

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-501852
(P2004-501852A)

(43) 公表日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int.C1.⁷

CO3C 27/06
CO3C 17/245
C23C 14/10
// CO3C 17/36

F 1

CO3C 27/06
CO3C 17/245
C23C 14/10
CO3C 17/36

101H
A4 GO59
4 GO61
4 KO29

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 77 頁)

(21) 出願番号 特願2002-505316 (P2002-505316)
(86) (22) 出願日 平成13年6月19日 (2001.6.19)
(85) 翻訳文提出日 平成14年12月24日 (2002.12.24)
(86) 國際出願番号 PCT/US2001/019500
(87) 國際公開番号 WO2002/000564
(87) 國際公開日 平成14年1月3日 (2002.1.3)
(31) 優先権主張番号 09/599,301
(32) 優先日 平成12年6月21日 (2000.6.21)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 502058127
カーディナル・シージー・カンパニー
CARDINAL CG COMPANY
アメリカ合衆国 55344 ミネソタ州エデン・プレーリー、プレーリー・センター・ドライブ775番、スウィート200
(74) 代理人 100077517
弁理士 石田 敏
(74) 代理人 100092624
弁理士 鶴田 準一
(74) 代理人 100112357
弁理士 廣瀬 繁樹
(74) 代理人 100082898
弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ガラス表面用の防汚被覆

(57) 【要約】

水分薄寸化被覆を有するガラス物品と、基材の各側に被覆を適用する方法とが記述される。一実施例において、シリカから成る水分薄寸化被覆20はガラスの外側表面に直接的にスパッタされる。この水分薄寸化被覆の外側表面は実質的に非孔性であり乍らも不規則表面を有する。この水分薄寸化被覆によれば被覆表面に付与された水が薄寸化されるので、ガラス物品の清浄化が更に容易となり且つ更に長期に亘るガラスの清浄性維持が促進される。本発明の一つの方法においては、ガラス板の内側表面および外側表面が清浄化される。その後に両表面は、上記ガラス板の外側表面にシリカを直接的にスパッタすることで水分薄寸化被覆により被覆される。また所望されるならば、内側表面を外側表面の上方に位置してガラスを一定の配向に維持し乍ら同一のスパッタ被覆装置を通る同一行程の間に、上記内側表面および外側表面の両者に対して適用が為され得る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) ガラス板間シール空間を画成すべくスペーサにより離間関係で保持された第1および第2ガラス板であって、第1ガラス板は第2ガラス板から離間して配向された外側表面であって水に対する定期的接触に露される外側表面を有し、第2ガラス板は上記ガラス板間に露出された内側表面と上記第1ガラス板から離間して配向された外側表面とを有する、第1および第2ガラス板と、

b) 上記第1ガラス板の上記外側表面上に担持された第1水分薄寸化被覆と、

c) 上記第2ガラス板の上記外側表面上に担持された第2水分薄寸化被覆と、を備え、
上記第1および第2水分薄寸化被覆は各々、上記第1および第2ガラス板の夫々の表面上に直接的にスパッタされたシリカを備え、且つ、実質的に非孔性であり乍らも不規則表面を有する外側面を有し、
10

上記第1および第2水分薄寸化被覆は各々、上記第1および第2ガラス板の夫々の表面上における水の接触角を25°未満まで減少すると共に、該表面に付与された水を薄寸化させる、

多層断熱ガラス・ユニット。

【請求項 2】

a) 清浄な内側表面および清浄な外側表面を有するガラス板を配備する段階と、

b) 上記ガラス板の上記内側表面上にシリカを直接的にスパッタし、上記ガラス板の内側表面に付与される水を薄寸化すべく水に対して約25°未満の接触角を有する第1水分薄寸化被覆を生成する段階と、
20

c) 上記ガラス板の上記外側表面上にシリカを直接的にスパッタし、上記ガラス板の外側表面に付与される水を薄寸化すべく水に対して約25°未満の接触角を有する第2水分薄寸化被覆を生成する段階と、

を備えて成る、ガラス板の表面を汚染/染み耐性とする方法。

【請求項 3】

前記ガラス板の前記内側表面および外側表面の一方を水に対する定期的接触に晒し、露出表面上の前記水分薄寸化被覆は、その他の場合には水に対する上記定期的接触から帰着する汚染および染みを減ずる段階、

を更に備えて成る、請求項2記載の方法。

30

【請求項 4】

前記第1および第2水分薄寸化被覆は酸素含有スパッタリング・チャンバ内でケイ素ターゲットからスパッタされる、請求項2記載の方法。

【請求項 5】

a) 清浄な第1表面および清浄な第2表面を有するガラス板を配備する段階と、

b) 基材支持体を画成する複数のローラを自身内に有するスパッタリング・チャンバであって、上記支持体の上方に位置されて下方にスパッタし得る上側ターゲットと、上記支持体の下方に位置されて上方にスパッタし得る下側ターゲットとを有するスパッタリング・チャンバを配備する段階と、

c) 上記ガラス板の上記第1表面が上記ローラの一個以上に対して着座すると共に上記下側ターゲットに向けて配向されることから上記ガラス板の上記第2表面は上記上側ターゲットに向けて配向される如く、上記ガラス板を上記チャンバ内に位置する段階と、
40

d) 上記下側ターゲットをスパッタすることで、上記ガラスの上記第1表面に対して付与された水を薄寸化させるべく水に対して約25°未満の接触角を有する第1水分薄寸化被覆を上記第1表面上に析出させる段階と、

e) 上記上側ターゲットをスパッタすることで、上記ガラスの上記第2表面に対して付与された水を薄寸化させるべく水に対して約25°未満の接触角を有する第2水分薄寸化被覆を上記第2表面上に析出させる段階と、

を備えて成る、被覆装置を通る單一行程でガラス板の両側を被覆する方法。

【請求項 6】

50

前記上側および下側ターゲットは実質的に同時にスパッタされる、請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

前記上側および下側ターゲットはケイ素を備えると共に酸化雰囲気中でスパッタされる、請求項 5 記載の方法。

【請求項 8】

a) 清浄な内側表面および清浄な外側表面を有するガラス板を配備する段階と、
b) 基材支持体を画成する複数のローラを各々が有する一連のスパッタリング・チャンバを備えたスパッタリング・ラインであって、当該上向きスパッタリング・チャンバ内で各ローラの下方に位置された下側ターゲットを備えた上向きスパッタリング・チャンバを有するスパッタリング・ラインを配備する段階と、

c) 上記ガラス板の上記外側表面が上記上向きスパッタリング・チャンバ内における 2 個以上のローラ上に着座する如く上記上向きスパッタリング・チャンバ内に上記ガラス板を位置する段階と、

d) 上記下側ターゲットをスパッタして上記ガラスの上記外側表面上にシリカを直接的に析出することで、上記外側表面に付与される水を薄寸化すべく水に対して約 25°未満の接触角を有する水分薄寸化被覆を生成する段階であって、スパッタされた上記シリカは上記ガラス板の上記外側表面上に析出する前に上記 2 個以上のローラ間を進行する、段階と、

を備えて成る、ガラス板の表面を汚染 / 染み耐性とする方法。

【請求項 9】

前記下側ターゲットはケイ素を備えると共に酸化雰囲気中でスパッタされる、請求項 8 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は汚れ (direct) および水の染み (water stain) の蓄積を防止する、ガラス基材などのための被覆を提供する。本発明の被覆ガラス基材は断熱ガラス・ユニットにおいて使用可能であり、その場合に本発明の被覆は一枚のガラスの外側表面上に担持される一方、同一のガラス板の反対側には反射被覆が適用される。

【0002】

発明の背景

窓や他のガラス表面を清浄に保つことは比較的に費用が掛かると共に、時間が掛かるプロセスである。個々の窓を清浄化するのはそれほど面倒ではないが、多数の窓を清浄に保つことは相当の負担であり得る。たとえば最近のビジネス用高層ガラス建築物では、窓の外側表面を窓洗浄機で定期的に清浄化する上で相当の時間および費用が掛かる。

【0003】

窓および他のガラス表面は、種々の様式で "汚れ" たり "汚染" され得る。窓が汚れを収積し得る主な 2 つの様式としては、ガラス表面に対する水の作用が挙げられる。第 1 に水自体が、ガラスの表面上に汚れ、無機物などを析出もしくは収積し得る。明らかに、ガラスに到達する汚水は、捕捉もしくは溶解した汚れを乾燥時にガラス上に残置する。窓の外側表面に対して比較的に清浄な水が到達したとしても、窓上に着座する各水滴は乾燥するにつれて塵埃および他の浮遊粒子を収積する傾向がある。これらの粒子および他の水溶化物質は経時的に更に濃縮され、ガラス表面上に特徴的斑点もしくは乾燥リングを残置する。

【0004】

窓もしくは他のガラス表面に対して水が汚染外観もしくは損なわれた外観を与え得る第 2 の様式は、ガラス表面自体に対する攻撃に関連する。非常に清浄な水の小滴がガラス表面上に着座するとき、該小滴はガラスからアルカリ成分を浸出させ始める。典型的なソーダ石灰ガラスに関してはソーダおよび石灰がガラスから浸出され、小滴の pH を高くなる。この pH が高くなるにつれ、ガラス表面に対する攻撃は更に激しくなる。結果として、乾

10

20

30

40

50

燥しつつある水滴の下側に位置するガラスは、水滴が完全に乾燥する間に僅かに粗くなる。更に、ガラスから浸出したアルカリ成分は、乾燥リングとしてガラス表面上に再析出する。この乾燥アルカリ物質はガラスの外観を損なうだけでなく、ガラス表面が湿潤されたときに溶液内に戻る傾向となり、ガラス表面に付着する次の水滴のpHを高める。

【0005】

また板ガラスを貯蔵して出荷する場合、近傍のガラス板間の表面上における水の存在は長期的問題である。水との直接的接触からガラスを遮断する措置を取ることは可能である。しかし、ガラスが湿気環境で貯蔵されると、水は大気からガラス表面上へと凝縮し得る。

【0006】

これは、更に大きなガラス積層物が集められたときに更なる問題となる。更に大きなガラス積層物は相当に大きな熱質量を有し、暖まるまでの時間が長い。結果としてそれらは（たとえば朝などに）周囲温度が高まる場合に更に冷たくなり、空気中の湿気をガラスの表面上に凝縮させることが多い。而して空気の循環は限られるので、各ガラス板間に凝縮する湿気は全て、乾燥するまでに相当の期間を要する。これにより、凝縮した湿気はガラスからアルカリ成分を浸出させてガラス表面に悪影響を与える可能性がある。攻撃の速度は、ガラスの表面に酸を付与することで幾分かは減速され得る。これは一般的に、ガラス板が相互に付着して傷付くのを防止すべく用いられる分離剤中にたとえばアジピン酸などの穏やかな酸を含めることで行われる。

