

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. Februar 2012 (02.02.2012)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/013302 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C23C 14/06 (2006.01) C23C 14/35 (2006.01)
C23C 14/14 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/003541

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Juli 2011 (15.07.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2010 032 892.8 30. Juli 2010 (30.07.2010) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **SCHOTT AG** [DE/DE]; Hattenbergstraße 10,
55122 Mainz (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DAMM, Thorsten**
[DE/DE]; Am Eselsborn 8, 55268 Nieder-Olm (DE).
HENN, Christian [DE/DE]; Schulstraße 15, 55546 Frei-
Laubersheim (DE). **HAHN, Andreas** [DE/DE]; St. Jo-
hannisberg 2a, 55606 Hochstetten-Dhaun (DE). **MUTH,**
Stefan [DE/DE]; Hintergasse 29, 64569 Nauheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **SCHOTT AG**; Patentabtei-
lung, Hattenbergstraße 10, 55122 Mainz (DE).

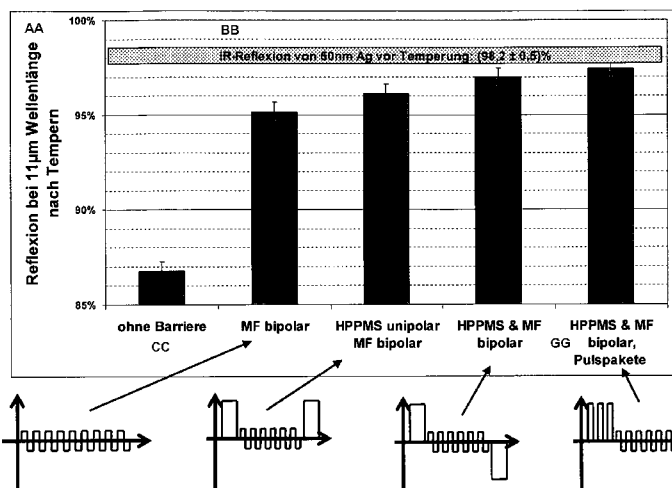
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: COATED PRODUCTS AND METHOD FOR PRODUCING A COATED PRODUCT

(54) Bezeichnung : BESCHICHTETE PRODUKTE UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES BESCHICHTETEN
PRODUKTS



Figur 1

AA Reflection at 11 μm wavelength after tempering
BB IR reflection of 60 nm Ag before tempering (98.2 ± 0.5)%
CC Without barrier
GG HPPMS & MF bipolar, pulse packets

(57) Abstract: The invention relates to a coated product (1), comprising at least one substrate (2), a barrier layer (3), and a functional layer (4), wherein the barrier layer (3) is applied by means of a sole or combined HPPM sputtering process, such that the barrier layer (3) better reduces a change in the chemical composition of the functional layer (4) due to external influences than a barrier layer that is applied by means of processes other than an HPPM sputtering process and that has the same chemical composition and layer thickness as the barrier layer (3). The invention further relates to a method for producing a coated product (1).

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein beschichtetes Produkt (1), umfassend wenigstens ein Substrat (2), eine Barrierschicht (3) und eine funktionelle Schicht (4), wobei, die Barrierschicht (3) mittels eines alleinigen oder kombinierten HPPM-Sputterverfahrens aufgebracht ist, so dass die Barrierschicht (3) eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung der funktionellen Schicht (4) durch äußere Einflüsse besser vermindert, als eine Barrierschicht, die mittels anderer, als HPPM-Sputterverfahren aufgebracht ist und die die gleiche chemische Zusammensetzung und Schichtdicke wie die Barrierschicht (3) aufweist. Weiterhin bezieht sich

die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Produkts (1).



Veröffentlicht:

- *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

Beschichtete Produkte und Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Produkts

Die Erfindung betrifft beschichtete Produkte und ein Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Produkts. Das beschichtete Produkt, umfassend wenigstens ein Substrat, wenigstens eine Barrierschicht und wenigstens eine funktionelle Schicht.

Beschichtete Produkte, die wenigstens ein Substrat, eine Barrierschicht und eine funktionelle Schicht umfassen, sind seit langem bekannt. Die Barrierschicht übernimmt hierbei eine wesentliche Schutzfunktion innerhalb des Produkts, insbesondere gegenüber der funktionellen Schicht, beispielsweise als Sauerstoffdiffusionsbarriere, als Korrosionsschutz gegen Lebensmittel, Korrosionsschutz gegen aggressive Umgebungen, insbesondere bei höheren Temperaturen, Korrosionsschutz gegen aggressive Atmosphären (wie z. B. Schwefel, Selen), Barriere gegen Alkalidiffusion, Barriere gegen Diffusion von Komponenten des Substrats in eine angrenzende funktionelle Schicht. Durch Barrierschichten kann der Einsatzbereich von Produkten, die eine funktionelle Schicht aufweisen, erweitert und neue Anwendungsbereiche erschlossen werden.

Typische Beschichtungsverfahren zum Aufbringen von Barrierschichten basieren auf Chemical-Vapor-Deposition-(CVD)-Prozessen (z. B. PECVD, PICVD) und Physical-Vapor-Deposition-(PVD)-Prozessen (z. B. Mittelfrequenz-(MF)-Magnetron-Sputtern). Wichtig für eine gute Barrierewirkung ist, dass die Barrierschicht dicht, d.h. insbesondere nicht porös, ohne Pinholes aufwächst. Wichtig ist außerdem, dass die Barrierschicht glatt wächst, um weitere Schichten auf die Barrierschicht aufbringen zu können.

Als Materialien für Barrierschichten sind insbesondere Oxide und Nitride und Carbide von Metallen bekannt. Die Barrierewirkung hängt dabei neben der Materialzusammensetzung unter anderem von der Dichte (Porosität, Pinholes) und der Dicke der Barrierschicht ab - in der Regel je dichter und je dicker umso besser.

