatur von 400 °C ausgetragen. Gas wurde aus dem Bereich unterhalb der Bandberuhigungskammern (23) bei einer Temperatur von 600 °C ausgetragen.

Im Betrieb hat sich gezeigt, daß zu dem Zeitpunkt, zu dem der Strom versprühten Überzugsvorläufermaterials das Niveau des Bandes erreichte, ein wesentlicher Anteil des Lösungsmittels aus dem Strom

verdampft war, was sehr kleine Tröpfchen flüssigen Zinn(II)chlorids und von Zinn(II)chloriddämpfen beließ, die das Glas bei Beginn der Überzugsbildung kontaktierten. Die Sprühzone (9) oberhalb des Bandes war mit einer zirkulierenden, mit Zinn(II)chloriddampf beladenen Atmosphäre gefüllt; diese wurde durch den Auslaßschlitz (15) und in den Kanal (13) durch Saugkräfte abgesogen, die in der Abgasleitung (17, 18, 19) erzeugt waren. Es hat sich herausgestellt, daß die Atmosphäre in der Überzugskammer (6) im wesentlichen klar bis in den Bereich in der Nachbarschaft des Tröpfchenstroms war, was darauf hinwies, daß im wesentlichen das gesamte Zinn(II)chlorid und Lösungsmittel außerhalb des Stroms in Dampfphase war, so daß über den größeren Teil der Länge der Überzugskammer (6), in welcher das Glas dem Überzugsvorläufermaterial ausgesetzt war, die Atmosphäre in dieser Kammer (1) im wesentlichen frei von Material in der flüssigen Phase war. Natürlich enthielt der Kanal (13) auch Überzugsreaktionsprodukte. Die erzeugten Kräfte und die Geometrie dieses Kanals waren derart, daß das den Austrittsschlitz (16) verlassende atmosphärische Material abgebremst wurde und die ziemlich dichten Zinn(II)chloriddämpfe versuchten, eine Schicht in Kontakt mit dem im Bildungszustand befindlichen Überzug zu bilden, was eine Konditionierung dieses Überzugs möglich machte, während der weniger dichte Lösungsmitteldampf sowie die Überzugsreaktionsprodukte dazu neigten, direkt gegen die Auslaßleitung zu strömen. Als ein Ergebnis dieser Tatsachen hatte der gebildete Überzug eine feine Kristallstruktur an der Glas/Überzugsgrenzfläche, die zu einer Überzugsstruktur hoher Qualität und Gleichförmigkeit und damit zu guten optischen Eigenschaften führte; der Einschluß von Überzugsreaktionsprodukten, die zu Fehlern führten, wurden fast ganz vermieden.

Besonders bemerkenswert war die sehr geringe Trübung und die sehr gleichförmige Trübung, die das überzogene Glas zeigte.

Figuren 2 und 5:

In den Figuren 2 und 5 sind Teile, die analoge Funktionen wie in Figur 1 haben, mit den entsprechenden Bezugszeichen bezeichnet.

In der Sprühzone (9) am anströmseitigen Ende der Überzugskammer (6) fehlt die Austragsleitung (11), wird jedoch durch ein Paar von Leitungen (35) mit Austragsöffnungen (36) ersetzt, die gegeneinander zum Austragen vorgewärmten Gases von sich gegenüberliegenden Seiten der Achse (8) des zu versprühenden Stroms an Überzugsvorläufermaterial gerichtet sind. Keine anderen Heizeinrichtungen für die Überzugskammer sind oberhalb des Niveaus des Bandes (1) gezeigt. Die Austragsöffnungen (36) erstrecken sich fast über die volle Breite der Überzugskammer (6); sie sind auf das obere Drittel der Höhe der Sprühdüse (7) oberhalb des Substrates begrenzt. Nach einer Variante haben die Austragsöffnungen (36) eine geringere Breite; sie werden hin und her über die Sprühzone tandemartig mit der Sprühdüse (7) bewegt.

Am abströmseitigen Ende der Sprühzone (9) ist die Dachkonstruktion (5) nach unten geneigt und bildet eine vertikale Brückenwandung (14), in welcher ein über die volle Breite gehender Einlaß (37) für die Abgasleitung (38) zum Ansaugen von Dämpfen aus der Sprühzone angeordnet ist, um die Bildung jeglicher stagnierender Zone hierin zu verändern.

In Abströmrichtung hinter dem Austrittsschlitz (15) unterhalb der Brückenwandung (14) ist die Dachkonstruktion (5) fortgesetzt und bildet einen Kanalabschnitt (13) der Überzugskammer (6), der die gleiche Höhe wie der Austrittsschlitz hat.

Über die Länge des Kanals (13) sind Abgaseinrichtungen an jeder Seite der Überzugskammer unterhalb des Niveaus der Substratbahn angeordnet. Diese Abgaseinrichtungen umfassen eine Vielzahl von Auslaßkästen, die oben offen sind und die mit den seitlichen Abgasleitungen (40) in Verbindung stehen. In Figur 3 erkennt man, daß diese Abgaskästen (39) über die volle Länge der Substratbahn, die vom Kanal eingenommen ist, sich erstrecken, und daß der anströmseitige Abgaskasten tatsächlich unterhalb der Sprühzone (9) angeordnet ist. Nach oben und innen von den Abgaskästen sich erstreckend sind Umlenkleche (41) vorgesehen, die unter die Ränder der Substratbahn und nach oben zwischen die vorderen Rollen (2) sich erstrecken. Diese Anordnung führt zu einer wirksamen Trennung der Atmosphären vertikal oberhalb und vertikal unterhalb der Substratbahn längs des Kanals.

Um zu verhindern, daß Überzugsvorläufermaterial und anderes atmosphärisches Material nach unten längs der Seiten der Substratbahn über einen mehr anströmseitigen Bereich der Sprühzone (9) strömt, sind Gebläse (50) vorgesehen, die vorgewärmte Luft austragen und einen nach oben gerichteten Strom relativ sauberen Gases gegen die Seitenwandungen der Überzugskammer dort aufrechterhalten. Dies führt auch zu einem gewissen Grad an Schutz für diese Wandungen gegen Korrosion aufgrund der Atmosphäre innerhalb der Kammer.