【0007】

ガラス板が長期に亘り清浄な外観を保ち得る様にする試みは、数多く為されて来た。現在における研究のひとつの分野は、ガラスおよび他のセラミクスに対する“自己清浄化（self-cleaning）”表面である。この分野における研究は、紫外線光を吸収すると共にオイル、植物物質、脂肪および油脂などの生物学的物質を光触媒的に分解するという一定の金属酸化物の機能に立脚する。これらの光触媒的金属酸化物の内で最も強力なものは二酸化チタンと思われるが、この光触媒効果を有すると思われる他の金属酸化物としては、鉄、銀、銅、タンゲステン、アルミニウム、亜鉛、ストロンチウム、パラジウム、金、プラチナ、ニッケルおよびコバルトの酸化物が挙げられる。

【0008】

斯かる光触媒的被覆は生物系の物質を除去する上で一定の利点を有し得るが、他の物質に対する該被覆の直接的影響は不明であり紫外線光に対する露出により変化すると思われる。結果として、その様に被覆されたガラスの表面に関する水による上記問題は、斯かる光触媒的被覆により直接的には対処されない。

【0009】

ガラス表面に対する水の影響を最小化すべく、水を小滴とする多くの試みが為されて来た。たとえば米国特許第5,424,130号（Nakanishi等、言及したことによりその開示内容は本出願中に援用される）は、フルオロアルキル基を入れたシリカ系被覆でガラス表面を被覆することを示唆している。該特許は、ガラスの表面上にシリコーン系アルコキシド塗料を付与し、該塗料を乾燥させ、次に乾燥した塗料を空气中で燃焼させる各段階を教示している。Nakanishi等は、非金属原子、すなわちSiO₂層中の酸素の一部をフルオロアルキル基で置換することが重要であると強調している。酸素原子の1.5%までが、その様に置換されねばならない。Nakanishi等はまた、フルオロアルキル基で置換される酸素原子が0.1%未満ならばガラス表面上における水の接触角は80°未満なので、ガラスは水を適切には弾かないと述べている。

【0010】

斯かる“水分反発”被覆は、ガラスの表面上の水を小滴形成させる。もし、表面上には一定の高速空気流が吹きつけられるという自動車のウィンドシールドなどに対して上記被覆が適用されたなら、この小水滴形成効果により小滴はガラス表面から吹き飛ばされることで該表面からの水の除去が促進され得る。しかし更に静止的な用途において、これらの小滴はガラスの表面上に留まると共に低速で蒸発する傾向がある。結果として、この想定された“水分反発”被覆は上述の水関連染みの問題を解決しない。逆に、水を更に容易に小

10

20

30

40

50

滴形成させると上記問題が実際に深刻となり得る。

【0011】

他のシリカ被覆は、種々の様式でガラスの表面に適用されて来た。たとえば米国特許第5,394,269号(Takamatsu等)は、反射を減少すべくガラスの表面上の"細かく粗い"シリカ層を提案している。この粗面は、ケイフッ化水素酸中の過飽和シリカ溶液でガラス表面を処理してガラス板上にシリカの孔性層を付与することで達成される。彼らはゾル・ゲル溶液の多重成分を用いることで、約50~200nmのサイズに亘ると称された小寸の"小島状領域"が散在する小寸の凹みを有する表面が達成されると主張している。この粗面化表面は空気/ガラス界面における反射の減少を助力し得るが、上述の水関連の染み問題を緩和するとは思われない。もし緩和するとしても、この被覆の孔性はおそらく、水をガラスの表面上に保持すると思われる。その様に振る舞う場合、ガラス表面上における水の長期滞留に伴う問題は大きくなる様に思われる。

10

【0012】

発明の概要

ひとつの見地において本発明は、水分薄寸化被覆(water-sheeting coating)を有するガラス物品と、斯かる被覆を適用する方法とを提供する。本発明の第1実施例に依れば、ガラス物品は水分薄寸化被覆を担持する少なくともひとつの被覆表面を有する。この水分薄寸化被覆は、ガラスの外側表面上に直接的にスパッタされたシリカから成る。上記水分薄寸化被覆は、実質的に非孔性であり乍らも不規則表面を有する外側面を有する。この水分薄寸化被覆は望ましくは、上記ガラス物品の被覆表面上の水の濡れ角を約25°未満に減少すると共に、上記ガラス物品の被覆表面に付与された水を薄寸化させる。

20

【0013】

本発明の第2実施例に依れば、水に対する定期的接触に晒される外側表面を有する少なくとも一枚のガラス板を有する窓が提供される。このガラス板の上記外側表面は、約15乃至約350の平均厚みまでガラス表面に直接的にスパッタされたシリカから成る水分薄寸化被覆を有する。この水分薄寸化被覆は、非孔性であり乍らも不規則表面を有する外側表面を有する。上記水分薄寸化被覆によれば、上記ガラス板の被覆表面に付与された水が薄寸化される。

30

【0014】

本発明の更なる実施例において、ガラス板は、反射被覆を担持する内側表面と、水分薄寸化被覆を担持する外側表面とを有する。上記反射被覆は、反射的金属層および少なくともひとつの誘電層から成り得る。上記水分薄寸化被覆は再び、上記ガラス板の外側表面に直接的にスパッタされたシリカから成り、この水分薄寸化被覆は、実質的に非孔性であり乍らも不規則表面を有する外側表面を有する。この水分薄寸化被覆は望ましくは、上記ガラス板の上記被覆表面上の水の接触角を約25°未満に減少すると共に、上記ガラス板の被覆外側表面に付与された水を薄寸化させる。

【0015】

上述の如く本発明は、ガラス表面を汚染/染み耐性とする方法も企図する。一実施例において該方法は先ず、内側表面および外側表面を有するガラス板を配備する段階を備える。上記ガラスの内側表面および外側表面は清浄化される。その後に上記ガラス板の内側表面は、少なくともひとつの第1誘電層、少なくともひとつの金属層および少なくともひとつの第2誘電層を次々にスパッタすることで、反射被覆により被覆される。上記ガラスの外側表面は、該ガラス板の該外側表面上にシリカを直接的にスパッタすることで、水分薄寸化被覆により被覆される。また所望されるならば上記水分薄寸化被覆は、上記反射被覆を生成すべく用いられたのと同一のスパッタ被覆装置にて適用され得る。適切な物質を選択することで、上記水分薄寸化被覆および上記反射被覆のひとつの誘電層は酸化雰囲気中で同一のスパッタリング・チャンバ内でさえも適用され得る。また所望されるならば内側表面を外側表面の上方に位置してガラスを一定の配向に維持し乍ら、上記ガラス板は内側表面および外側表面の両方で被覆され得る。

40

50

【0016】

本発明の代替的方法に依れば、内側表面および外側表面を有するガラス板が配備される。ガラス板に対する支持体を各々が自身内に有する一連のスパッタリング・チャンバを備えたスパッタリング・ラインも配備される。上記スパッタリング・チャンバの少なくとも一個は、上記支持体の上方の上側ターゲット位置および上記支持体の下方の下側ターゲット位置を有する二重方向スパッタリング・チャンバから成る。上記ガラスの内側表面および外側表面は清浄化され、その後に上記ガラス板は、上記内側表面は上記上側ターゲットに向けて配向され且つ上記外側表面は上記下側ターゲットに向けて配向される如く、上記二重方向スパッタリング・チャンバ内で上記支持体上に位置される。上記上側ターゲットは、誘電層を析出すべくスパッタされる。この誘電層は、上記ガラスの上記内側表面上に直接的に析出され得るか、または、上記ガラスの該内側表面に先行して析出された膜スタック層上に析出され得る。上記ガラス板が上記二重方向スパッタリング・チャンバ内に留まる間は、上記ガラスの上記外側表面上に水分薄寸化被覆を析出すべく上記下側ターゲットがスパッタされる。ひとつの可能な好適実施例においては、同ースパッタリング・チャンバにおいて酸化雰囲気中で上側ターゲットおよび下側ターゲットの両者がスパッタされる。

10

【0017】

更に別の実施例において本発明は、ガラスの各側に適用される被覆の性質に関わらず、被覆装置を通る單一行程で单一ガラス板もしくは他の基材の両側を被覆する方法を提供する。この方法においては、清浄な内側表面および清浄な外側表面を有するガラス板（もしくは他の基材）が配備される。スパッタリング・ラインも配備されるが、このラインは各々がガラス板に対する支持体を自身内に有する一連のスパッタリング・チャンバを備え、少なくともひとつのスパッタリング・チャンバは上記支持体の上方に位置された上側ターゲットを有する下向きスパッタリング・チャンバから成る。第2のスパッタリング・チャンバは、上記支持体の下方に位置された下側ターゲットを有する上向きスパッタリング・チャンバから成る。上記ガラス板もしくは他の基材は、上記内側表面が上記上側ターゲットに向けて配向される如く上記下向きスパッタリング・チャンバ内で上記支持体上に位置される。上記上側ターゲットは、上記ガラスの上記内側表面、または該ガラスの該内側表面に先行して析出された膜スタック層の一方に対して被覆を直接的に析出すべくスパッタされる。上記ガラス板はまた、上記外側表面が上記下側ターゲットに向けて配向される如く上記上向きスパッタリング・チャンバ内で上記支持体上に位置される。上記下側ターゲットは、上記ガラスの上記外側表面、または該ガラスの該外側表面に先行して析出された膜スタック層の一方に対して被覆を析出すべくスパッタされる。上記ガラスは、上記内側表面を外側表面の上方に位置して一定の配向に維持し乍ら、上記内側表面および外側表面の両方で被覆され得る。

20

30

30

【0018】

更なる別実施例においては、内側表面および外側表面を備えたガラス物品が提供される。上記内側表面は第1水分薄寸化被覆を担持し且つ上記外側表面は第2水分薄寸化被覆を担持する。上記第1および第2水分薄寸化被覆は各々、当該ガラス物品の夫々の表面に直接的にスパッタされたシリカから成ると共に、実質的に非孔性であり乍らも不規則表面を有する外側表面を有する。上記第1および第2水分薄寸化被覆は各々、夫々の表面上の水の接触角を25°未満に減少すると共に、該表面に付与された水を薄寸化させる。