Beschichtete Glas- oder Glaskeramikprodukte und Verfahren zu deren Herstellung sind aus der Schrift DE 10 2007 033 338 A1 bekannt. Beschrieben wird, dass eine Siliziumnitridschicht auf einer mit einem keramischen Dekor versehenen Oberfläche des Substrats durch reaktives Sputtern, insbesondere durch MF-Magnetronsputtern, abgeschieden wird. Die Siliziumnitridschicht schützt dabei die Dekorschicht vor äußeren Einflüssen, so dass der dekorierte Glas- oder Glaskeramikartikel eine Farbänderung ΔE von weniger als 1,5, nach einer Temperung zwischen 600 und 700 °C zeigt.

Ein beschichtetes Glasprodukt, umfassend ein Glassubstrat mit einer transparenten und leitfähigen Indiumzinnoxid-(ITO)-Schicht, die eine Decksicht aufweist, welche eine Redoxbarriere für die ITO-Schicht bildet, wobei die ITO-Schicht durch gepulstes, hochionisierendes Hochleistungs-Magnetronsputtern (HPPMS) erhalten wird, ist aus der Schrift DE 10 2008 028 141 A1 bekannt.

HPPMS-Verfahren zum Aufbringen transparenter, leitfähiger Oxide werden von V. Sittering et al. in Thin Solid Films 516, Seite 5847 - 5859, (2008) beschrieben.

Aufgabe der Erfindung ist es, ausgehend von diesem Stand der Technik, ein verbessertes beschichtetes Produkt, das wenigstens ein Substrat, wenigstens eine Barrierschicht und wenigstens eine funktionelle Schicht aufweist, bereitzustellen. Die Barrierschicht soll eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung der funktionellen Schicht durch äußere Einflüsse, insbesondere durch andere Bestandteile des Produkts und/oder der Umgebung des Produkts, besser vermindern, als eine im Stand der Technik bekannte Barrierschicht vergleichba-

rer Dicke und Zusammensetzung. Weiterhin ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung solch eines verbesserten beschichteten Produkts bereitzustellen.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein beschichtetes Produkt (1), umfassend wenigstens ein Substrat (2), wenigstens eine Barrierschicht (3) und wenigstens eine funktionelle Schicht (4), wobei die Barrierschicht (3) mittels eines alleinigen oder kombinierten HPPM-Sputterverfahrens aufgebracht ist, so dass die Barrierschicht (3) eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung der funktionellen Schicht (4) durch äußere Einflüsse besser vermindert, als eine Barrierschicht, die mittels anderer, als HPPM-Sputterverfahren aufgebracht ist und die die gleiche chemische Zusammensetzung und Schichtdicke wie die Barrierschicht (3) aufweist.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das beschichtete Produkt (1) ein Substrat (2), das direkt mit einer Schicht (5) versehen wurde, die nicht mittels eines alleinigen oder kombinierten HPPM-Sputterverfahrens aufgebracht wurde.

Vorzugsweise zeigt das beschichtete Produkt (1) folgende Reihenfolgen des Aufbaus:

- Substrat (2),
- Schicht (5),
- funktionelle Schicht (4),
- Barrierschicht (3).

Bei einer bevorzugten Ausführungsform des beschichteten Produkts ist die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der funktionellen Schicht (4) durch äußere Einflüsse mittels Messung der Reflektion elektromagnetischer Strahlung einer bestimmten Wellenlänge durch die funktionelle Schicht (4) ermittelbar (d.h. Reflektion der Strahlung aufgrund der funktionellen Schicht (4)). Die Reflektion nach Einwirkung der äußeren Einflüsse beträgt dabei vorzugsweise wenigstens

95 %, insbesondere wenigstens 98 % der Reflektion vor Einwirkung der äußeren Einflüsse. Dies gilt insbesondere für den Fall, dass die funktionelle Schicht (4) eine Silberschicht ist oder im Wesentlichen aus Silber besteht.

Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform des beschichteten Produkts ist die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der funktionellen Schicht (4) durch äußere Einflüsse mittels Messung der Farbänderung ΔE der funktionellen Schicht im CIELAB-Farbraum ermittelbar. Die Farbänderung ΔE beträgt nach Einwirkung der äußeren Einflüsse weniger als 1,5, insbesondere weniger als 1,0 als vor der Einwirkung der äußeren Einflüsse.

In einer weiteren Ausführungsform des beschichteten Produkts (1) ist die Barrierschicht (3) derart angeordnet, dass die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der funktionellen Schicht (4) durch chemische Bestandteile des Produktes (1) und/oder durch chemische Bestandteile der Umgebung, insbesondere durch chemische Bestandteile der Atmosphäre, in der das beschichtete Produkt (1) eingesetzt wird, vermindert.

Im Folgenden sind weitere bevorzugte Ausführungsformen des beschichteten Produkts beschrieben.

Bei dem beschichteten Produkt (1) kann das Substrat (2) Metalle oder Metalllegierungen, insbesondere Stähle, oder Gläser, insbesondere Borosilikatgläser, oder Keramiken oder Glaskeramiken, insbesondere Lithiumaluminosilikatglasceramiken, umfassen.

Vorzugsweise ist bei dem beschichteten Produkt (1) durch die Barrierschicht (3) eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung der funktionellen Schicht (4) durch äußere Temperatureinflüsse vermindert, insbesondere durch äußere Temperatureinflüsse über 400 °C, vorzugsweise über 500 °C und besonders bevorzugt über 550 °C.

Die Barrierschicht (3) schützt vorzugsweise dabei die funktionelle Schicht (4) vor einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung der funktionellen Schicht (4) bei hohen Temperaturen über einen langen Zeitraum.