Beispiel 2:

Die Vorrichtung nach Figur 2 wurde verwendet, um einen Überzug der gleichen Dicke wie nach Beispiel 1 unter Verwendung des gleichen Vorläufermaterials und auf einem Glasband der gleichen Dicke, das sich bei gleicher Geschwindigkeit bewegte, auszubilden. Die Sprühdüse (7) wurde auch wie in Beispiel 1 gesteuert. Die Überzugskammer (6) hatte eine Gesamtlänge von 7,5 Metern.

Das Glas trat in die Überzugskammer (6) bei einer Temperatur von 600 °C ein; auf 500 °C vorgewärmte Luft wurde bei einem Durchsatz von 3600 Nm³/h aus jeder der Austragsöffnungen (36) ausgetragen. Dadurch

verdampfte ein größerer Teil des versprühten Materials während seines Wegs gegen das Band, während ein Reststrom weiterging und zwangsweise gegen das Glas aufschlug.

Die Ansaugung unter dem Bahnniveau von atmosphärischem Material längs des Kanals führt dazu, daß eine Schicht an mit Vorläuferdampf beladener Atmosphäre in Kontakt mit dem Dampf nach unten gehalten wird und den Finish bzw. die Fertigstellung des Überzugs begünstigt. Dieses Ansaugen erfolgte bei einem Gesamtdurchsatz von etwa 70000 m³/h bei einer mittleren Temperatur von etwa 350 °C.

Dies führte auch zu ausgezeichneten Ergebnissen, was die gleichförmig hohe Qualität des gebildeten Überzugs, insbesondere hinsichtlich seines niedrigen und gleichförmig niedrigen Trübungsfaktors, betraf.

10 Figur 3:

In Figur 3 sind bei gleicher Funktion gleiche Teile mit gleichen Bezugszeichen wie in den Figuren 1 und 2 bezeichnet.

Die Sprühzone (9) ist von ähnlicher Gestalt wie in Figur 1 gezeigt, in Figur 3 umfassen jedoch die Einrichtungen zum Einführen vorgewärmten Gases in diese Zone eine Austragsleitung (42), die in einer Vielzahl von Austragsöffnungen im Dach (5) der Überzugskammer enden und über den größten Teil seines Bereichs verteilt sind. Die Bahn der Überzugsdüse (7) läuft längs einer anströmseitigen Endwand (43) der Überzugskammer.

Unterhalb der anströmseitigen Stirnwand (43) ist die in den Figuren 1 und 2 gezeigte Schirmwand (30) durch eine Brückenwand (44) ersetzt, die einen ziemlich größeren Eintrittsschlitz (31) möglich macht, so daß das atmosphärische Material in Kontakt mit dem Glas und in die Überzugskammer aus der Vorkammer leichter gesogen werden kann. Gewünschtenfalls kann diese Brückenwandung (44) höhenstellbar zum Verändern der Öffnung des Eintrittsschlitzes (31) sein. Eine zusätzliche Gasaustragsleitung (45) ist vorgesehen, um vorgewärmtes Gas nach unten in die Vorkammer auszutragen und die Schicht atmosphärischen Materials unmittelbar oberhalb des Substrats (1) wenigstens bis zu der Zone zu steuern, wo der Strom an Überzugsmaterial (8) gegen das Glas auftrifft.

Diese Ausführungsform der Erfindung benutzt also das erfinderische Prinzip in der hiermit zusammenhängenden Anmeldung A 3040/86 (AT-PS ...).

Wie in Figur 2 hat der Kanal die gleiche Höhe wie der Austrittsschlitz für die Sprühdüse.

Am abströmseitigen Ende des Kanals (13) wird atmosphärisches Material in die Abgasleitung (46) mit einem Schlitz (47) eingesaugt, der zum Teil durch einen gekrümmten Krümmerstutzen (scoop) (48) gebildet wird, der sich oberhalb der Bahn des Substrats quer über die volle Breite des Kanals erstreckt und im wesentlichen sein abströmseitiges Ende schließt. Dieser Krümmerstutzen (38) kann nach Wunsch schwenkbar gelagert sein, so daß er für einen Minimalabstand zum Substrat (1) eingestellt werden kann. Auch am abströmseitigen Ende des Kanalabschnitts (13) wird atmosphärisches Material in den Abgasstutzen (49) gesaugt, der an jeder Seite der Überzugskammer angeordnet ist, um eine seitliche Verbreitung des atmosphärischen Materials, das längs der Überzugskammer strömt, zu begünstigen. Dieses Material wird auch daran gehindert, unter das Substrat zu strömen, und zwar durch Umlenkleche, beispielsweise (21), die von den Seiten der Überzugskammer über die Substratränder im wesentlichen längs der gesamten Länge des Kanals sich erstrecken und ein gutes Stück in die Sprühzone, fast bis zu deren anströmseitigem Ende, hineinreichen.

40 Beispiel 3:

Die Vorrichtung der Figur 3 wurde verwendet, um einen Überzug aus einem Gemisch von Titandioxid und Ferrioxid auf 5 mm dicken Glasscheiben, die mit 10 m/min durchliefen, zu bilden, wobei eine Ausgangslösung von Titanacetylacetonat und Eisen(III)acetylacetonat verwendet wurde. Das Glas trat in die Überzugskammer (6) bei einer Temperatur von 580 °C ein; die Kammer war 6 Meter lang.

Die Lösung wurde bei einem Durchsatz von 80 l/min. und einem Druck von etwa 25 bar ausgetragen und ergab einen Überzug von 45 nm Dicke, der gelblich und hochreflektiv war. Die Sprühdüse befand sich auf einer Höhe von 1,2 Metern oberhalb des Bandes, war gegen die Horizontale um 30° geneigt und wurde über der Substratbahn bei einer Geschwindigkeit von 20 Zyklen pro Minute bewegt.

Auf 350 °C vorgewärmte Luft wurde durch das Dach der Sprühzone bei einem Durchsatz von etwa 1500 Nm³/h geblasen; auf 580 °C vorgewärmte Luft wurde in die Vorkammer (33) bei einem Durchsatz von etwa 3000 Nm³/h geblasen. Teil des versprühten Stroms vor dem Kontakt mit dem Glas verdampft; ein Teil ging wegen Zwangsaufschlag gegen das Glas weiter.

Die Sauggeschwindigkeit an der abströmseitigen Auslaßleitung (46, 49) wurde so gesteuert, daß die Gesamtmenge an geblasenem oder in die Überzugskammer abgesaugtem Gas kompensiert wurde, und zwar wurde in zweckmäßigerweise für die Erzeugung von Gas innerhalb der Kammer aufgrund von Verdampfen des versprühten Materials zu sorgen. Dieses Verfahren führte auch zur Bildung eines höchst gleichförmigen und im wesentlichen fehlerfreien Überzugs.