40

【0019】

別実施例においては、多層断熱ガラス・ユニットが提供される。該ユニットは、ガラス板間シール空間を画成するスペーサにより離間関係で保持された第1および第2ガラス板を含む。上記第1ガラス板は、上記第2ガラス板から離間して配向された外側表面を有する。この外側表面は、水に対する定期的接触にも晒される。上記第2ガラス板は、上記ガラス板間空間に露出された内側表面および上記第1ガラス板から離間して配向された外側表面を有する。上記第1ガラス板の上記外側表面上には、第1水分薄寸化被覆が担持される。上記第2ガラス板の上記外側表面上には、第2水分薄寸化被覆が担持される。上記第1

50

および第2水分薄寸化被覆は各々、上記第1および第2ガラス板の夫々の表面上に直接的にスパッタされたシリカを備える。上記第1および第2水分薄寸化被覆は各々、実質的に非孔性であり乍らも不規則表面を有する外側表面を有する。上記第1および第2水分薄寸化被覆は各々、上記第1および第2ガラス板の夫々の表面上の水の接触角を25°未満に減少し、該表面に付与された水を薄寸化させる。

【0020】

更に別の実施例においては、ガラス板の表面を汚染／染み耐性とする方法が提供される。清浄な内側表面および清浄な外側表面を有するガラス板が配備される。上記ガラス板の上記内側表面上にはシリカが直接的にスパッタされることで、上記内側表面に付与された水を薄寸化させるべく水に対して約25°未満の接触角を有する第1水分薄寸化被覆が生成される。シリカは上記ガラス板の上記外側表面上にも直接的にスパッタされることで、上記外側表面に付与された水を薄寸化させるべく水に対して約25°未満の接触角を有する第2水分薄寸化被覆が生成される。

【0021】

更なる別実施例においては、被覆装置を通る單一行程でガラス板の両側を被覆する方法が提供される。清浄な第1表面および清浄な第2表面を有するガラス板が配備される。当該スパッタリング・チャンバ内に基材支持体を画成する複数のローラを有するスパッタリング・チャンバが配備される。該チャンバは、上記支持体の上方に位置された上側ターゲットであって下方へとスパッタされ得る上側ターゲットを有する。上記チャンバは、上記支持体の下方に位置された下側ターゲットであって上方へとスパッタされ得る上側ターゲットを有する。上記ガラス板は、該ガラス板の上記第1表面が一個以上のローラ上に着座すると共に上記下側ターゲットに向けて配向される如く、上記チャンバ内に位置される。上記ガラス板をこの位置とすると、該ガラス板の上記第2表面は上記上側ターゲットに向けて配向される。上記下側ターゲットは、上記ガラスの上記第1表面上に第1水分薄寸化被覆を析出すべくスパッタされる。上記第1水分薄寸化被覆は、上記第1表面に付与された水を薄寸化すべく水に対する約25°未満の接触角を有する。上記上側ターゲットは、上記ガラスの上記第2表面上に第2水分薄寸化被覆を析出すべくスパッタされる。上記第2水分薄寸化被覆は、上記第2表面に付与された水を薄寸化すべく水に対する約25°未満の接触角を有する。

【0022】

別実施例においては、ガラス表面を汚染／染み耐性とする方法が提供される。清浄な内側表面および清浄な外側表面を有するガラス板が配備される。一連のスパッタリング・チャンバを備えたスパッタリング・ラインが配備される。上記ラインにおける各スパッタリング・チャンバは、基材支持体を画成する複数のローラを有する。上記スパッタリング・ラインは、当該上向きスパッタリング・チャンバ内において各ローラの下方に位置された下側ターゲットを備えた上向きスパッタリング・チャンバを含む。上記ガラス板は、該ガラス板の上記外側表面が上記上向きスパッタリング・チャンバ内の2個以上のローラ上に着座すべく該上向きスパッタリング・チャンバ内に位置される。上記下側ターゲットは上記ガラスの上記外側表面にシリカを直接的に析出することで、上記外側表面に付与された水を薄寸化させるべく水に対して約25°未満の接触角を有する水分薄寸化被覆を生成する。スパッタされたシリカは、上記ガラス板の上記外側表面上に析出される前に上記2個以上のローラ間を進行する。

【0023】

好適実施例の詳細な説明

図1は、本発明の有用な一実施例に従う一対の被覆を担持するガラス板を概略的に示している。ガラス板10は、外側面12および内側面14を含む。(以下の説明において"内側"および"外側"の呼称は幾つか任意である。)但し殆どの状況において上記外側面は、汚れ、水などと接触し得る周囲環境に露出されるものと仮定される。ガラス板がシャワー・ドアとして用いられる場合には、上記内側面もまた同一種類の周囲環境に向けて配向され得る。斯かる場合には、(不図示の)ガラス板の内側面および外側面の両者に対して

10

20

30

40

50

本発明の水分薄寸化被覆 (water-sheeting coating) を配備するのが望ましい。但し図2および図3に示された実施例においてこの”内側”面は実際には保護され、かつ、この内側面と周囲環境との間には第2のガラス板が位置せしめられる。

【0024】

図1においてガラス板10の内側面14は、反射被覆30を担持する。当業者であれば容易に理解し得る如く、この反射被覆は所望特性に依存して任意の所望の形態を取り得る。斯かる膜は当業界において数多く知られており、且つ、反射被覆30の厳密な性質はガラス物品が用いられる用途に依存して変化する。以下においては特に有用で好適な幾つかの反射被覆が論じられるが、当業者であれば他の反射被覆は明らかであろう。

【0025】

たとえばガラス物品が鏡として用いられるなら、被覆30は単に反射的金属の比較的厚寸層から成り得る。また所望されるならば、ガラスと接触する表面の反対側となる金属の表面には誘電物質から成る保護被覆が適用され得る。これは、当業界で公知である如く金属層を化学的および物理的な攻撃から保護する上で有用である。また反射的金属層のいずれかの側に、誘電層から成る業界公知の種々のミラー被覆の任意のものを採用することも可能であり；業界公知の多くのダイクロイックミラーは斯かる被覆を採用している。

【0026】

図1の実施例において反射被覆30は、低放射率の遮熱膜において一般的に用いられる形式の赤外線反射被覆として象徴される。典型的に斯かる膜は、一対の誘電層間に介設された金属層から成る。上記構造は、膜積層体の内部反射特性を更に強化すべく反復され得る。有用な赤外線反射膜積層体の一例は米国特許第5,302,449号(Eby等)に開示されるが、その教示は言及したことにより本出願中に援用される。

【0027】

(以下の表1においては被覆Aとして参照される)図1の例示的な膜積層体30は、一層以上の誘電物質から成り得る基礎被覆32を含む。たとえばこの基礎被覆32は、約150乃至275の厚みで適用された酸化亜鉛から成り得る。この基礎被覆32の頂部には、第1金属層34が直接的に適用され得る。この金属はたとえば、約100乃至約150の厚みで適用された銀とされ得る。第1金属層34上には、第2誘電層38が適用され得る。この誘電層38の厚みは少なくとも部分的に、上記膜積層体中に第2金属層40が含まれるか否かに依存する。示された如く2つの金属層を有する膜積層体においてこの誘電層38は典型的に、700乃至750の酸化亜鉛などの比較的厚寸の金属酸化物層から成り得る。また所望されるならば、金属層34と誘電層38との間には比較的薄寸の犠牲層36が適用され得る。これにより、誘電層38のスペッタ析出の間ににおける金属層34の保護が助力される。犠牲層36はたとえば、25以下の厚みで適用された金属チタンの層から成り得る。この金属チタンは金属酸化物誘電体38の適用の間ににおいて犠牲的に酸化(することで、表1にて”TiO_x”と表現された酸化チタンを生成)し、下側に位置する銀層34に対する一切の損傷を制限する。

【0028】

(以下においては被覆Aと称される)図1に示された上記膜積層体において、第2誘電層38上には第2金属層40が適用される。第2金属層40は通常、第1金属層34と同一の物質から作成される。たとえばこの第2金属層40は、約125乃至175の銀から成り得る。その後における上側の誘電体44および46の析出の間においても、金属層40を保護すべく該金属層上にはチタンなどの犠牲層42が適用され得る。該犠牲層42上には、第3誘電層44が適用される。この誘電層44もまた、約250乃至300で適用された酸化亜鉛などの金属酸化物とされ得る。また所望されるならば、誘電層44上には別の誘電物質から成る保護的上側被覆46が適用され得る。一好適実施例においてこの上側被覆46は、50乃至60のSi₃N₄層から成り得る。

【0029】

異なる用途に対しては、代替的な膜積層体が好適であり得る。たとえばガラスの内側面には、種々の低放射率の膜積層体が適用され得る。以下においては(被覆B乃至Gと特定さ

10

20

30

40

50

れる) 6種類の好適な低放射率の膜積層体が記述される。これらの6種類の膜積層体は、以下におけるそれらの記述に続き表1においても要約される。

【0030】

被覆Bは、ガラスの内側面上に約125の厚みで直接的にスパッタされた酸化亜鉛の層を備える。この酸化亜鉛層上には、約105の厚みまで銀が適用される。この銀層上には、(上述された如く引き続き少なくとも部分的に酸化される犠牲チタン層として適用される)チタニアの薄寸被覆が約25の厚みまで析出される。上記チタニア層上には、第2の酸化亜鉛層が約370の厚みまで適用される。最後に上記第2酸化亜鉛層上には窒化ケイ素の外側被覆が約60オングストロームの厚みまでスパッタされる。本発明に係る水分薄寸化被覆と組合された反射層30としての該被覆は、消費者の要求を満足する特に魅力的な製品を生成する。

10

【0031】

代替的な被覆Cにおいて、スパッタされた最初の3つの層は被覆Bのそれと同一である(すなわち、125の酸化亜鉛、105の銀および25のチタニアである)。該チタニア上には、第2酸化亜鉛層が約200の厚みまでスパッタされる。この第2酸化亜鉛層上には、窒化ケイ素層が約80の厚みまで適用される。次に上記窒化ケイ素層上には第3酸化亜鉛層が約105の厚みまで析出される。最後に上記第3亜鉛層上には窒化ケイ素の第2層が約60の厚みまでスパッタされる。本発明に係る水分薄寸化被覆と組合せて反射層30としてこの被覆を用いると、消費者および当業者の要求を満足する特に魅力的で有用な製品が生成される。

20

【0032】

被覆Dと表現される第3の代替的膜積層体は、ガラスの内側面上に約190の厚みまで直接的にスパッタされる酸化亜鉛層を備える。この酸化亜鉛層上には銀が約75の厚みまで適用される。次に、チタニアの比較的に薄寸層が約25の厚みまで適用される。このチタニア層上には酸化亜鉛の第2層が約735の厚みまで適用される。酸化亜鉛の該第2層上には銀の第2層が約135の厚みまで析出される。次に銀の第2層上にはチタニアの第2薄寸層が約25の厚みまで適用される。次にチタニアの第2層上には酸化亜鉛の第3被覆が約200の厚みまで適用される。最後に、チタニアの第2層上には窒化ケイ素の外側被覆が約85の厚みまで適用される。本発明に係る水分薄寸化被覆に関して反射層30としてこの被覆を採用すると、多くの消費者に対して高度に有用な独特の品質を有する傑出した製品が与えられる。