Bei dem beschichteten Produkt (1) umfasst die funktionelle Schicht (4) vorzugsweise Metalle, insbesondere Silber, Metalllegierungen, Interferenzschichten und/oder Dekorschichten.

Bei dem beschichteten Produkt (1) reflektiert die funktionelle Schicht (4) vorzugsweise Infrarotstrahlung, sichtbares Licht und/oder Ultraviolettstrahlung.

Bei dem beschichteten Produkt (1) umfasst die Barrierschicht (3) vorzugsweise Oxide, insbesondere SiO_2 , Al_2O_3 , Nitride, insbesondere Si_3N_4 , Carbide und/oder Oxinitride.

Weiterhin wird die Aufgabe gelöst durch ein beschichtetes Produkt (1) umfassend wenigstens ein Substrat (2), wenigstens eine Barrierschicht (3) und wenigstens eine funktionelle Schicht (4), wobei

- das Substrat (2) ein Stahlsubstrat ist,
- die Barrierschicht (3) eine Oxidschicht ist, die durch ein alleiniges oder kombiniertes HPPM-Sputterverfahrens auf das Substrat (2) aufgebracht ist, so dass die Barrierschicht (3) eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung der funktionellen Schicht (4) durch äußere Temperatureinflüsse besser vermindert, die funktionelle Schicht (4) eine Silber umfassende Schicht ist, wobei die funktionelle Schicht (4) auf die Barrierschicht (3) aufgebracht ist, und die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der funktionellen Schicht (4) durch eine Temperaturbehandlung des beschichteten Produkts (1) über 85 Stunden bei 600 °C unter Argonatmosphäre, mittels Messung der Reflektion elektromagnetischer Strahlung bei einer Wellenlänge von 11 μm der funktionellen Schicht (4) ermittelbar ist, wobei die Reflektion nach der Temperaturbehandlung wenigsten 98 % der Reflektion vor der Temperaturbehandlung beträgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Produkts (1), umfassend wenigstens ein Substrat (2), wenigstens eine Barrierschicht (3) und wenigstens eine funktionelle Schicht (4), umfasst wenigstens folgende vier Schritte:

1. Bereitstellen des Substrats (2), auf das die Barrierschicht (3) und die funktionelle Schicht (4) aufgebracht wird,
2. Aufbringen der Barrierschicht (3) bestimmter chemischer Zusammensetzung und Schichtdicke mittels eines alleinigen oder kombinierten HPPM-Sputterverfahrens, so dass die Barrierschicht (3) eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung der funktionellen Schicht (4) durch äußere Einflüsse besser vermindert als eine Barrierschicht, die mittels anderer, als HPPM-Sputterverfahren aufgebracht wird und die die gleiche chemische Zusammensetzung und Schichtdicke wie die Barrierschicht (3) aufweist,
3. Aufbringen der funktionellen Schicht (4), und
4. der zweite Schritt wird vor dem dritten Schritt durchgeführt oder der dritte Schritt wird vor dem zweiten Schritt durchgeführt.

Vorzugsweise wird wenigstens eine weitere Barrierschicht, insbesondere eine Barrierschicht mittels eines alleinigen oder kombinierten HPPM-Sputterverfahrens und/oder wenigstens eine weitere funktionellen Schicht aufgebracht.

Es können aber auch andere Schichten, insbesondere Zwischenschichten oder wenigstens eine Deckschicht aufgebracht werden.

Insbesondere wird die Barrierschicht (3) bei einer Temperatur des Substrats (2) von kleiner 100 °C, insbesondere von kleiner 80 °C aufgebracht und besonders bevorzugt von 0 bis 30 °C.

Vorzugsweise kann das HPPM-Sputterverfahren alleine oder in Kombination mit anderen Sputterverfahren, insbesondere HF-, DC- und MF-Sputterverfahren,

durchgeführt werden. Die Kombination kann insbesondere abwechselnd oder überlagernd erfolgen.

Das HPPM-Sputtern (HPPMS; High Power Impulse Magnetron Sputtern (gepulstes, hochionisierendes Hochleistungsmagnetronsputtern)) oder auch HiPIM-Sputtern; High Power Pulse Magnetron Sputtern) als Bestandteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist ein Sputterverfahren, bei dem hochenergetische Pulse erzeugt werden, die zu hohen Leistungsdichten auf dem Targetmaterial deutlich über die für übliches Sputtern typischen 10 W/cm^2 führen, je nach Targetmaterial und Verfahren 100 bis 1000 W/cm^2 oder mehr. Die üblichen Frequenzen beim HPPMS-Verfahren liegen im Bereich 100 Hz bis 10.000 Hz, typisch bei 500 Hz bis wenigen kHz.

Die hohen Leistungsdichten führen dazu, dass die aus dem Targetmaterial herauskatapultierten Partikel eine höhere Energie als beim konventionellen Sputtern aufweisen. Es lassen sich nicht nur Neutralteilchen, sondern darüber hinaus auch elektrisch geladene Partikel (Ionen) erzeugen. Insbesondere lassen sich die Ionen durch ein Substratbias auf das Substrat gezielt beschleunigen.

Die höhere Energie der Partikel führt zu einer höheren Mobilität auf der Substratoberfläche und begünstigt dadurch das Wachstum der Barrierschicht (3) im Hinblick auf eine höhere Dichte und geringe Porosität der Schicht, im Vergleich zu mittels anderer Verfahren aufgebrachten Schichten.

Durch geeignete Prozessparameter, insbesondere Pulsparameter kann die Oberflächentopografie der aufgebrachten, gesputterten Barrierschicht (3) modifiziert werden. Es können diverse Oberflächenstrukturen und Rauheiten eingestellt werden. Das Wachstum der Barrierschicht (3) lässt sich darüber hinaus durch Heizen des Substrates (2) beeinflussen.