60 Figur 4:

Wie vorher sind gleiche Teile mit gleichen Bezugszeichen wie in den vorhergehenden Figuren bezeichnet.

Bei der Ausführungsform der Figur 4 ist die einzelne hin- und hergehende Sprühdüse (7) der vorhergehenden Figuren ersetzt durch eine Vielzahl solcher Düsen, obwohl nur eine gezeigt ist. Diese Düsen (7) gehen hin und her längs Teilen einer nicht dargestellten Bahn, die zwischen einem Paar von Gasaustragsleitungen (35) mit nach unten geneigten Austragsöffnungen (51) verlaufen, die über die volle Breite der Überzugskammer sich erstrecken.

Die Dachkonstruktion (5) geht in einem kontinuierlichen, teilweise gekrümmten Profil oberhalb der Sprühzone (9) nach unten und geht weiter nach unten, so daß der Kanal (13) von zunehmender Höhe in Abströmrichtung ist; hierdurch wird eine glatte, im wesentlichen abströmseitige Materialströmung innerhalb der Überzugskammer (6) erleichtert. Wie in Figur 3 sind die Abgasleitungen (49) zum Ansaugen atmosphärischen Materials aus dem Kanal an seinem abströmseitigen Ende vorgesehen; in dieser Figur nehmen diese Saugeinrichtungen jedoch geringfügig mehr als die Hälfte der Länge des Kanals ein. Das Absenken des Dachs (5) des Kanals kompensiert die verminderte Menge an längs des Kanals aufgrund der gesteigerten Absaugung strömenden Materials.

Am anströmseitigen Ende der Überzugskammer geht die Stirnwand (43) bis nahe der Bahn des Substrats (1) nach unten und schließt im wesentlichen dies Ende der Kammer, und kurz in Strömungsrichtung hinter der Stirnwand ist eine Hilfsgasaustragsleitung (52) zum Austragen vorgewärmten Gases in diese Kammer benachbart dem Substrat vorgesehen, um in Abströmrichtung zu strömen, die Atmosphäre in Kontakt mit dem Substrat zu konditionieren, wo dieses zum ersten Mal durch das Überzugsvorläufermaterial kontaktiert wird, und um die Ansammlung von Dampf gegen die anströmseitige Stirnwand (43) zu unterbinden.

Am abströmseitigen Ende der Sprühzone sind ein Paar horizontal gerichtete, nach innen geneigte Gasstrahlaustragsdüsen (53) vorgesehen, um den Überzugsvorläuferdampf mitzureißen, der innerhalb der Sprühzone innen von den Seitenwandungen des Kanals und in Abströmrichtung weg erzeugt wird.

Beispiel 4:

Ein 400 nm dicker fluordotierter Zinnoxidüberzug wurde auf einem 4 mm dicken Glasband ausgebildet, das aus einer Float-Kammer bei einer Geschwindigkeit von 8,5 m/min. lief und in die Überzugsstation bei einer Temperatur von 600 °C einlief. Die Überzugskammer hatte eine Gesamtlänge von 8 Metern.

Das verwendete Überzugsvorläufermaterial war eine wäßrige Lösung von Zinn(II)chlorid, welches Ammoniumbifluorid enthielt, um Dotierungselemente im Überzug vorzusehen. Diese Lösung wurde aus den Düsen bei einem Durchsatz von 110 l/h versprüht. Die Düsen waren sämtlich parallel und gegen die Horizontale um 75° geneigt. Sie waren 1,5 m oberhalb des Substrats angeordnet.

Auf 550 °C vorgewärmte Luft wurde bei einem Durchsatz von 5000 Nm³/h aus den beiden Austragsöffnungen (51) ausgetragen und riß verdampfte Vorläuferlösung mit; die aus der Hilfsgasaustragsleitung (52) ausgetragene Luft wurde auch auf 500 °C vorgewärmt. Das Ansaugen oberhalb des Niveaus des Substrats wurde gesteuert, um die Menge des Gases auszugleichen, das eingeführt wurde oder geformt wurde innerhalb der Überzugskammer, und um eine allgemeine Abströmung des Materials zu begünstigen.

Auf 600 °C vorgewärmte Luft wurde bei einem Durchsatz von 3000 Nm³/h aus den Austragsöffnungen (22) unterhalb der Substratbahn ausgetragen.

Das Verfahren führte auch zur Bildung eines höchst gleichförmigen Überzugs, der im wesentlichen frei von lokalen Defekten oder Fehlern und mit einem sehr niedrigen und gleichförmig niedrigen Trübungsfaktor war.

Beispiele 5 bis 8:

Nach einer Variante zu jedem der oben genannten Beispiele wird die Vorrichtung verwendet, um einen Überzug auf einem Glas auszubilden, das in Scheiben geschnitten und wieder erwärmt wurde, und zwar nach Verfahren, die anderswo beschrieben sind.

Die Ergebnisse sind ähnlich.

PATENTANSPRÜCHE

1. Vorrichtung zum pyrolytischen Bilden oder Formen eines Metallverbindungsüberzugs auf einer Oberseite eines heißen Glassubstrats in Scheiben- oder Bandform mit Fördereinrichtungen zum Fördern eines Substrats in Bewegungsrichtung längs einer Bahn, einer Überzugsstation mit einer Dachkonstruktion, die eine Überzugskammer bildet, die nach unten gegen diese Bahn offen ist und mit Einrichtungen zum Versprühen einer Überzugsvorläuferlösung in diese Kammer nach unten gegen das Substrat, wobei in der Überzugskammer Heizeinrichtungen zum Liefern von Wärme an die Sprühzone und Absaugeinrichtungen für atmosphärisches Material vorgesehen sind, wobei die Überzugsstation zwischen dem Austritt aus einer Bandformungsanlage und dem Eintritt in einen (Tunnel) Kühllofen angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Sprühein-