30

【0033】

代替的な被覆Eにおいて、スパッタされた最初の3つの層は被覆Dのそれと同一である(すなわち、190の酸化亜鉛、75の銀および25のチタニアである)。このチタニア層上には酸化亜鉛の第2層が約435の厚みまで適用される。この第2酸化亜鉛層上には窒化ケイ素層が約80の厚みまで析出される。次にこの窒化ケイ素層上には酸化亜鉛の第3層が約220の厚みまで析出される。次にこの第3酸化亜鉛層上には銀の第2層が約135の厚みまで適用される。次にこの銀の第2層上には比較的に薄寸の第2のチタニア層が約25の厚みまで適用される。次にこのチタニアの第2層上には酸化亜鉛の第4層が約200の厚みまで析出される。最後に、この酸化亜鉛の第4層上には窒化ケイ素の外側層が約85の厚みまで析出される。本発明に係る水分薄寸化被覆と組合せて反射層30として該被覆を適用すると、多くの用途の特定要件を満足する格別な製品が与えられる。

40

【0034】

第5の代替的膜積層体は、ガラスの内側面上に約165の厚みまで直接的にスパッタされた酸化亜鉛の層を備える。この酸化亜鉛層上には、銀層が約110の厚みまで適用される。次にこの銀層上には、チタニアの比較的薄寸層が約25の厚みまで析出される。このチタニア層上には第2酸化亜鉛層が約745の厚みまで析出される。次に第2酸化亜鉛層上には第2銀層が約125の厚みまで適用される。この第2銀層上には比較的薄寸の第2のチタニア層が約25の厚みまで適用される。この第2チタニア層上には第3

50

酸化亜鉛層が約 280 の厚みまで析出される。最後に、窒化ケイ素の外側被覆が約 70 の厚みまで適用される。本発明に係る水分薄寸化被覆と組合された反射層 30 としての該被覆は、多くの消費者の要求を満足する特に有用で魅力的な製品を生成する。

【0035】

第 6 の代替的膜積層体において、スパッタされた最初の 3 つの層は直上で論じた膜積層体と同一である（すなわち、165 の酸化亜鉛、110 の銀および 25 のチタニアである）。次に該チタニア層上には、酸化亜鉛の第 2 層が約 445 の厚みまで析出される。次に第 2 酸化亜鉛層上には窒化ケイ素が約 80 の厚みまで適用される。次にこの窒化ケイ素層上には酸化亜鉛の第 3 層が約 220 の厚みまで適用される。次に第 3 酸化亜鉛層上には、銀の第 2 層が 125 の厚みまで析出される。この銀の第 2 層上には、チタニアの第 2 層が約 25 の厚みまで適用される。次に第 2 銀層上には第 4 酸化亜鉛層が約 280 の厚みまで析出される。最後に第 4 酸化亜鉛層上には、窒化ケイ素の外側被覆が約 70 の厚みまで適用される。本発明に係る水分薄寸化被覆に関して反射層 30 としてこの被覆が用いられた場合の成果は、多くの消費者の用途において特に有用で格別に魅力的な製品である。10

【0036】

【表 1】

被覆 A	被覆 B	被覆 C	被覆 D	被覆 E	被覆 F	被覆 G
50-60Å Si ₃ N ₄	60Å Si ₃ N ₄	60Å Si ₃ N ₄	85Å Si ₃ N ₄	85Å Si ₃ N ₄	70Å Si ₃ N ₄	70Å Si ₃ N ₄
250-300Å ZnO	370Å ZnO	105Å ZnO	200Å ZnO	200Å ZnO	280Å ZnO	280Å ZnO
≤25Å TiO _x	25Å TiO _x	80Å Si ₃ N ₄	25Å TiO _x	25Å TiO _x	25Å TiO _x	25Å TiO _x
125-175Å Ag	105Å Ag	200Å ZnO	135Å Ag	135Å Ag	125Å Ag	125Å Ag
700-750Å ZnO	125Å ZnO	25Å TiO _x	735Å ZnO	220Å ZnO	745Å ZnO	220Å ZnO
≤25Å TiO _x	ガラス	105Å Ag	25Å TiO _x	80Å Si ₃ N ₄	25Å TiO _x	80Å Si ₃ N ₄
100-150Å Ag	125Å ZnO	75Å Ag	75Å Ag	435Å ZnO	110Å Ag	445Å ZnO
150-275Å ZnO	ガラス	190Å ZnO	25Å TiO _x	165Å ZnO	25Å TiO _x	110Å Ag
ガラス		ガラス	75Å Ag	ガラス	165Å ZnO	165Å ZnO
			190Å ZnO	ガラス		ガラス

10

20

30

40

【0037】

水分薄寸化被覆 20 は、ガラスの内面 12 上に適用された。この被覆は、ガラス板 12 の表面上に直接的に適用されるのが好適である。典型的にはソーダ石灰ガラスであるガラスは主としてシリカ (silica) で形成されると共に上記水分薄寸化被覆も望ましくはシリカで形成されることから、この様にすればこれらの 2 つの層間に強力な結合が提供されて被覆 20 の水分薄寸化性能が強化され得る。一定の実施例においては、ガラスの内面および外面の両者に対して水分薄寸化被覆を直接的に適用するのが望ましいこともある。

【0038】

50

本発明の水分薄寸化被覆 20 は望ましくは、ガラス 10 の外側表面 12 上に直接的に析出されたシリカから成る。図 8 乃至図 10 に関して以下で論じられる如く、この被覆 20 の外側面 22 は実質的に非孔性であるが、不規則表面を有する。(これは概略的には、被覆 31 の外側面 22 上で不規則に離間され且つ不規則なサイズとされた一連の先鋭突起部として示される。) 故にこの被覆 20 に対して何らの特定の厚みを帰属させることは、本来に幾分か不正確である。但し被覆 20 は望ましくは約 15 乃至約 350 のメジアン厚みを有し、約 15 乃至約 150 の範囲が好適である。最小の負担における該被覆の主たる利点は、約 20 乃至約 120 の範囲にて立証されると確信される。ガラス 10 の外側表面 12 に対してこの被覆 20 が適用され得るひとつの好適な様式は、以下において更に詳細に論じられる。

10

【0039】

図 2 は、本発明の更なる実施例に係る多層断熱ガラス・ユニットの概略図である。断熱ガラス・ユニットは当業界で公知であり、本明細書中ではそれほど詳細に論じる必要がない。簡潔には斯かる断熱ガラス・ユニットは概略的に、スペーサ 110 により離間関係で保持されることで当該第 1 ガラス板 10 および第 2 ガラス板 100 の間にガラス板間シール空間 115 を画成する 2 枚のガラス板 10、100 から成る。図示実施例において、ガラス 10 の外側表面により担持された水分薄寸化被覆 20 は第 2 ガラス板 100 から離間して配向される一方、ガラス 10 の内側面により担持された反射被覆 30 は第 2 ガラス板 100 に向けて配向される。第 2 ガラス板 100 は、ガラス板間空間 115 に露出された内側表面および第 1 ガラス板 10 から離間して配向された外側表面を有する。所望であれば、第 2 ガラス板 100 の外側表面 104 に対して (不図示の) 水分薄寸化被覆が適用され得る。この様にすれば、両ガラス板の外側表面が染み / 汚染耐性とされる。

20

【0040】

スペーサ 110 は、一側にては第 2 ガラス板 100 の内側表面 102 に接合され、他側にては第 1 ガラス板 10 に接合される。当業界で公知である如く、該スペーサはガラス 10 の内側表面 14 に直接的に接合され得るか、又は、反射被覆 30 がガラス 10 の縁部まで延在してスペーサはその被覆 30 に直接的に取付けられ得る。

30

【0041】

典型的に上記スペーサは金属などで形成されると共に、該スペーサは内部保持された乾燥剤 112 を有する。この乾燥剤はガラス板間空間 115 の気体と連通されることで、各ガラス板間に進入する一切の湿気を除去し得る。スペーサ 110 の外周縁部の回りには外側シール 114 が担持されることで、信頼性の高い気体 / 湿気障壁を形成し得る。

40

【0042】

図 3 は、本発明の被覆ガラス物品に対する別の用途を示している。この実施例においてガラス板 10 は、断裂防止中間プラスチック膜 130 により第 2 ガラス板 100 に接合されることで積層構造を形成する。斯かる窓用積層構造は、自動車の窓の分野において公知である。典型的にこのプラスチック層 130 は、他の 2 枚のガラス板に対して熱溶融されたポリビニルブチラールなどの比較的に厚寸層の形態を取る。また所望されるならば、被覆 30 は省略され得る。但し更に好適に、反射膜 30 は加熱調節可能な赤外線反射膜から成る。斯かる膜は当業界において種々公知であり、この膜の厳密な性質は本発明の有効範囲外であるが、任意の適切な加熱調節可能被覆 30 が使用され得る。断裂防止中間プラスチック膜 130 を備えた積層構造は、シャワー・ドアの一部としても使用され得る。斯かるシャワー・ドアは通常のガラス・ドアよりも安全である、と言うのも上記中間プラスチック膜は、ガラス・ドアが破壊されたならば生ずるであろうガラス粉碎を最小化し易いからである。この場合には上記ドアの内側表面および外側表面の両者を本発明の水分薄寸化被覆で被覆するのが望ましい。シャワー・ドアはシャワー水およびシャワーにより生成される高湿度に接近しているので、シャワー・ドアの両側は水に対して定期的に接触すると予測される。

【0043】

上述の如く上記水分薄寸化被覆は望ましくはスパッタリングで適用され、もし存在するな

50

ら、上記低放射率被覆もしくは反射被覆 30 もそうである。これらの別体の被覆は、スパッタリング・ラインを通る別体の行程において 2 つの被覆を適用することで習用のスパッタリング機器を用いて適用され得る。たとえば上記反射被覆が適用される前に、酸化スパッタリング雰囲気中でケイ素ターゲットの下方にガラスの外側表面を位置することで、本発明の水分薄寸化被覆 20 はガラスの外側表面に適用され得る。その後、各スパッタリング・チャンバが所望の膜積層体のひとつ以上の特定層に適合されるという一連のスパッタリング・チャンバを習用の様式で用いることで、多層反射被覆が適用され得る。代替的に、斯かる反射層の代わりに、ガラスの内側表面上に第 2 の水分薄寸化被覆が直接的にスパッタされ得る。被覆された表面の一方もしくは両方は、その後に水に対して定期的に露出されることから、上記水分薄寸化被覆は露出表面の汚染および染みを緩和する。