Die Schichtdicken der Barrierschichten liegen je nach Schichtmaterial und Funktion, die die Barrierschicht übernehmen soll, vorzugsweise zwischen 10 und 1000 nm.

Vorteilhaft kann auch eine Kombination aus HPPM-Sputterverfahren mit herkömmlichen Mittelfrequenz-(MF)-, Gleichstrom-(DC)- oder Hochfrequenz-(HF)-

Sputterverfahren sein. Die bei HPPMS reduzierte Aufbringrate, im Vergleich zu anderen Sputterverfahren, kann dadurch kompensiert werden, wobei positive Aspekte (insbesondere Erzielung einer höheren Dichte der Barrierschicht) der höherenergetischen HPPMS-Partikel nicht verloren gehen. Durch die Überlagerung von HPPMS mit einem konventionellen Sputterverfahren kann die Energie des HPPM-Sputterpulses besser eingekoppelt werden, da hier das Plasma in der langen Puls-aus-Zeit durch die Überlagerung nicht komplett verlöscht. Die Überlagerung mit MF-Sputterverfahren reduziert darüber hinaus elektrische Überschläge (Arcing) bei reaktiven HPPM-Sputterprozessen. Dadurch wird die Anzahl der Defekte der aufgetragenen Schicht (Pinholes, lokale Aufschmelzungen, Droplets) reduziert.

Ausführungsbeispiele

Es wurden 100 nm dicke Barrierschichten (3) aus den Barrierematerialien SiO_2 , Si_3N_4 , Al_2O_3 mittels verschiedener HPPM-Sputterparameter (Variation der Pulslängen von 20 bis 150 μs , Variation der Pulspausen zwischen 200 und 2000 μs , Variation der Anzahl Pulse in einem Pulspaket von 1 bis 9, Variation der Pausen zwischen den Pulsen in einem Pulspaket von 5 bis 40 μs , HPPM-Sputtern im unipolaren und bipolaren Modus, Variation der HPPM-Sputterleistung von 1 kW bis 9 kW) mit und ohne Überlagerung mit konventionellen Sputterverfahren (DC- und MF-Sputterverfahren bei unterschiedlichen Leistungen, MF-Sputtern bei unterschiedlichen Pulslängen und Pulspausen, MF-Sputtern im unipolaren und bipolaren Modus) abgeschieden.

Die Wirkung der Barrierschicht hinsichtlich Sauerstoffdiffusion und Diffusion von Stahlkomponenten in eine angrenzende funktionelle Schicht (Metallschicht) wurde untersucht.

Bei der Stahldiffusionsbarrierschicht (Barrierschicht zur Minimierung der Diffusion von Bestandteilen des Stahlsubstrats in eine funktionelle Schicht des beschichteten Produkts) hat sich gezeigt, dass die über konventionelle Sputterver-

fahren abgeschiedene Barrierschichten eine schlechtere Barrierewirkung haben als diejenigen Barrierschichten, bei denen das HPPM-Sputterverfahren überlagert (kombiniert) wurde. Nachgewiesen wurde dies an beschichteten Produkten des Aufbaus: Stahlsubstrat / Diffusionsbarrierschicht (Schichtdicke 100 nm) / funktionelle Silberschicht (Schichtdicke 50 nm) / Al_2O_3 -Deckschicht (Schichtdicke 100 nm), die unter Schutzgasatmosphäre 85 Stunden bei 600°C getempert wurden. Die Reflexion von elektromagnetischer Strahlung bei 11 μm Wellenlänge wurde vor und nach dem Tempern des beschichteten Produkts vermessen. Ohne Barrierschicht wurde die Reflexion von 0,982 um ca. 11 % auf 0,868 reduziert. Durch die Standard-MF-Barrierschicht liegt die Reduktion bei 3 %, auf 0,951. Die Kombination von unipolarem bzw. bipolarem HPPM- und MF-Sputtern führt zu einer Reduktion der Reflexion an der funktionellen Silberschicht von 2,1 % bzw. 1,3% (siehe Figur 1).

Besonders positive Ergebnisse lassen sich verfahrenstechnisch durch die Wahl eines geeigneten Pulsmusters erzeugen. Um ein stabiles Plasma mit wenig elektrischen Überschlügen (Arcing) zu erhalten kann eine lange Puls-an-Zeit (typisch mehrere 10 μs bis hin zu 200 μs) in ein Pulspaket aus mehreren kurzen Pulsen (typisch 30 μs oder kürzer, bevorzugt 20 μs oder kürzer, bevorzugt 10 μs oder kürzer) zerlegt werden, wodurch es zu deutlich weniger Überschlügen kommt. Das Pulspaket kann dabei nur aus unipolaren oder nur aus bipolaren oder aus unipolaren und bipolaren Pulsmustern gestaltet werden.

Das bislang beste Ergebnis hinsichtlich minimierter Diffusion von Bestandteilen des Stahlsubstrats in die funktionelle Silberschicht aufgrund dazwischen liegenden Barrierschicht konnte mit der Kombination von HPPMS-Pulspaketen mit bipolarer MF-Überlagerung erzielt werden: Die Reflexion an der Silberschicht wurde von 0,982 auf 0,974, d.h. nur um weniger als 1% reduziert (siehe Figur 1). Für eine stabile Prozessführung des Reaktivgasprozesses wird das HPPM-Sputterverfahren über einen geeigneten Standard-Regelmechanismus (Impedanzregelung, PEM-Regelung (Plasma Emission Monitoring, d.h. Regelung auf die Intensität einer Emissionslinie im Plasmaspektrum), Partialdruckregelung)

betrieben, und zwar entweder direkt oder über die gegebenenfalls betriebene Überlagerung des DC-, MF- oder HF-Sputterverfahrens. Dadurch lässt sich ein beliebiger Arbeitspunkt und eine Stöchiometrie der aufzubringenden Barrierschicht reproduzierbar einstellen. Im vorliegenden Fall sollten stöchiometrische Barrierschichten deponiert werden. Es können aber auch nicht-stöchiometrische Barrierschichten abgeschieden werden.