- richtungen (7) oberhalb der Substratbahn (1) in einer Höhe von wenigstens 75 cm angeordnet sind, daß die Dachkonstruktion (5) einen Kanalteil (13) der Überzugskammer (6) bildet, die von der Sprühzone (9) in Abströmrichtung verläuft und eine Gesamtlänge von wenigstens 2 Metern aufweist, und daß die Absaugeinrichtungen (17, 18, 19, 39, 46, 49) am abströmseitigen Ende der Überzugskammer (6) angeordnet sind und das atmosphärische Material innerhalb dieses Kanals (13) längs der Substratbahn zu einem abströmseitigen Ende des Kanals (13) in die Auslaß- oder Abgasleitung fördern.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Überzugskammer (6) eine Länge von wenigstens 5 Metern aufweist.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Sprüheinrichtungen (7) wenigstens 1 Meter, vorzugsweise wenigstens 1,2 Meter, oberhalb der Substratbahn (1) befinden.
4. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß am abströmseitigen Ende der Sprühzone (9) die Dachkonstruktion (5) im wesentlichen vertikal nach unten geht und einen in den Kanal führenden Austrittsschlitz (15) bildet.
5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Höhe dieses Austrittsschlitzes (15) höchstens gleich der halben Höhe zwischen Sprühquelle und Substratbahn ist.
6. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in an sich bekannter Weise wenigstens ein Teil der Länge des Kanals eine geringere Höhe als die Sprühzone (9) aufweist.
7. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dachkonstruktion (5) gegen die Substratbahn in Abströmrichtung über die Länge des Kanals gemäß einem kontinuierlichen, teilweise gekrümmten Profil konvergiert.
8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Dachkonstruktion (5) eine Brückenwandung (14) über der Substratbahn umfaßt, die einen Austrittsschlitz (15) von der Sprühzone (9) bildet und diese Zone vom anschließenden Kanal (13) trennt, wobei dieser Kanal eine Höhe größer als die des Austrittsschlitzes (15) hat.
9. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Sprüheinrichtung (7) so angeordnet ist, daß sie in an sich bekannter Weise Überzugsvorläufermaterial nach unten und in Abströmrichtung versprüht.
10. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Zufuhreinrichtungen (16) vorgesehen sind, um Überzugsvorläufermaterial und wenigstens einen Gasstrom in die Sprühzone (9) in sich schneidenden Richtungen abzugeben.
11. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine solche Zufuhreinrichtung (16) vorgesehen ist, deren Zufuhröffnung in der oberen Hälfte der Höhe zwischen Sprühquelle und Substratfläche angeordnet ist.
12. Vorrichtung nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß Einrichtungen zum Vorwärmen der Gasströme vorgesehen sind.
13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine solche Gaszufuhreinrichtung angeordnet ist, die einen Gasstrom anströmseitig zur Achse der Überzugsvorläufersprüheinrichtung abgibt.
14. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in an sich bekannter Weise nach unten gerichtete Strahlungsheizeinrichtungen (10) oberhalb der Sprühzone (9) vorgesehen sind.
15. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Einrichtungen zum Beheizen des Kanals von oben vorgesehen sind.
16. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß anströmseitig zur Achse der Vorläufersprüheinrichtungen Strahleinrichtungen vorgesehen sind, um einen Gasstrahl nach unten nahe dieser Achse auszutragen und hierdurch das versprühte Überzugsvorläufermaterial abzuschirmen.
17. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in an sich bekannter

Weise die Überzugsvorläufersprüheinrichtung eine Sprühdüse (7) sowie Einrichtungen umfaßt, um wiederholt diese Düse längs einer Bahn quer zur Substratbahn zu bewegen oder zu verschieben.

- 5 18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 16 oder 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß in an sich bekannter Weise Einrichtungen vorgesehen sind, um wiederholt die Schirmgasstrahleinrichtung längs einer Bahn quer zu dieser Bahn in Tandem mit der Überzugsvorläuferdüse (7) zu bewegen oder zu verschieben.
- 10 19. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß in an sich bekannter Weise Einrichtungen (24, 25, 26) vorgesehen sind, um ein Gas nach oben vorbei an jeder Seite der Substratbahn in der Sprühzone zu blasen.
- 15 20. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß in an sich bekannter Weise die Abgasleitung am abströmseitigen Ende dieser Überzugskammer (6) angeordnet ist und mit einem oder mehreren Einlässen über der Substratbahn (1) angeordnet ist und sich quer wenigstens über den Hauptteil ihrer Breite erstreckt.
- 20 21. Vorrichtung nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß in an sich bekannter Weise ein Auslaßkrümmer (48) oder eine Auslaßschaufeleinrichtung an dem über der Bahn angeordneten Abgaseinlaß vorgesehen ist.
- 25 22. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß Einrichtungen (41) vorgesehen sind, um die Strömung atmosphärischen Materials vorbei an den Seiten der Substratbahn und zwischen den Zonen vertikal oberhalb und vertikal unterhalb dieser Bahn über wenigstens einen Teil der Länge der Überzugskammer (6) zu leiten.
- 30 23. Vorrichtung nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet**, daß die strömungsunterbindenden Einrichtungen Umlenkbleche (41) umfassen.
- 35 24. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß Absaugeinrichtungen (40, 49) in seitlichen Auslaß- oder Abgasleitungen angeordnet sind, die atmosphärisches Material oberhalb der Substratbahn aus der Mitte der Bahn nach außen über wenigstens einen Teil dieses Kanals abziehen.
- 40 25. Vorrichtung nach Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet**, daß die seitliche Abgas- oder Auslaßleitung (40, 49) sich im wesentlichen längs des gesamten Kanals (13) erstreckt.
- 45 26. Vorrichtung nach Anspruch 24 oder 25, **dadurch gekennzeichnet**, daß die seitliche Absaugleitung (39, 40) Eintritte unterhalb des Niveaus der Substratbahn aufweist.
- 50 27. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß Einrichtungen (50) zum Einblasen von Gas in die Umgebung des Substrats vorgesehen sind, so daß ein kontinuierlicher Strom in Abströmrichtung unterhalb jedes Randes der Substratbahn (1) und längs wenigstens eines Teils der von der Überzugskammer (6) eingenommenen Bahnlänge gebildet wird.
- 55 28. Vorrichtung nach Anspruch 27, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Einrichtungen (50) zum Einblasen von Gas zur Bildung eines Gasstroms unter dem Niveau der Bahn so angeordnet sind, daß der Gasstrom über die volle Breite der Substratbahn (1) gebildet wird.
- 60 29. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Begrenzungswandung (27) oberhalb der Substratbahn vorgesehen ist, die sich über die volle Breite der Überzugskammer erstreckt und im wesentlichen deren abströmseitiges Ende schließt.
30. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß Einrichtungen vorgesehen sind, die das Gas durch einen Substrateintrittsschlitz (31) der Überzugskammer (6) von deren Anströmseite zum Vorwärmen desselben einbringen.
31. Vorrichtung nach Anspruch 30, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Einrichtungen (31) für den Gaseintritt und/oder die Gestalt des Eintrittsschlitzes derart ausgebildet sind, daß ein größerer Volumenströmungsdurchsatz eines solchen Gases über die Ränder der Substratbahn als über deren Mitte erfolgt.
32. Verfahren zur pyrolytischen Bildung eines Metallverbindungsüberzuges auf einer Oberfläche eines heißen Glassubstrats in Scheiben- oder Bandform während deren Förderung in Abströmrichtung längs einer Bahn durch eine Überzugskammer, in welcher wenigstens ein Strom der Überzugsvorläuferlösung nach unten gegen