10

【 0 0 4 4 】

図 4 は、本発明の一実施例に係る二重方向スパッタリング・チャンバを概略的に示している。当業界においてはマグネットロン・スパッタリング・チャンバが公知であり、種々の供給元から市販されている。斯かるマグネットロン・スパッタリング・チャンバの完全な説明は本開示の有効範囲外であるが斯かるデバイスに対するひとつの比較的に有用な構造は米国特許第 5,645,699 号 (Sieck) に開示されており、その教示は言及したことにより本出願中に援用される。

【 0 0 4 5 】

但し概略的に述べるとマグネットロン・スパッタリングは、基材上に析出されるべき金属もしくは誘電体で形成されたターゲットを配備する段階を含む。このターゲットは負電荷を備えると共に、相対的に正に帯電された陽極が上記ターゲットの近傍に位置される。上記チャンバ内において上記ターゲットの近傍に比較的に少量の所望気体を導入することで、上記気体のプラズマが確立され得る。このプラズマ中の原子は上記ターゲットと衝突してターゲットからターゲット物質を叩き出し、被覆されるべき基材上に該物質をスパッタする。当業界においては、上記プラズマを成形すると共に該プラズマをターゲットの表面の近傍領域に焦点合わせするのを助力すべく、上記ターゲットの背後に磁石を含めることも公知である。

20

【 0 0 4 6 】

図 4 において被覆されるべきガラス板 10 は、スパッタリング・チャンバ 200 の丈に沿い離間された複数の支持ローラ 210 上に位置せしめられる。これらのローラ 210 の厳密な間隔は変更され得るが以下で更に十分に説明される理由により、下側ターゲット 260 からの有効被覆面積を増大すべく少なくともチャンバ 200 の中間丈に沿い、これらのローラは僅かだけ更に引き離して離間されるのが望ましい。

30

【 0 0 4 7 】

図示実施例においてガラス板 10 は、これらのローラを水平に横切り、たとえば左から右へと進行すべく配向される。上記ガラスの内側表面 14 は上方に配向される一方、該ガラスの外側表面 12 は各ローラ 210 上に着座すべく下方に配向される。(これはおそらく最も典型的な構成であるが、上側ターゲット 200 および下側ターゲット 260 の相対位置も反転される限りにおいてスパッタリング・チャンバ 200 内におけるガラスの相対配向が入れ換えられ得ることを理解すべきである。結果として、これらのターゲットを”上側”および”下側”ターゲットと称することは単に便宜目的であり、上記スパッタリング・チャンバ内におけるこれらの要素の相対配向は所望されるならば容易に反転され得ることを銘記されたい。)

40

【 0 0 4 8 】

図 4 に示されたスパッタリング・チャンバ 200 は、離間された 2 個の上側スパッタリング・ターゲット 220a および 220b を含む。これらのターゲットは平坦なターゲットとされ得るが、所謂の回転もしくは円筒状ターゲットとして示される。これらのターゲットは概略的に相互に平行に配置されると共に、これらのターゲットに対しては複数の陽極 230 が水平に且つ略々平行に延在する。米国特許第 5,645,699 号において示唆された如く、これらの 2 つのターゲット間には中間陽極 230 も位置され得る。

50

【0049】

ターゲット220aおよび220bの近傍にて上記チャンバにスパッタリング用気体を供給すべく、気体分配システムが使用される。当業界にては種々の気体分配システムが公知であるが、この分配システムは単に、概略的に上記ターゲットに向けて離間された複数の開口もしくはノズルを有する一対の管235から成り得る。

【0050】

マグネットロン・スパッタリング・チャンバ内でガラス基材の上方に位置された複数のターゲットを用いることは、この分野では非常に一般的である。但し図4におけるスパッタリング・チャンバ200の独特的な見地は、"下側"ターゲット260の存在である。このターゲットは、ガラスの外側表面12上に本発明の水分薄寸化被覆20を直接的にスパッタすべく用いられるターゲットである。上側ターゲット220aおよび220bに依るのと同様に下側ターゲット260は、安定なプラズマを確立すべく十分に接近された少なくとも一個、好適には二個の陽極270を備える。上側ターゲット220aおよび220bの近傍に示された気体分配管235は下側ターゲット260から不都合に離間され、且つ、ガラス10の間欠的な存在によりスパッタリング・チャンバ200は実効的に別体の2個の機能領域に分割される。故に下側ターゲット260の近傍にて気体の下方に別体の気体分配管275を配備することで、上記ターゲットの近傍のプラズマに対する一貫した気体の供給を確実にすれば好適である。また所望されるならば、下側管275および上側管235は同一の気体分配システムの一部とされ、すなわち、これら両方の管は単一の気体供給源に接続され得る。

10

20

30

40

50

【0051】

下側管275により供給される気体の性質は少なくとも部分的に、スパッタリング・ターゲット260の性質に依存する。習用のマグネットロン・スパッタリングにおいて、上記ターゲットは陰極の役割を果たさねばならない。しかし SiO_2 の誘電性質の故に、シリカ・ターゲットを用いて確実にスパッタを行うことは極めて困難であり得る。結果として、上記ターゲットはシリカではなくシリコン金属から成るのが好適である。上記ガラスの外側表面12上に実際に析出される物質は、下側気体分配管275を介して供給される気体中に酸素を含めることで、シリカへと変換され得る。

【0052】

順次的なガラス板10は上記スパッタリング・チャンバを実効的に分割するが、これによっても、上記チャンバのひとつの領域に導入された気体がチャンバ内の他の箇所へと進行することは妨げられない。下側ターゲット260は酸化雰囲気中でスパッタされるシリコン金属から成るのが好適なので、下側管275を介して導入され得る一切の過剰酸素の存在により上側ターゲット220aおよび220bのスパッタリングが悪影響されないことが重要である。これにより実効的に、該二重方向スパッタリング・チャンバ200を用いたとしてもガラス板の一側に水分薄寸化被覆20が析出され且つ他の表面には酸素感応金属が析出されることが防止され得る。

【0053】

更に好適には図4の二重方向スパッタリング・チャンバは、單一チャンバ内においてガラスの内側表面14上には誘電層を且つガラスの外側表面12上にはシリカの水分薄寸化被覆20を析出すべく使用され得る。スパッタされる上記誘電体は、析出されつつある当該窒化物中に一定の金属酸化物が導入されたとしても、適用されつつある上記被覆が悪影響されない限りにおいて、斯かる窒化物などとされ得る。但し理想的には、内側表面14に適用されつつある誘電体は酸化物（もしくは少なくとも部分的酸化物）であることから、2群の管235および275を介して導入される気体が何らか混合しても、上記誘電層もしくは水分薄寸化被覆のいずれも悪影響されない。たとえば、ターゲット220aおよび220bの一方もしくは両方が金属チタンまたは TiO_x （式中、 $1 < x < 2$ ）であり、且つ、両群の気体分配管235および275を介して導入される気体は適切に平衡化されたアルゴンおよび酸素の混合物から成り得る。

【0054】

代替実施例においてスパッタリング・チャンバ内の上側および下側ターゲットは両者ともに、ガラス板上に水分薄寸化被覆をスパッタし得る。この場合に両方のターゲットは、ケイ素から成り得ると共に、酸化雰囲気中でスパッタされ得る。所望であれば、上側および下側ターゲットは同時にスパッタされることで、ガラスの内側表面および外側表面上にシリカを同時に析出させ得る。

【0055】

習用のマグネットロン・スパッタリング・チャンバにおいてガラスを支持すべく用いられる各ローラ210間の間隔は、各ローラ間にガラスが落下する大きなりスクなしで更に小寸のガラス基材がライン上で処理され得るべく、十分に小寸に維持される。しかし、ガラスの外側表面12上に水分薄寸化被覆を適用する上で各ローラの干渉を最小化すべく、この間隔は増大され得る。最大安全間隔は、予測されるガラス寸法の所定範囲に対し状況毎に決定される必要がある。但し、下側ターゲット260から外側表面12までの経路内に配設される各ローラ間の間隔が大きいほど、スパッタされてガラス上に析出されるシリカの割合は大きい。尚、上記スパッタリング装置の他の領域における各ローラが通常の間隔に維持され得るのは当然である。また、二重方向スパッタリング・チャンバ200が図示構成から、ガラスの一側のみを被覆すると共に各ローラは相互に更に接近されるという更に習用的操作のチャンバへと容易に変換され得る如く、該チャンバ200内のローラの幾つかが容易に除去されれば望ましい。

【0056】

各ローラ間の間隔を変更する代わりに、各ローラの直径は更に小寸とされ得る。習用のローラは中空の金属管である。また所望されるならば、更に小径のローラは堅固な発泡体で充填するなどして補強され得る。また上記支持体に沿うガラスの搬送速度を同一に維持すべく、これらの小径ローラは、たとえば所望のギヤ比を有する一対のギヤにより更に迅速に回転されねばならない。

【0057】

ローラ210は、任意の習用構造とされ得る。尚、Kevlar(登録商標)のロープが螺旋状に巻回された円筒状のアルミニウム・ローラであってガラスに対する直接接触表面をKevlar(登録商標)が提供するというローラを採用すれば良好な成果が得られるることは確認されている。

【0058】

一実施例においては、一連のスパッタリング・チャンバを備えるスパッタリング・ラインが配備される。各スパッタリング・チャンバは、連続的な基材支持体を画成する複数のローラを含む。これらのチャンバの内の少なくとも一個のチャンバは、そのチャンバ内で各ローラの下方に位置された下側ターゲットを含む上向きスパッタリング・チャンバである。而して、清浄な内側表面および清浄な外側表面を有するガラス板が配備される。このガラス板は、該ガラス板の外側表面が上記上向きスパッタリング・チャンバ内の一箇以上のローラ上に着座する如く該チャンバ内に位置される。次に下側ターゲットがスパッタされることで、上記ガラスの外側表面上にシリカが直接的に析出される。上記上向きスパッタリング・チャンバ内においてスパッタされるシリカは上記下側ターゲットから放出されると共に、ガラス上に析出される前に各ローラ間を進行する。これにより、上記外側表面に適用される水を薄寸化させるべく水に対する約25°未満の接触角を有する水分薄寸化被覆が得られる。