Die Sauerstoffdiffusionsbarriereeigenschaften wurden bei dem beschichteten Produkt bestehend aus funktioneller Silberschicht, SiO₂-Barrierschicht und Borofloatglassubstrat (gefloatedes Borosilikatglas, Borofloat 33) getestet, indem der elektrische Widerstand der Silberschicht nach Aufbringen (Deposition) und nach verschiedenen langen Temperzeiten des beschichteten Produkts bei 500°C über eine Wirbelstrommessung ermittelt wurde. Die reine Silberschicht verliert ihre elektrische Leitfähigkeit innerhalb von 24 Stunden bei 500°C so stark, dass der Messwert außerhalb des Messbereichs liegt. Eine MF-gesputterte SiO₂-Barrierschicht auf der Silberschicht führt dazu, dass sich der Flächenwiderstand um einen Faktor 3,5 auf ein Niveau von ca. 6,0 Ohm verschlechtert. Eine 30 nm dünne metallische Siliziumbarrierschicht führt zu einem Widerstandsniveau von 5,3 Ohm. Der beste Schutz vor Degradation der Silberschicht durch äußere Einflüsse konnte mit einer SiO₂-Barrierschicht, die mittels des HPPM-Sputterverfahrens aufgebracht wurde, erzielt werden: der Flächenwiderstand verschlechtert sich um einen Faktor 2,2 auf ca. 4,2 Ohm. (siehe Figur 2).

Neben den verbesserten Barriereeigenschaften können durch das HPPM-Sputterverfahren ggf. zusätzlich optische Eigenschaften der Barrierschichten (z.B. Brechungsindex) oder bzw. und Schichthärte oder bzw. und Oberflächentopografie beeinflusst werden. So wurde mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) beispielsweise eine SiO₂-Schicht mit einer deutlich geringeren RMS-Rauigkeit von 0,3 nm durch unipolar gepulstes HPPMS (9 Pulspakete a 20 µs) in Verbindung mit MF-Überlagerung hergestellt, gegenüber typischen 0,5 bis 0,6 nm bei reinem, konventionellen MF-Sputtern.

Die Erfindung kann prinzipiell überall dort angewendet werden, wo eine Barrierschicht mittels konventionellen Sputterverfahren abgeschieden wird. Eine Erweiterung der vorhandenen Sputteranlage mit HPPM-Sputterpulser, gegebenenfalls darauf abgestimmten MF-Pulser, Kabel und Steuerung ist hierzu notwendig. Vorteilhaft kann zusätzlich das Verwenden eines Substrat-Bias in Verbindung mit HPPMS sein, da dann die aus dem Targetmaterial erzeugten Ionen gezielt auf das Substrat hin beschleunigt werden können.

Bei solarthermischen Receivern werden Barrierschichten eingesetzt, um eine Diffusion von Bestandteilen des Stahlsubstrates in die angrenzende, IR-reflektierende (funktionelle) Schicht zu verhindern. Insbesondere bei hohen Betriebstemperaturen des Receivers ($> 400^{\circ}\text{C}$) in Direktverdampfungskraftwerken oder Salzschnmelzekraftwerken muss eine Barrierschicht vorliegen, die die Diffusion verhindert und dadurch die IR-Reflexion der funktionellen Schicht nicht wesentlich vermindert.

Eine Sauerstoffbarrierschicht auf SiO_2 -Basis könnte darüber hinaus bei Vakuumbruch des Receivers als Oxidationsschutz der darunter liegenden Schichten (Cermet, IR-Reflektor) dienen und die Absorbereigenschaft der Beschichtung an Luft aufrechterhalten.

Vorzugsweise ist das beschichtete Produkt Teil eines solarthermischen Receivers oder Teil einer dekorierten Glaskeramikkochfläche.

Die Figuren zeigen:

Figur 1: Verbesserung der Diffusionsbarriere gegenüber Diffusion von Stahlsubstratkomponenten bei verschiedenen Verfahrenskombinationen und Pulsmustern.

Figur 2: Vergleich unterschiedlicher Sauerstoff-Diffusionsbarrierschichten. Eine HPPMS- SiO_2 -Barrierschicht schützt die funktionelle Silberschicht am Besten

vor Degradation nach 100 Stunden Auslagerung des beschichteten Produkts bei 500°C an Luft.

Figur 3: Ein möglicher Aufbau eines beschichteten Produkts (1), umfassend ein Substrat (2), eine Barrierschicht (3) und eine funktionelle Schicht (4), wobei die Barrierschicht (3) mittels eines alleinigen oder kombinierten HPPM-Sputterverfahrens aufgebracht ist, so dass die Barrierschicht (3) eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung der funktionellen Schicht (4) durch äußere Einflüsse besser vermindert, als eine Barrierschicht, die mittels anderer, als HPPM-Sputterverfahren aufgebracht ist und die die gleiche chemische Zusammensetzung und Schichtdicke wie die Barrierschicht (3) aufweist. Zusätzlich umfasst das Produkt (1) eine Deckschicht (5).

Figur 4: Ein weiterer möglicher Aufbau eines beschichteten Produkts (1), umfassend ein Substrat (2), eine funktionelle Schicht (4) und eine Barrierschicht (3).