- das Substrat versprüht wird, eine Sprühzone durch Heizeinrichtungen erwärmt wird und atmosphärisches Material mittels Absaugeinrichtungen abgesaugt wird, wobei das Glassubstrat ein frisch geformtes Band heißen Glases ist und der Überzug gebildet wird, nachdem dieses Band eine Bandformungsanlage verläßt und bevor es in einen Kühllofen eintritt, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Sprühzone der Überzugskammer für
- 5 eine Verdampfung eines Teiles des Überzugsvorläufermaterials, bevor dieses das Substrat erreicht, erwärmt wird, um die Atmosphäre in der Sprühzone mit verdampftem Überzugsvorläufermaterial zu beladen, daß die Lösung mit ausreichender Energie versprüht wird, um ein zwangsweises Auftreffen des restlichen versprühten Überzugsvorläufermaterials gegen das Substrat sicherzustellen und den Beginn des Überziehens der Substratfläche zu initiieren, und daß die mit Überzugsvorläufermaterial in der Dampfphase beladene
- 10 Atmosphäre durch die Absaugeinrichtungen veranlaßt wird, in Abströmrichtung aus der Sprühzone längs und in Kontakt mit der überzogenen Substratfläche für eine Kontaktzeit von wenigstens 10 Sekunden zu strömen, wonach das restliche Material dieses mit Vorläufer beladenen Stroms von dem Substrat fort gerichtet wird.
33. Verfahren nach Anspruch 32, **dadurch gekennzeichnet**, daß jedes Längeninkrement des Substrats dem
- 15 Überzugsvorläuferdampf für wenigstens 20 Sekunden ausgesetzt wird.
34. Verfahren nach Anspruch 32 oder 33, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Überzugsvorläuferlösung aus einer Quelle versprüht wird, die wenigstens 75 cm und vorteilhaft wenigstens 1,2 Meter oberhalb der Substratfläche sich befindet.
- 20 35. Verfahren nach einem der Ansprüche 32 bis 34, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mit Dampf beladene Atmosphäre aus der Sprühzone in einen abströmseitigen Kanalteil der Sprühkammer über einen Austrittsschlitz geringerer Höhe als der der Sprühzone abgezogen wird.
- 25 36. Verfahren nach Anspruch 35, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Höhe des Austrittsschlitzes höchstens gleich der halben Höhe zwischen Sprühquelle und Substratfläche eingestellt wird.
37. Verfahren nach einem der Ansprüche 32 bis 36, **dadurch gekennzeichnet**, daß die abströmseitige, mit Vorläufermaterial beladene Strömung innerhalb des Kanals beheizt wird.
- 30 38. Verfahren nach einem der Ansprüche 32 bis 37, **dadurch gekennzeichnet**, daß in an sich bekannter Weise die Überzugsvorläuferlösung nach unten und in Abströmrichtung versprüht wird.
39. Verfahren nach einem der Ansprüche 32 bis 38, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Überzugsvorläufermaterial und wenigstens ein Gasstrom in diese Sprühzone so eingeführt werden, daß deren Bahnen sich hierin schneiden.
- 35 40. Verfahren nach Anspruch 39, **dadurch gekennzeichnet**, daß wenigstens ein Gasstrom aus einer Öffnung ausgetragen wird, die sich in der oberen Hälfte der Höhe zwischen Sprühquelle und Substratfläche befindet.
- 40 41. Verfahren nach Anspruch 39 oder 40, **dadurch gekennzeichnet**, daß wenigstens ein Gasstrom aus vorerwärmtem Gas besteht.
42. Verfahren nach einem der Ansprüche 39 bis 41, **dadurch gekennzeichnet**, daß wenigstens ein Gasstrom anströmseitig zur Bahn der versprühten Überzugsvorläuferlösung eingeblasen wird.
- 45 43. Verfahren nach einem der Ansprüche 32 bis 42, **dadurch gekennzeichnet**, daß Wärme an die Sprühzone wenigstens zum Teil dadurch geliefert wird, daß Strahlungswärme nach unten von oberhalb der Bahn der versprühten Überzugsvorläuferlösung gerichtet wird.
- 50 44. Verfahren nach einem der Ansprüche 32 bis 43, **dadurch gekennzeichnet**, daß anströmseitig zum Strom des Überzugsvorläufermaterials der Strom durch einen Gasstrahl abgeschirmt wird, der kontinuierlich nach unten gegen das Substrat benachbart des versprühten Stroms ausgetragen wird.
- 45 45. Verfahren nach einem der Ansprüche 32 bis 44, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Lösung von Überzugsvorläufermaterial als ein Tröpfchenstrom versprüht wird, der wiederholt quer zur Substratbahn verschoben bzw. bewegt wird.
- 60 46. Verfahren nach einem der Ansprüche 44 und 45, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Abschirmgasstrahl wiederholt quer zur Bahn in Tandem mit dem Strom von Überzugsvorläufermaterial verschoben bzw. bewegt wird.