【0059】

一定の特定用途において図4の二重方向スパッタリング・チャンバ200は、ガラスの内側表面および外側表面の両方に対して全体的な所望被覆を適用するに十分とされ得る。但し多くの場合にスパッタリング・チャンバ200は、一連のスパッタリング・チャンバを備えるスパッタリング・ラインの一部である。上記ラインにおける各スパッタリング・チャンバは上側ターゲットおよび下側ターゲットの両方を含み得るが、最も習用の用途においてガラスの上側表面に適用される膜積層体は更に複雑である(すなわち組成が変化する一連の別個の層から成る)と共に、本発明の水分薄寸化被覆よりも厚寸である。結果とし

10

20

30

40

50

て各スパッタリング・チャンバの大多数は、上側ターゲットのみを有すると共に支持体の下方に位置されるターゲットは無いという習用の下向きスパッタリング・チャンバから成る。

【0060】

もしスパッタリング・ラインが下向きスパッタリング・チャンバと二重方向スパッタリング・チャンバ200との組合せから成るなら、スパッタリング・ラインに沿う該二重方向チャンバの位置は変更され得る。また本発明に係る水分薄寸化被覆が、酸化雰囲気中でケイ素含有ターゲット（たとえば、主としてケイ素で形成され又はアルミニウムが添加されたケイ素で形成されたターゲット）をスパッタすることで適用されるならば、同一チャンバ内においてガラスの上側表面上に（たとえば低放射率の膜積層体で習用的に用いられる形式の赤外線反射銀層などの）酸化可能金属層の析出を試行してはならない。故に、少なくとも金属層をスパッタすべく用いられるチャンバは、下側ターゲットを省略することで下向きスパッタリング・チャンバとして作動され得る。但し、同一チャンバにおいてガラスの上側表面上に金属酸化物（たとえば SiO_2 、 ZnO もしくは SnO_2 ）を析出することは可能であろう。

【0061】

従来の知見によれば当業者は、ガラス表面がスパッタリング・チャンバ内で該ガラスを支持するローラと接触して損傷もしくは汚染される前に本発明の水分薄寸化被覆が適用されるのを確実にすべく該水分薄寸化被覆は最初のスパッタリング・チャンバ内で、又は必要ならば最初の幾つかのスパッタリング・チャンバ内で適用されることを示唆されよう。しかし非常に驚くべきことにこの逆が成立することが確認されており、すなわち本発明の水分薄寸化被覆は最後のスパッタリング・チャンバ内で最適に適用される。もし、スパッタリング・ラインを通るガラス速度を不当に低速化せずに十分に厚寸の水分薄寸化被覆を析出すべく一個以上の二重方向スパッタリング・チャンバ200が必要なら、上記水分薄寸化被覆は最後の数個のスパッタリング・チャンバ内で最適に適用される。

【0062】

もし本発明の水分薄寸化被覆がスパッタリング・ラインの最初にて適用されるなら、ガラスの外側表面の大部分は所望の水分薄寸化特性を呈する。但しガラスの縁部は、これらの優れた改善を一貫して呈さないこともある。これは、水分薄寸化被覆の析出の後でガラスの上側表面に適用される被覆の僅かな過剰吹き付けに起因すると確信されるものであり、この場合に上側表面に適用される物質の非常に少量が下側表面に向けて下方に漂遊し、ガラス板の縁部の近傍にて上記水分薄寸化被覆に重なるのである。この過剰吹き付けされた被覆は十分に薄寸なのでガラスの光学特性に対して容易に識別し得る影響は有さないが、この実質的に視認不能な被覆がガラスの縁部付近で上記水分薄寸化被覆の利点を妨げた。しかしそスパッタリング・ラインの終了に向けてガラスの外側表面にシリカを適用すれば、シリカ被覆の頂部上に析出される過剰吹き付けの量は最小化され得ると共に、該被覆の有用な水分薄寸化効果は保護され得る。

【0063】

図4などに示された二重方向スパッタリング・チャンバ200は、ガラス板の両側に被覆を適用する上でコストを最小化すると共に製造効率を最大化すると確信される。望ましさは低いが、全てのターゲットが（各）チャンバ内の支持体の同一側上に位置されるのを許容すべく各行程間でガラスを裏返せば、ガラスの他側には第2行程にて反射被覆が適用される一方で本発明の水分薄寸化被覆は第1の行程で適用され得る。但し、これは上記において概説されたプロセスよりも相当に効率が低く、低コストの市販ガラス製造に対して適切とは思われない。

【0064】

ガラス基材が上記チャンバを通り移動するとき、ガラスが下側ターゲット260から上側ターゲット200aおよび200bを、または後者から前者を、実効的に遮断しない時間がある。結果として、上側ターゲットからの物質は下側ターゲット上に析出され且つ下側ターゲットからの物質は上側ターゲットの一方もしくは両方上に析出され得る。図4のス

10

20

30

40

50

パッタリング・チャンバ200は、上側ターゲット220a、220bおよび下側ターゲット260が実質的に同一の組成を有せば理想的である。しかし上側ターゲットが下側ターゲットとは異なる組成を有すると、異なる各ターゲットの相互汚染により、スパッタリングにおいて又は一貫した製品品質を維持する上で問題となり得る。

【0065】

この問題は少なくとも理論的に、スパッタリング・ターゲットの各々に供給される電力を個別に制御することで上側および下側ターゲットを相互から遮断すべくガラスが位置されたときにのみ各ターゲットがスパッタリングされるのを確実にすることで、克服され得る。しかし、現在市販されている電源制御器はこの様には構成されていない。更に、上記スパッタリング・ラインが一貫したサイズではなく種々のサイズのガラス基材を被覆すべく用いられるならば、斯かる配置に対する制御ロジックは不当に難解となり得る。

【0066】

図5は、各スパッタリング・ターゲットのそれほどの相互汚染なしで基材の内側表面14および外側表面12の両方を被覆すべく単一行程で使用され得るひとつの可能的なスパッタリング・チャンバ300を示している。図4に示された要素と同様の機能を提供する要素は100により索引付けされた参照番号を担持し、たとえば図5の上側気体分配管335は図4の上側気体分配管235と機能的に同様である。

【0067】

図5のスパッタリング・チャンバ300は一対の障壁340により実効的に3個の被覆区域300a、300bおよび300cに分割される。ひとつの被覆区域における気体の一定の割合は別の被覆区域へと流入し得ることから、全ての3つの区域において同様の雰囲気を用いるのが最良である。但し各障壁340は、ひとつの被覆区域においてスパッタされる物質であって別の被覆区域のターゲットに到達する物質の量を実効的に制限する役割を果たす。

【0068】

図5の実施例において3個の被覆区域300a乃至300cの各々は4個までのターゲットを保持可能であり、2個のターゲットは基材の上方に位置され且つ2個は基材の下方に位置される。故に、ガラスの行程の上方に位置された6個の上側ターゲット取付部321乃至326およびガラスの行程の下方に位置された6個の下側ターゲット取付部361乃至366が在る。これにより、異なる特性を有する製品を製造すべくこの単一の多重区域スパッタリング・チャンバ300を用いる上で最大の融通性が許容される。図5は概略的に、下側ターゲット取付部361乃至366と夫々が垂直に整列された上側ターゲット取付部321乃至326を示している。但し、各ターゲットはこの様に垂直に整列される必要は無く、水平に交互配置されて更に好適に位置決めされても良い。

【0069】

図5に示された構成において第1被覆区域300aは2つの上側ターゲット(320aおよび320b)を有するが、下側ターゲット取付部361もしくは362上に下側ターゲットは有さない。上記第1被覆区域においてスパッタリング用気体は上側気体分配管335に対して供給され且つ上側陽極330には電力が供給されるべきであるが、下側気体分配管375に対して気体を供給したり下側陽極370に対し電力を供給する必要はない。第2被覆区域300bは2個の下側ターゲット360cおよび360dを有するが、上側ターゲット取付部323および324のいずれもスパッタリング・ターゲットを担持しない。同様に第3被覆区域300cは2個の下側ターゲット360eおよび360fを有するが、上側ターゲット取付部325および326のいずれもスパッタリング・ターゲットを担持しない。(上記で論じられた如く)最適には、第1被覆区域300aは基材の内側表面14により担持された反射膜積層体の最外側層を適用すべく用いられる一方、最後の2個の被覆区域300bおよび300cは基材の外側表面12上に水分薄寸化被覆20をスパッタすべく用いられる。

【0070】

図5の多重区域スパッタリング・チャンバ300における各ターゲットの配置は単に例示

10

20

30

40

50

的であり、ターゲット配置は種々の製品に対する効率を最大化すべく変更され得ることを理解すべきである。たとえば、同一のガラス速度にて更に厚寸の水分薄寸化被覆が所望されるなら、上側ターゲット取付部 321 乃至 326 のいずれもがターゲットを担持せずに、下側ターゲット取付部 361 乃至 366 の各々にケイ素含有ターゲットが取付けられる。また、更に薄寸の被覆で十分なら（或いは、被覆チャンバを通るガラス速度が適切に低下されるなら）、最後の 2 つの下側ターゲット取付部 325 および 326 のみはターゲットを備え得る一方、最初の 4 個の上側ターゲット取付部 321 乃至 324 の各々はスパッタリング・ターゲットを担持する。勿論、被覆区域 300a 乃至 300c の任意のひとつ以上が、同一区域の上下のターゲット取付部にターゲットを取付けることで図 4 の二重方向スパッタリング・チャンバ 200 と略々同様に作動され得る。

10

【0071】

本出願において図 4 および図 5 の装置ならびに斯かる被覆システムを用いて被覆を析出する方法は主として、ガラスの一側には反射膜積層体を且つガラスの他側には水分薄寸化被覆を適用するという状況で論じられた。しかしこの装置および方法は、ガラス板に適用される被覆の性質に関わらずにガラス板の両側に被覆を適用すべく用いられ得ることは理解される。たとえば上記装置は、ガラス板の両側に反射防止膜を適用すべく、透明なもしくは半透明な有機基材の両側に赤外線反射被覆を適用すべく、または、同一の基材の各側に水分薄寸化被覆を適用すべく使用され得る。

20

【0072】

図 4 および図 5 に示されたシステムの利点は、上記被覆装置を通る單一行程において基材は両側にスパッタ被覆が提供され得る一方、ガラスは一定配向に維持され、すなわちガラスは裏返されたり転回され又は操作される必要が無いことである。この故に、上記製造ラインに沿いガラスを移動すべく単純で標準的な搬送ローラ群が使用され得る。本発明が無ければ典型的には、別個の行程において上記被覆装置に通すべくガラスを手動で取り扱い裏返して装置に戻すか、または、上記基材を保持して製造プロセスの一定の時点で基材を裏返すべき複雑な取扱いシステムを使用せねばならない。しかし本発明に依れば、両側に被覆を有するガラスは被覆品質を何ら損なわずに特に経済的に生成され得る。