Bezugszeichenliste

- 1 Beschichtetes Produkt
- 2 Substrat
- 3 Barrierschicht
- 4 funktionelle Schicht
- 5 Deckschicht

Patentansprüche

1. Beschichtetes Produkt (1), umfassend wenigstens ein Substrat (2), wenigstens eine Barrierschicht (3) und wenigstens eine funktionelle Schicht (4), dadurch gekennzeichnet,
dass die Barrierschicht (3) mittels eines alleinigen oder kombinierten HPPM-Sputterverfahrens aufgebracht ist, so dass die Barrierschicht (3) eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung der funktionellen Schicht (4) durch äußere Einflüsse besser vermindert, als eine Barrierschicht, die mittels anderer, als HPPM-Sputterverfahren aufgebracht ist und die die gleiche chemische Zusammensetzung und Schichtdicke wie die Barrierschicht (3) aufweist.

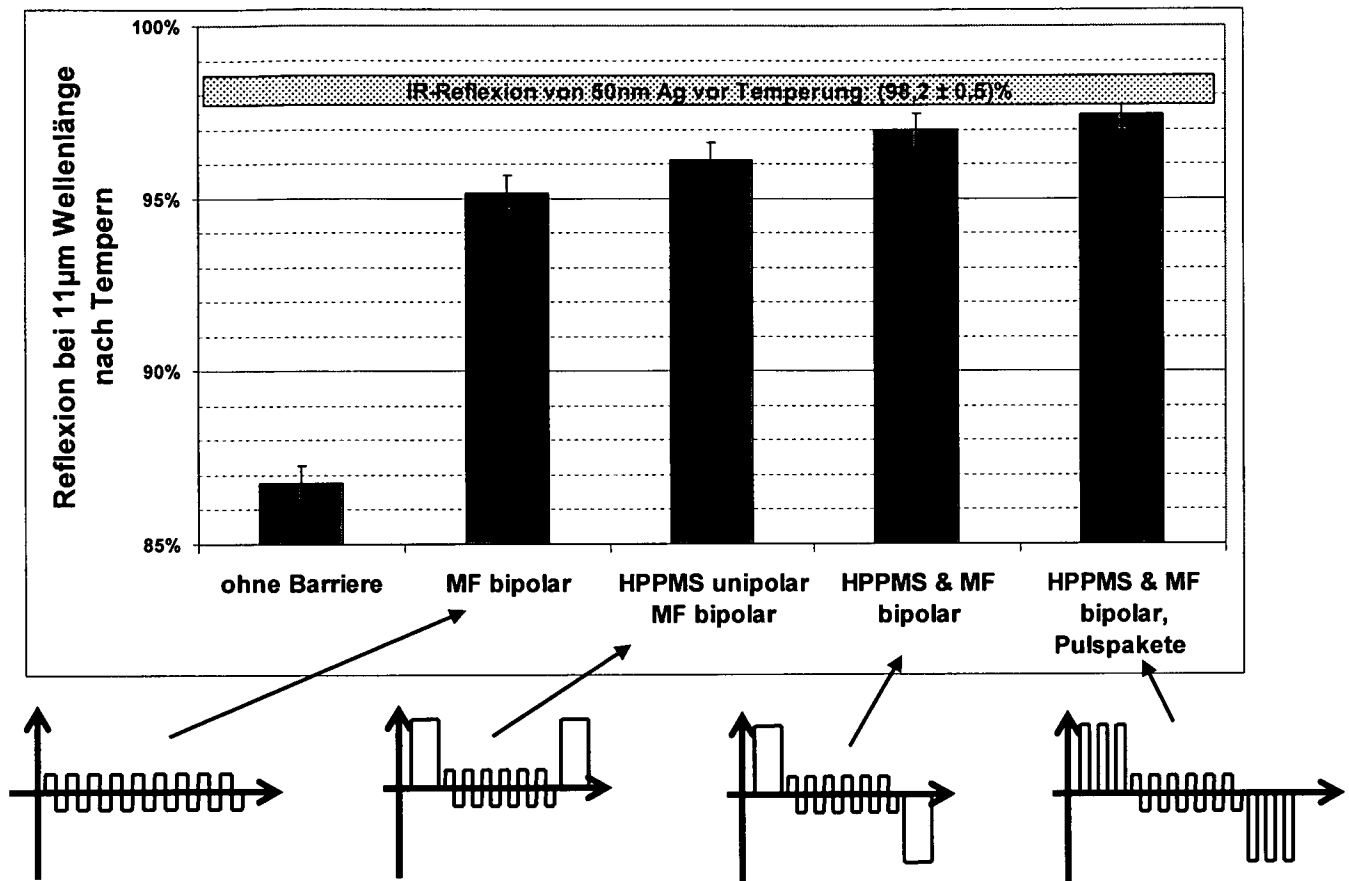
2. Beschichtetes Produkt (1) nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der funktionellen Schicht (4) durch äußere Einflüsse mittels Messung der Reflektion elektromagnetischer Strahlung einer bestimmten Wellenlänge durch die funktionellen Schicht (4) ermittelbar ist und die Reflektion nach Einwirkung der äußeren Einflüsse wenigstens 95 %, insbesondere wenigstens 98 % der Reflektion vor Einwirkung der äußeren Einflüsse beträgt,
oder
dass die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der funktionellen Schicht (4) durch äußere Einflüsse mittels Messung der Farbänderung ΔE der funktionellen Schicht im CIELAB-Farbraum ermittelbar ist und die Farbänderung ΔE nach Einwirkung der äußeren Einflüsse weniger als 1,5, insbesondere weniger als 1,0 vor der Einwirkung der äußeren Einflüsse beträgt.