47. Verfahren nach einem der Ansprüche 32 bis 46, **dadurch gekennzeichnet**, daß Gas nach oben an jeder Seite der Substratbahn in der Sprühzone vorbeigeblasen wird.
- 5 48. Verfahren nach einem der Ansprüche 32 bis 47, **dadurch gekennzeichnet**, daß wenigstens über einen Teil der Länge der Überzugskammer die Strömung atmosphärischen Materials an den seitlichen Rändern des Substrats vorbei und zwischen den Zonen vertikal oberhalb und vertikal unterhalb des Substrats unterbunden wird.
- 10 49. Verfahren nach einem der Ansprüche 32 bis 48, **dadurch gekennzeichnet**, daß Saugkräfte in seitlichen Auslaßleitungen erzeugt werden, die so angeordnet sind, daß atmosphärisches Material oberhalb des Substrats nach außen aus einem mittleren Teil der Substratbahn fort über wenigstens einen Teil der Länge der Überzugskammer strömt.
- 15 50. Verfahren nach Anspruch 49, **dadurch gekennzeichnet**, daß das atmosphärische Material veranlaßt wird, nach außen über eine Zone zu strömen, die sich entlang wenigstens des Hauptteils der Länge dieser Überzugskammer in Abströmrichtung der Zone einer ersten Abscheidung von Überzugsmaterial auf dem Substrat erstreckt.
- 20 51. Verfahren nach Anspruch 49 oder 50, **dadurch gekennzeichnet**, daß das atmosphärische Material nach außen auf ein Niveau unterhalb des Substrats gesaugt wird.
- 25 52. Verfahren nach einem der Ansprüche 32 bis 51, **dadurch gekennzeichnet**, daß Gas in die Umgebung des Substrats derart eingeblasen wird, daß ein kontinuierlicher Strom gebildet wird, der in Abströmrichtung unter jeden Rand des Substrats und längs wenigstens eines Teils der Länge der Überzugskammer strömt.
53. Verfahren nach Anspruch 52, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Gasstrom unterhalb des Substrats in der vollen Breite des Substrats strömt.
- 30 54. Verfahren nach einem der Ansprüche 32 bis 53, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Überzugskammer an ihrem abströmseitigen Ende im wesentlichen geschlossen gehalten wird, so daß ein Austausch atmosphärischen Materials zwischen dem abströmseitigen Ende der Überzugskammer und einem weiteren abströmseitigen Bereich der Substratbahn verhindert wird.
- 35 55. Verfahren nach einem der Ansprüche 32 bis 54, **dadurch gekennzeichnet**, daß vorgewärmtes Gas abströmseitig in der Überzugskammer in Kontakt mit dem Substrat geführt wird.
56. Verfahren nach Anspruch 55, **dadurch gekennzeichnet**, daß das vorerwärmte Gas über die Substratränder mit höherem Volumendurchsatz als über dessen oder deren Mitte eintritt.
- 40