20

【0073】

これまでガラスの底部側を被覆せんとしても、被覆を適用する前に各ローラと接触すると被覆が損なわれ且つ又はガラスの底面が損傷されると想定されていた。しかし驚くべきことに本発明は、ガラスの両側は單一行程において優れた成果を以て被覆され得ることを例証する。

30

【0074】

本発明に係る水分薄寸化被覆が適用される厳密な作動条件（たとえばターゲット組成、プラズマ組成など）は、所望厚みの被覆の析出を最適化すべく必要に応じて変更され得る。本発明の教示が指針として与えられるなら当業者であれば、不当な実験なしで適切な作動条件を選択することで本発明の被覆を適用し得るはずである。

【0075】

本発明に係る SiO_2 の層は不活性雰囲気において二酸化ケイ素ターゲットを用いてスパッタ析出され得るが、シリカは不十分な導体なので DC スパッタリング装置において斯かる誘電物質をスパッタすることは困難であり得る。代わりに酸化雰囲気中で純粋なケイ素ターゲットを用い得るが、ケイ素は半導体なので、斯かるターゲットは一貫して制御された様式でスパッタするには困難である。スパッタリングを改善してアーク発生を減少するには、約 5 % のアルミニウムを含むケイ素から成るターゲットを酸化雰囲気中でスパッタするのが好適である。

40

【0076】

但しアルミニウム添加ケイ素ターゲットが採用されても、スパッタリング・チャンバ内の雰囲気は最適なスパッタ速度を達成すべく変更され得る。またスパッタ雰囲気は酸化的とすべきであるが、純粋な酸素である必要はない。逆に、酸素と不活性気体との混合物はスパッタ速度を増大する。酸素と、約 3×10^{-3} mbar に維持された約 40 %までのア

50

ルゴン（好適には0～20%のアルゴン）とから成るスパッタリング用気体は十分であると確信される。またスパッタリング・ターゲットに印加される電力は、アーク発生を減少し乍らスパッタ速度を最大化すべく最適化されねばならない。約80kWまでの電力は容認可能な結果をもたらす。

【0077】

良好に機能すると確認されたひとつの製造配置は、約5%のアルミニウムが添加されたケイ素から成る3個の回転スパッタリング・ターゲットを活用し、各ターゲットには約42kWの電力が印加される。上記スパッタリング・チャンバ内の雰囲気は、約333.3mPa(2.5mTorr)乃至約599.9mPa(4.5mTorr)の圧力における100%O₂から成る。ガラス基材はこらのスパッタリング・ターゲットを通過して、約5.7m(225インチ)/分乃至12.7m(500インチ)/分で移動される。

【0078】

フロートガラスを製造する際には溶融スズの浴上に溶融ガラスが浮遊され、ガラスは、上側と、下側すなわち”スズ”側とを有すると称される。最も一般的には、フロートガラスが反射被覆を備える場合、徐冷がま内の支持ローラとの接触により生じ得るガラスのスズ側における一定の僅かな表面欠陥の故に、上記被覆はガラスの上側に適用される。もしフロートガラス板10が水分薄寸化被覆20および反射層30の両者を備えるべきであれば、該ガラス板の上側表面は反射被覆30を受容すべくガラスの内側表面14として使用される一方、ガラスのスズ側は水分薄寸化被覆20を受容すべく外側表面として用いられれば好適である。

【0079】

図6は、未処理のフロートガラス板のスズ側の表面における1平方マイクロメートル(μm)の原子間力顕微鏡写真である。図7は、表面上の約1μm線に沿った上記ガラス板の同一側の縦断面を表すグラフである。これらの画像は両者ともに、標準的なケイ素尖端を用いるDigital Instruments Nanoscope IIIを用いた原子間力顕微鏡法により得られた。

【0080】

図6および図7は、比較的に円滑な表面を示す。図6においてこの表面は完全には円滑でなく且つ僅かに粗い外観を有する様に見えるが、これらの画像のスケールは非常に小寸なことを銘記するのが重要である。これらの画像を透視図にすると、図7の縦断面における2個のピークは一対の矢印により強調されている。図7の左における2つの暗色の矢印(横座標に沿い約0.25μm)は第1ピークAの開始点および頂点をマークし；図7の右における2個の明色の矢印(横座標に沿い約0.9μm)は第2ピークBの頂点および終点をマークしている。第1ピークAは高さが0.7nm未満である一方、第2の更に高いピークBは僅かに約1.7nm高さである。

【0081】

図8乃至図10は、スズ側に本発明の水分薄寸化被覆が適用されたフロートガラス板の同様の表示である。図8は非常に図6と似た顕微鏡写真であり、同様に1μm²の表面を表している。図10は非常に図7と似たグラフであるが、縦座標軸は図7の小寸の5nm範囲ではなく20nmの範囲を表している。図9は、上記水分薄寸化被覆の表面特徴を強調する斜視図である。主たる画像の右における小寸の垂直棒は、基部表面からの種々の高さに関連するグレースケールを表す記号説明である。

【0082】

これらの2群の図を比較すると、本発明の水分薄寸化被覆は図6および図7に示された被覆無し表面よりも更に相当に不規則な表面を有することが明らかである。図8においては、ガラスの表面から隆起する一連の離間突起が明らかであるが、これらの突起の高さをこの図において決定するのは困難である。図9および図10は、これらの突起の高さおよび形状の更に良好な表示を与える。図10において2つの暗色の矢印はひとつのピークAの頂点および終点を強調する一方、2つの明色の矢印は第2ピークBの頂点および終点を指している。図7における寧ろ小寸のピークと対照的に、図10における第2の小寸のピー

10

20

30

40

50

クBは約4.3nm高さである一方、第1ピークAは略々10nm高さである。これは図7に示された各ピークの5倍以上の高さである。

【0083】

また、図8乃至図10に示された被覆の表面は不均一であるが比較的に非孔性なことを銘記するのも重要である。これは、被覆を貫通する50乃至200nmのオーダーの孔を有する孔性のゾル・ゲル誘導被覆を示すTakamatsu等の米国特許第5,394,269号における顕微鏡写真と明確な対照を為す。

【0084】

これらの画像は、現在においては理解されない理由により、ガラスの表面にシリカをスパッタ析出すると十分に鋭角的で独特の一連のピークを有する表面を備えた被覆が生成されることを示唆している。被覆表面に対する有意な統計的分析は実施されていないことから、図6乃至図10が夫々の表面の代表例であるかは定かでない。すなわち事実として、これらの画像は問題となるサンプルの全体表面の非典型であり得ることは是認されることから、これらの2つのガラスの表面構造における明白な相違に過大な意義を与えるのは適切でない可能性がある。但しこのデータは、本発明の水分薄寸化被覆20の表面は比較的に非孔性であると共に未処理のフロートガラス表面とは異なることを示唆する、と言うのも、該水分薄寸化被覆の表面は該表面の残部から相当に上方に隆起して離間された別個の多数のピークを有すべく更に相当に不均一で不規則だからである。

【0085】

本発明の水分薄寸化被覆により被覆されたガラス板の挙動は、本発明の被覆を担持しない同様のガラス板と視認的に異なる。水分薄寸化被覆20を担持するガラス表面は水を更に容易に薄寸化し且つ同一条件下では一切の視認可能な条痕(streak)もしくは欠陥なしで、匹敵するガラス板よりも更に容易に清浄化され易い。

【0086】

本発明の被覆を担持しないが故に直ちに比較可能なガラス板に対して本発明の被覆を正確に比べるために、比較サンプルが調製された。通常の未処理のガラス板が完全に清浄化されて一群のローラ上に水平に載置された。またガラス板の上側表面上には該ガラス板の表面の一部を覆うテンプレートの役割を果たすべく小寸の正方形ガラス片が載置された。上記ガラス板および上側に位置するテンプレートはマグネットロン・スパッタリング・チャンバ内に通されて約35のSiO₂の被覆が析出された。次に上記テンプレートが除去されることで、その表面の殆どは本発明の水分薄寸化被覆20を備えたガラス板であってスパッタ操作の間ににおいて上記テンプレートの下方であった未被覆領域を有するガラス板が残置された。上記ガラスの反対側、すなわちSiO₂被覆を備える側とは逆のガラス側は、複数の誘電層を用いることで相互から且つガラスから離間された2つの銀層を有する低放射率の赤外線反射膜積層体で被覆された。

【0087】

上記ガラス板の部分的被覆表面が、視認で検査された。完全に清浄なとき、スパッタリングの間に上記テンプレートの下側に位置した未被覆領域の境界は裸眼では本質的に検出不能であり、ガラスの基本的光学特性に対し上記水分薄寸化被覆は最小限の影響を有することが示された。而して上記表面上には、家庭用洗剤を噴射すべく習用的に用いられる形式の単純な手動操作式の噴射ボトルを用いて噴霧化された微細な水滴が噴射された。噴射が行われると、上記未被覆領域の境界は容易に視認可能であった。被覆20を担持する領域上の水は明らかに均一な水膜へと薄寸化したが、該被覆の無い上記領域は均一さの少ない外観であった。

【0088】

上記ガラス板の表面には登録商標Windexで市販される習用の洗浄溶液が噴射されると共に、該表面は、被覆20を担持する領域が乾燥して一切の視認可能な条痕を示さなくなるまで紙タオルで払拭された。払拭が終了したとき、上記未被覆領域は依然として視認可能な湿気の条痕を有していた。上記未被覆領域上のこれらの視認可能条痕は最終的にはガラス上に一切の実質的な残存条痕を残さずに乾燥したが、一般人であれば全ての視認可

10

20

30

40

50

能条痕が消失するまで該領域を拭し続け易いと確信されることから、水分薄寸化被覆 20 の無いガラス物品よりも該被覆を担持するガラス物品を清浄化する場合に一般人の時間および作業が短縮されることが示される。

【 0 0 8 9 】

本発明によりもたらされる表面特性の変化は定性レベルでは容易に識別可能であるが、これらの相違を有意な様式で定量することは更に困難であり得る。但し以下の各例は、未被覆ガラス板と、本発明の水分薄寸化被覆 20 を担持するガラス板との相違を例証するものと確信される。以下の実験例 1 乃至 3 の各々においては、2 つのサンプルすなわちサンプル A およびサンプル B が配備された。サンプル A は通常のソーダ石灰ガラス板でありサンプル B は本発明の水分薄寸化被覆 20 を担持する同様のソーダ石灰ガラス板であった。上記水分薄寸化被覆は、約 466.6 mPa (3.5 mT) の酸素雰囲気において 42 kW の電力レベルで 95% ケイ素 / 5% アルミニウムの回転ターゲットを用いると共に約 12.7 m (500 インチ) / 分の速度でガラスを移動することで適用された。10