3. Beschichtetes Produkt (1) nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Barrierschicht (3) derart angeordnet ist, dass die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der funktionellen Schicht (4) durch chemische Bestandteile des Produktes (1) und/oder durch chemische Bestandteile der Umgebung, insbesondere durch chemische Bestandteile der Atmosphäre, in der das beschichtete Produkt (1) eingesetzt wird, vermindert ist.
4. Beschichtetes Produkt (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat (2) Metalle oder Metalllegierungen, insbesondere Stähle, oder Gläser, insbesondere Borosilikatgläser, oder Keramiken oder Glaskeramiken, insbesondere Lithiumaluminosilikatglaskeramiken, umfasst.
5. Beschichtetes Produkt (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Barrierschicht (3) eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung der funktionellen Schicht (4) durch äußere Temperatureinflüsse, insbesondere durch äußere Temperatureinflüsse über 400 °C, vermindert.
6. Beschichtetes Produkt (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die funktionelle Schicht (4) Metalle, insbesondere Silber, Metalllegierungen, Interferenzschichten und/oder Dekorschichten umfasst.

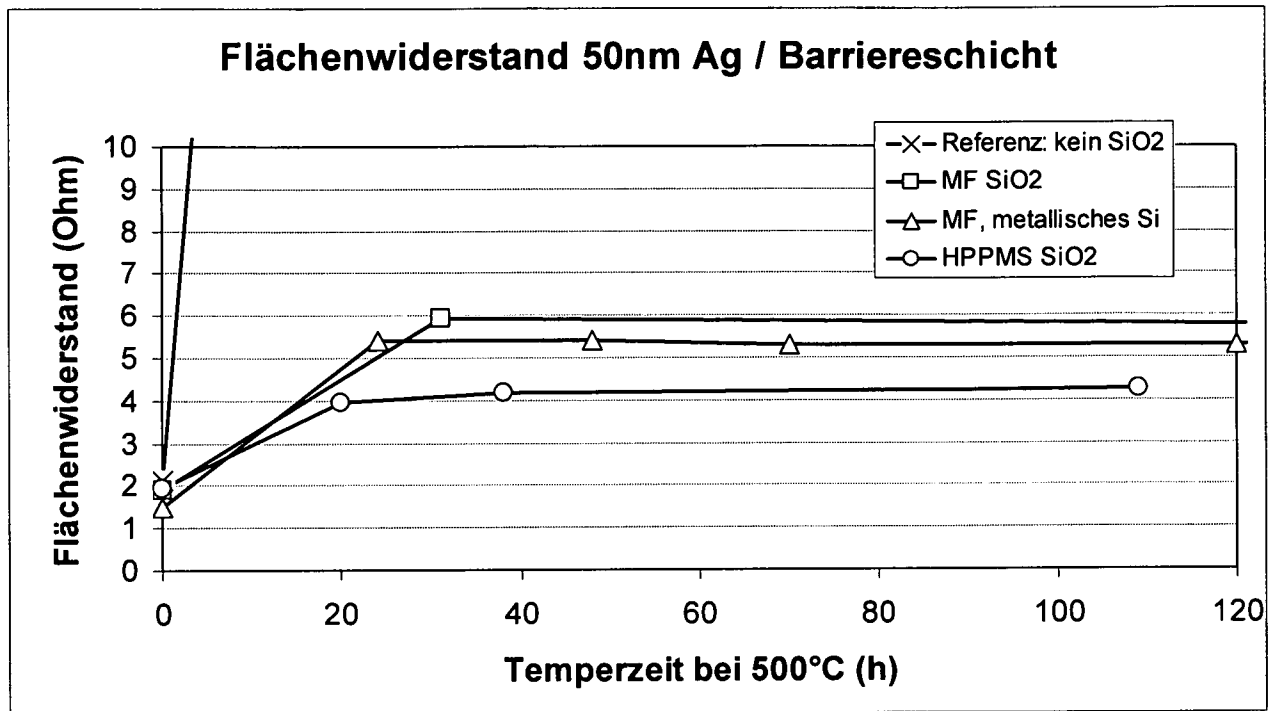
7. Beschichtetes Produkt (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die funktionelle Schicht (4) Infrarotstrahlung, sichtbares Licht und/oder Ultraviolettstrahlung reflektiert.
8. Beschichtetes Produkt (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Barrierschicht (3) Oxide, insbesondere SiO_2 , Al_2O_3 , Nitride, insbesondere Si_3N_4 , Carbide und/oder Oxinitride umfasst.
9. Beschichtetes Produkt (1) umfassend wenigstens ein Substrat (2), wenigstens eine Barrierschicht (3) und wenigstens eine funktionelle Schicht (4), dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat (2) ein Stahlsubstrat ist, dass die Barrierschicht (3) eine Oxidschicht ist, die durch ein alleiniges oder kombiniertes HPPMS-Sputterverfahren auf das Substrat aufgebracht ist, so dass die Barrierschicht (3) eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung der funktionellen Schicht (4) durch äußere Temperatureinflüsse besser vermindert, dass die funktionelle Schicht (4) eine Silber umfassende Schicht ist, wobei die funktionelle Schicht (4) auf die Barrierschicht (3) aufgebracht ist, und dass die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der funktionellen Schicht durch eine Temperaturbehandlung des beschichteten Produkts (1) über 85 Stunden bei 600 °C unter Argonatmosphäre, mittels Messung der Reflektion elektromagnetischer Strahlung bei einer Wellenlänge von 11 μm der funktionellen Schicht ermittelbar ist, wobei die Reflektion nach der Temperaturbehandlung wenigsten 98 % der Reflektion vor der Temperaturbehandlung beträgt.