Hiezu 5 Blatt Zeichnungen

45

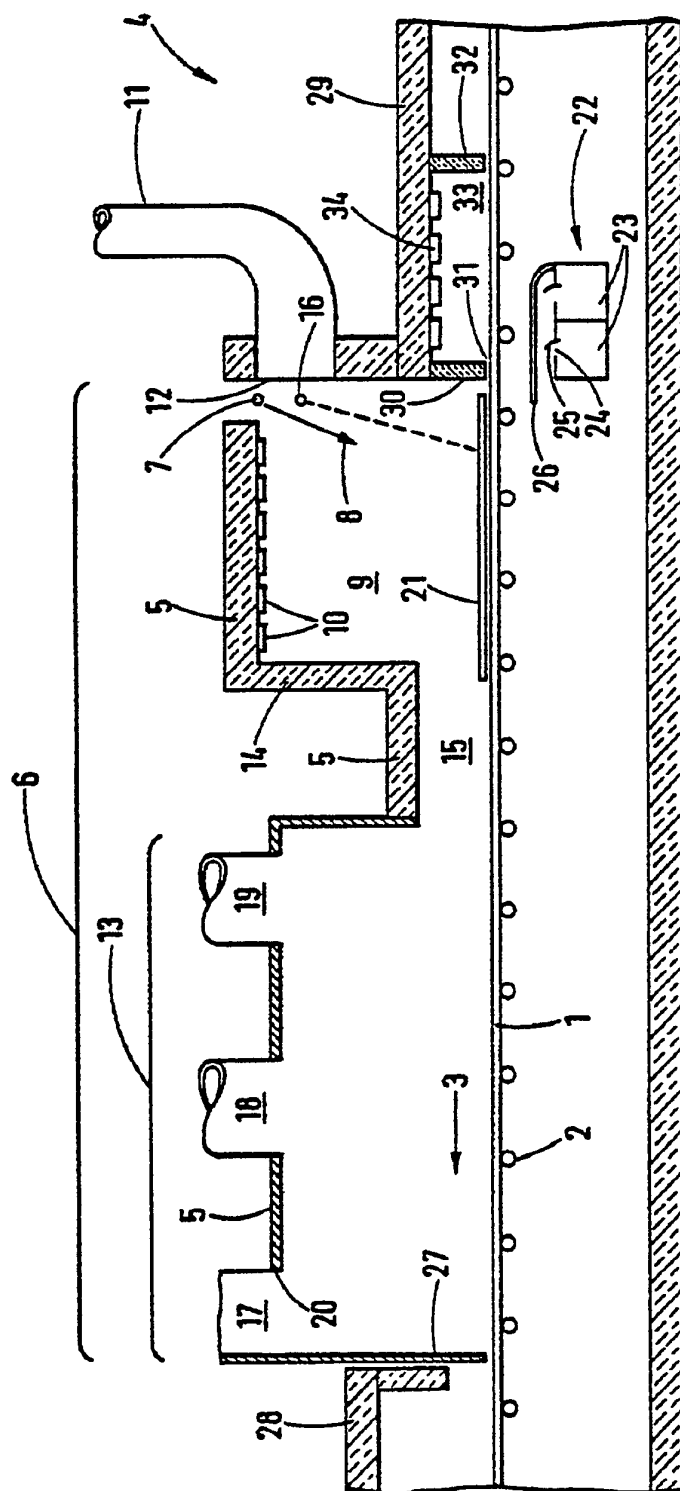


Fig.1

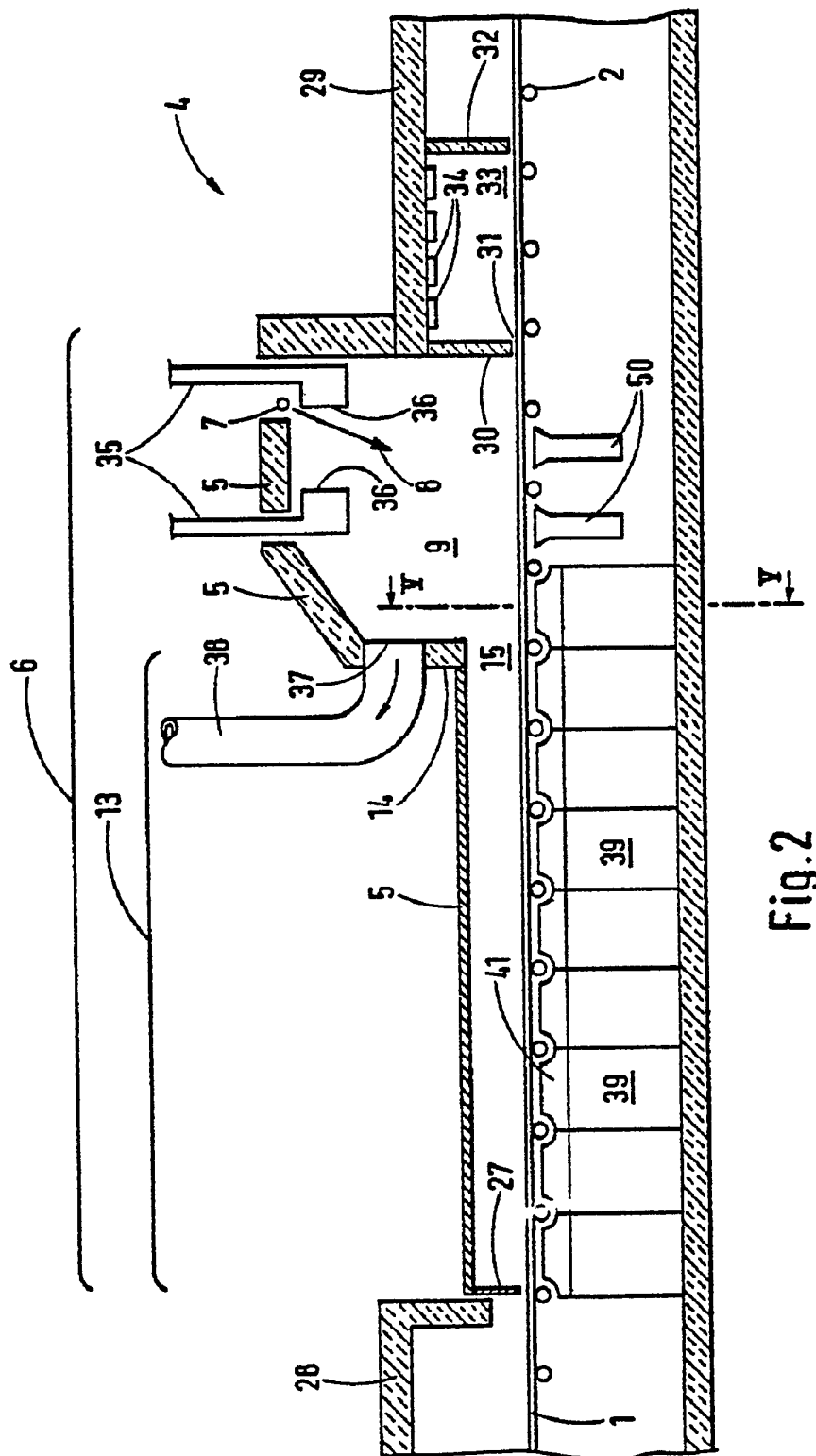


Fig. 2

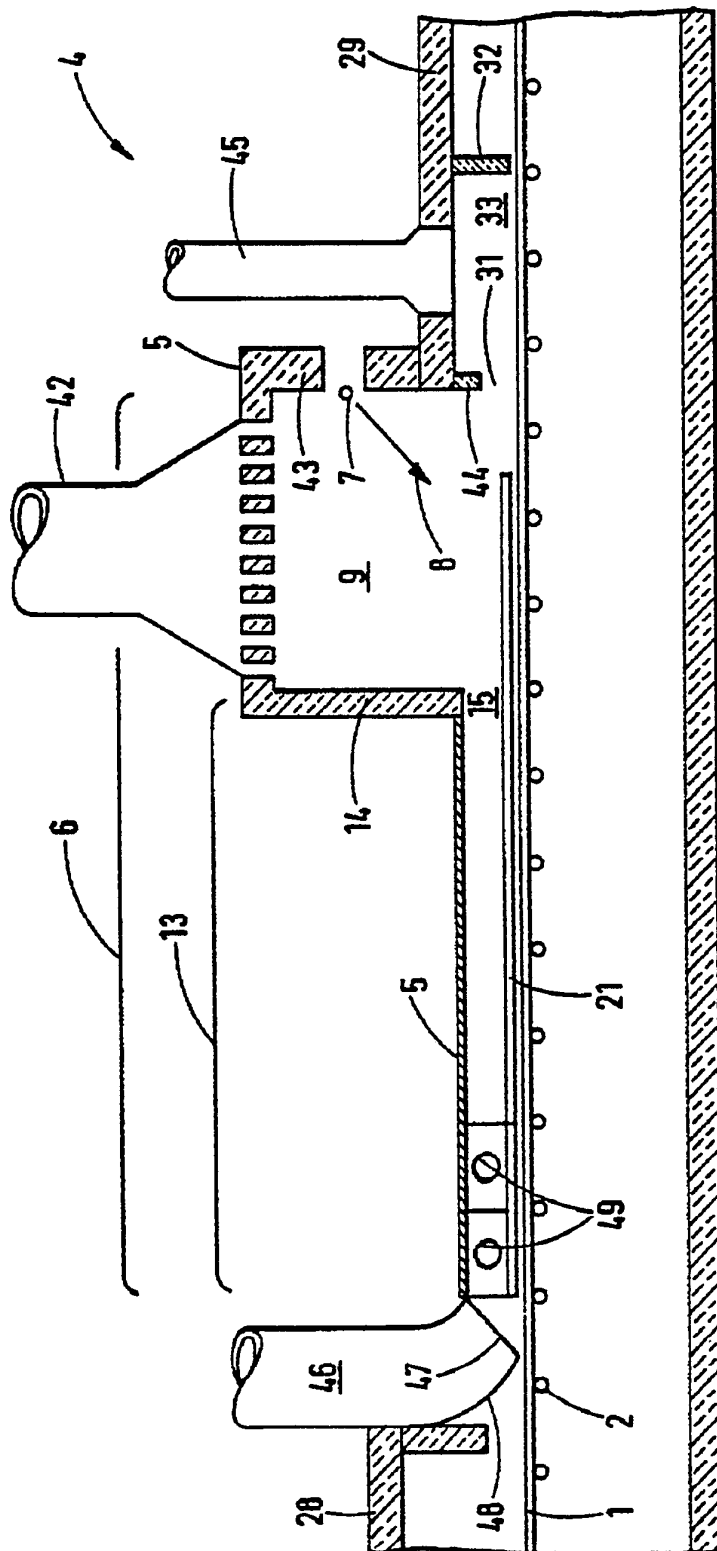


Fig.3

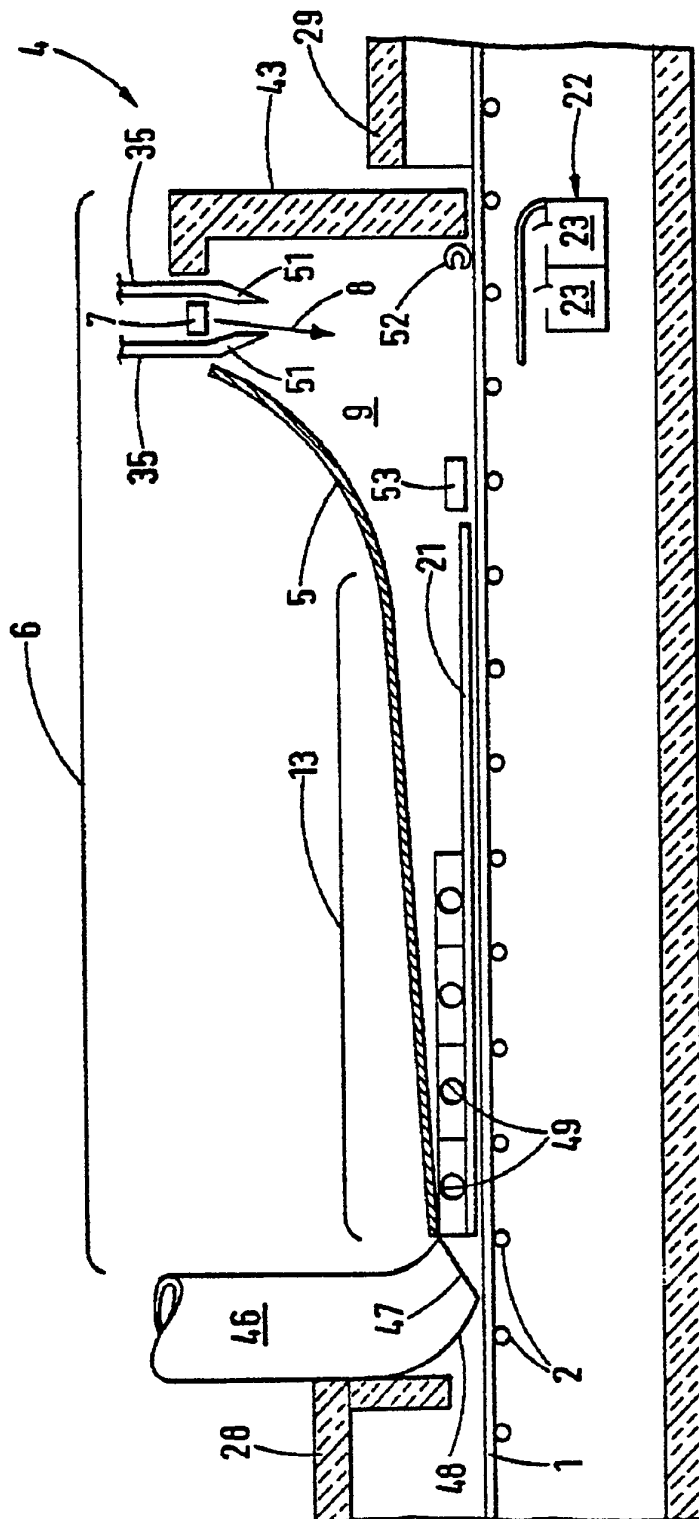


Fig.4

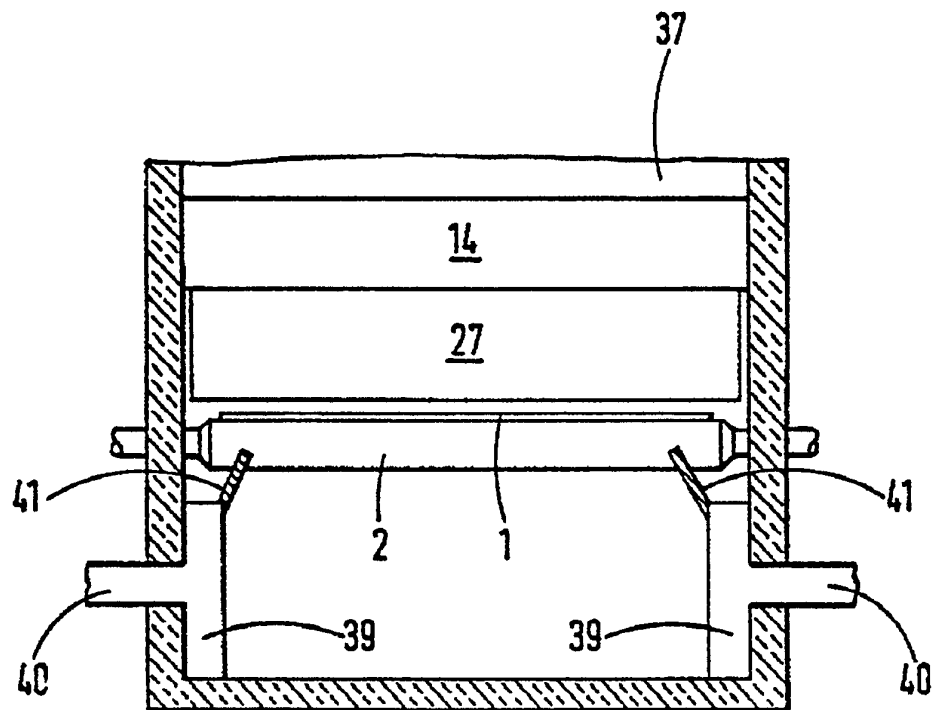


Fig.5