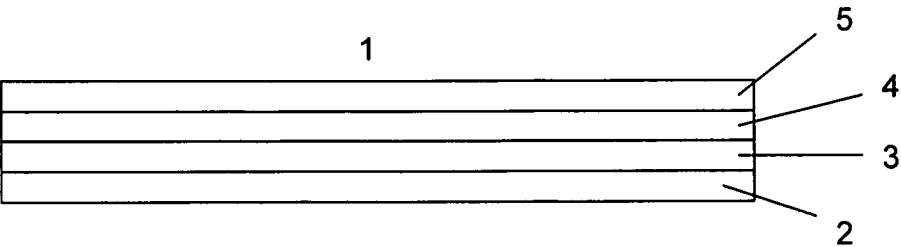
10. Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Produkts (1), umfassend wenigstens ein Substrat (2), wenigstens eine Barrierschicht (3) und wenigstens eine funktionelle Schicht (4),
gekennzeichnet durch wenigstens folgende Schritte:
- Bereitstellen des Substrats (2), auf das die Barrierschicht (3) und die funktionelle Schicht (4) aufgebracht wird,
 - Aufbringen der Barrierschicht (3) bestimmter chemischer Zusammensetzung und Schichtdicke mittels eines alleinigen oder kombinierten HPPM-Sputterverfahrens, so dass die Barrierschicht (3) eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung der funktionellen Schicht (4) durch äußere Einflüsse besser vermindert als eine Barrierschicht, die mittels anderer, als HPPM-Sputterverfahren aufgebracht wird, und die die gleiche chemische Zusammensetzung und Schichtdicke wie die Barrierschicht (3) aufweist,
 - Aufbringen der funktionellen Schicht (4), und
 - der zweite Schritt wird vor dem dritten Schritt durchgeführt oder der dritte Schritt wird vor dem zweiten Schritt durchgeführt.
11. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass wenigstens eine weitere Barrierschicht, insbesondere eine Barrierschicht mittels eines alleinigen oder kombinierten HPPM-Sputterverfahrens aufgebracht wird.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11,
dadurch gekennzeichnet,
dass wenigstens eine weitere funktionelle Schicht aufgebracht wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Barrierschicht (3) bei einer Temperatur des Substrats (2) von kleiner 100 °C, insbesondere von kleiner 80 °C aufgebracht wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass das HPPM-Sputterverfahren mit anderen Sputterverfahren, insbesondere HF-, DC- und MF-Sputterverfahren, kombiniert wird.
15. Verwendung des beschichteten Produkts (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 9 oder des nach einem der Ansprüche 10 bis 14 hergestellten beschichteten Produkts (1) als Teil eines solarthermischen Receivers oder als Teil einer dekorierten Kochfläche.

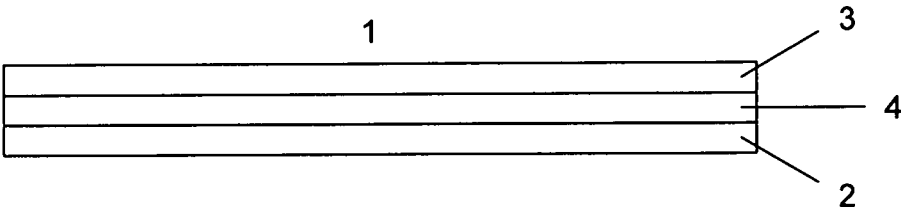


Figur 1

**Figur 2**



Figur 3



Figur 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/003541

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C23C14/06 C23C14/14 C23C14/35 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C23C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 936 008 A1 (AGC FLAT GLASS EUROPE SA [BE]) 25 June 2008 (2008-06-25) paragraphs [0037] - [0044]; examples -----	1-8, 10-14
A	DE 10 2007 058356 A1 (SYSTEC SYSTEM UND ANLAGENTECHN [DE]) 24 December 2008 (2008-12-24) paragraph [0017] paragraphs [0041] - [0045] ----- -/--	1-15
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
10 November 2011	17/11/2011	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Patterson, Anthony	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/003541

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BRAUN R ET AL: "Oxidation and fatigue behaviour of α-TiAl coated with HIPIMS CrAlYN/CrN nanoscale multilayer coatings and EB-PVD thermal barrier coatings", INTERNATIONAL JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH, CARL HANSER VERLAG, MUNCHEN, DE, vol. 101, no. 5, 1 May 2010 (2010-05-01), pages 648-656, XP008144953, ISSN: 1862-5282, DOI: 10.3139/146.110323 the whole document -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/003541

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 1936008	A1	25-06-2008	EP 1936008 A1	25-06-2008
			EP 2102385 A2	23-09-2009
			US 2010092771 A1	15-04-2010
			WO 2008080835 A2	10-07-2008

DE 102007058356	A1	24-12-2008	DE 102007058356 A1	24-12-2008
			EP 2165003 A1	24-03-2010
			WO 2008155051 A1	24-12-2008

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C23C14/06 C23C14/14 C23C14/35 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C23C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 936 008 A1 (AGC FLAT GLASS EUROPE SA [BE]) 25. Juni 2008 (2008-06-25) Absätze [0037] - [0044]; Beispiele -----	1-8, 10-14
A	DE 10 2007 058356 A1 (SYSTEC SYSTEM UND ANLAGENTECHN [DE]) 24. Dezember 2008 (2008-12-24) Absatz [0017] Absätze [0041] - [0045] ----- -/-	1-15
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
10. November 2011		17/11/2011
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Patterson, Anthony

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	BRAUN R ET AL: "Oxidation and fatigue behaviour of α-TiAl coated with HIPIMS CrAlYN/CrN nanoscale multilayer coatings and EB-PVD thermal barrier coatings", INTERNATIONAL JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH, CARL HANSER VERLAG, MUNCHEN, DE, Bd. 101, Nr. 5, 1. Mai 2010 (2010-05-01), Seiten 648-656, XP008144953, ISSN: 1862-5282, DOI: 10.3139/146.110323 das ganze Dokument -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/003541

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1936008 A1	25-06-2008	EP 1936008 A1	25-06-2008
		EP 2102385 A2	23-09-2009
		US 2010092771 A1	15-04-2010
		WO 2008080835 A2	10-07-2008

DE 102007058356 A1	24-12-2008	DE 102007058356 A1	24-12-2008
		EP 2165003 A1	24-03-2010
		WO 2008155051 A1	24-12-2008