【 0 0 9 0 】

実験例 1

両方のサンプルは、5% 塩水溶液を用いて 250 時間に亘ることで ASTM B 117 に従う塩分噴射試験に委ねられた。簡潔には、各サンプルは清浄化されると共に垂直から約 15 乃至 30° の角度にて Singleton SCCH #20 腐食キャビネット (Corrosion Cabinet) 内に載置され、サンプル B は水分薄寸化被覆 20 を担持する表面が下方を向く様に配向された。上記キャビネット内では 5% 塩水溶液 (5 重量% の塩化ナトリウム、95 重量% の蒸留水) が噴霧化され、上記塩水溶液は上記キャビネット内の収集シリンドラ内に約 1.8 ml / 80 cm / 時間の速度で収集された。その後に各サンプルは上記キャビネットから取出され、濯がれ、乾燥されて視認検査が許容された。サンプル A はサンプル B より多くのウォータースポットを有しており、サンプル A 上のウォータースポットはサンプル B 上の光条痕よりも視認可能であった。20

【 0 0 9 1 】

各サンプルは次に紙タオルおよび Windex (登録商標) を用いて清浄化された。次に各サンプルの曇りは、CIE-C 規格に関連するスペクトル範囲に亘る光を積分する積分球を採用することで、ASTM D-1003 および ASTM D-1044 に従う BVK-Gardner Haze-Gard Plus を用いて測定された。標準的なガラス板であるサンプル A は約 0.15% の曇り測定値を有する一方、水分薄寸化被覆 20 を担持するサンプルであるサンプル B に関する曇り測定値は約 0.10% であった。30

【 0 0 9 2 】

次に、市販の測定デバイスを用いてガラス板の表面上の水の接触角が測定され、サンプル B に対する接触角は被覆 20 を担持する表面上で測定された。サンプル A に対する接触角は約 32 度であり、サンプル B に対する接触角は約 12 度であった。

【 0 0 9 3 】

実験例 2

各サンプルはトンゲで取り扱われ、まず約 100 に維持されて沸騰した水道水のビーカ中に浸漬され其処で約 5 秒だけ保持され、その後、約 0 に維持された氷水のビーカ中に投入され其処で約 5 秒だけ保持された。このプロセスは、25 回反復された。各サンプルは次に、約 49 (約 120°F) にて約 90% の相対湿度で約 500 時間だけ Singleton モデル SL 23 湿度試験チャンバ内に載置された。次に各サンプルは視認検査された。実験例 1 におけるのと同様に、サンプル A はサンプル B よりも更に多数で更に視認可能なウォータースポットを呈した。40

【 0 0 9 4 】

次に各サンプルは清浄化されると共に、実験例 1 において上記で概説されたのと殆ど同一の様式で曇りおよび接触角測定が行われた。サンプル A に対する曇り測定値は 0.34% であり、サンプル B に対しては 0.14% であった。サンプル A は約 20° の接触角を示す一方、サンプル B に対する接触角は約 12° であった。50

【0095】

実験例3

被覆無しガラスの2個のサンプル（サンプルA1およびA2）および被覆ガラスの2個のサンプル（サンプルB1およびB2）が清浄化されると共にそれらの曇り測定が行われた。被覆無しサンプルの各々は約0.09%の曇り測定値を有すると共に、水分薄寸化被覆20を備えたガラスの曇り測定値は約0.08%であった。

【0096】

1000mlの水に対して約11.5グラム（4オンス）のポルトランドセメントを混合してセメント混合物が調製された。被覆無しガラスの2個のサンプル（サンプルA1およびA2）および被覆ガラスの2個のサンプル（サンプルB1およびB2）がこの溶液中に約10分保持され、その後に取出された。サンプルA1およびB1は次に（一切こすらずに）大量の水で濯がれて乾燥され；サンプルA2およびB2は濯ぎなしで空気乾燥された。

10

【0097】

4個のサンプルの全ては、Windex（登録商標）および紙タオルを用いて手で清浄化された。上記セメント試験から帰着するサンプルA1およびA2上の残存汚染はこの清浄化の間に汚れとなり、ガラスの清浄化を更に困難とした。これと対照的にサンプルB1およびB2はいずれも汚れず、これらのサンプルは両者ともにサンプルA1およびA2よりも顕著に迅速に乾燥した。

【0098】

各サンプルが完全に手で清浄化され、曇りおよび接触角の測定が行われた。セメント処理の後、サンプルA1およびB1に対する曇りは夫々0.09%および0.08%で不变であった。同様にサンプルB2に対する曇り測定値も約0.08%で不变であったが、サンプルA2に対する曇り測定値は約0.09%から約0.10%へと僅かに増大した。サンプルA1およびA2に対する接触角は上記セメント処理に先立ち約26°と測定され；同じ段階にてサンプルB1およびB2は約11°の接触角を有していた。上記セメント処理の後、サンプルA1に対する接触角は約32°であるが、濯がれた他方のサンプルであるサンプルB1に対する接触角は約10°であった。またサンプルA2に対する接触角は約33°であるが、他方の空気乾燥サンプルであるサンプルB2に対する接触角は約14°であった。

20

【0099】

実験例4

本発明の水分薄寸化被覆20を担持するガラスの性能は、通常の被覆無しガラス、および、表面の清浄化を更に容易にすると主張された他のガラス被覆に対して比較された。各サンプルはフロートガラス板で開始すると共に、被覆無しガラスサンプルは別として、表面には被覆が適用されたが；各サンプル形式に対して割当てられたサンプルIDおよびそれに適用された被覆は以下の各表中に示される。

30

【0100】

【表2】

サンプルID	適用被覆
168	100% O ₂ を用いてスパッタされた35ÅのSiO ₂
169	100% O ₂ を用いてスパッタされた50ÅのSiO ₂
170	O ₂ ／Arの80／20混合物を用いてスパッタされた50ÅのSiO ₂
171	O ₂ ／Arの80／20混合物を用いてスパッタされた100ÅのSiO ₂
173	_____から市場で入手可能であると共に製造業者の指示に従い適用されたWindow Maid (登録商標) 被覆
174	_____から市場で入手可能であると共に製造業者の指示に従い適用されたGlass Shield (登録商標) 被覆
175	_____から市場で入手可能であると共に製造業者の指示に従い適用されたClear Shield (登録商標) 被覆
176	被覆無しガラス

10

20

30

40

【0101】

これら一群のサンプルは促進耐候試験に委ねられると共に、接触角および清浄化の容易さが定期的にチェックされた。上記耐候試験において各サンプルは約71（約160°F）の温度に維持されたステンレス鋼容器内に載置された。上記容器の底部に向けて（Ultra-vitaluxの商品名でOsraramから販売されている）300Wの紫外線光源が位置されると共に、各サンプルは水平に関して約45°の角度にて位置され且つサンプルの底部縁部は電球から約25cm（約10インチ）離間された。定期的に、各サンプ

50

ルは容器から取出されると共に接触角は上記で概説されたのと殆ど同一の様式で測定された。接触角は次の如くである。

【0102】

【表3】

サンプルID	耐候試験における日数による接触角					
	0	1	2	3	4	5
168	13			20		
169	11	14.3	17.7	21	27	33
170	11			17	25.5	34
171	6	26.5	26.5	32	33	34
173	41			50	51.5	53
174	23			48	48.5	49
175	74			62	66	70
176	35	35			31	35

【0103】

これに加えてサンプルの清浄化の容易さが、サンプルの被覆表面上に、または被覆無しサンプルの場合にはフロート製造プロセスの間にスズ浴と接触した表面上に、Windex

(登録商標)を噴射することで試験された。その表面は、該表面が清浄化されて本質的に条痕が無い様に見えるまで紙タオルにより手動で払拭された。清浄化の容易さは1乃至5のスケールで決定されたが、一切の環境露出に先立ち通常の被覆無しガラスを清浄化する容易さは3と定義され、ガラス表面の清浄化が非常に容易な場合には1と評価され、且つ、清浄化が実質的に更に困難なサンプルは5と評価された。(この評価方式は幾分か主観的であるが、ガラスが清浄化され得る容易さの概略的な定性表示を与えている。)この試験の結果は以下の通りである。

【0 1 0 4】

【表4】

サンプルID	耐候試験における日数による接触角									
	0	1	2	3	4	5	10	15	20	30
168	1	1.5	1.5	2	3					
169	1	1.5	1.5	2	3					
170	1	1	1	1.5	3					
171	1	3	3	3	3					
173	4	4	4	5	5					
174	5	5	5	5	5					
175	5	5	5	5	5					
176	3	3								3

【0105】

これらの結果から、本発明の水分薄寸化被覆20によればガラス表面の清浄化は、標準的な被覆無しガラス、または、ガラスの清浄化を更に容易とすべく設計された幾つかの市販の被覆のいずれかにより被覆されたガラスよりも、相当に容易となることが示される。より詳細には、これらの市販の被覆によれば清浄化するのが実際には更に困難とされた様に思われる。（これらの被覆は一定用途では有用かもしれないが、この実験例において採用された”清浄化の容易さ”基準は、一般的な家屋所有者が清浄化の容易さを如何に知覚す

るかを十分に表すと確信される。たとえば、ガラス板上の洗浄液の条痕が一切の永続的条痕を残さずに乾燥し得るとしても、一般人であれば一切の残存条痕を回避すべくガラスが清浄に見えるまで当該領域を拭し続け易い。)

【0106】

本発明の水分薄寸化被覆の好適な効果は、この促進耐候試験において経時的に低下することが判明した。特にこの試験において5日後以降に本発明の被覆は、被覆無しガラスサンプルにより達成されたのと同等の結果をもたらした。但し斯かる劣化の後でさえも、水分薄寸化被覆20を担持したサンプルは更に小さな接触角を有すると共に、これらの試験で評価された市販被覆よりも清浄化は容易なままであった。

【0107】

風雨に対する通常の露出時間と、この例で用いられた促進耐候試験における時間との間に如何なる相関が在るかは明らかでない。しかし、本発明の被覆20が長期に亘り大きな清浄化機能を示し続けることは確信される。実際問題として、予備試験によれば被覆20の利点の多くは促進耐候試験における劣化の後でさえも適切な清浄化により回復され得ることが示されるので、該被覆の利点は風雨に対する露出により低下した後でさえも比較的に容易に回復され得ることが示唆される。

【0108】

本発明の好適実施例が記述されたが、本発明の精神および添付の各請求項の有効範囲から逸脱せずに種々の変更、適合および改変が為され得ることを理解すべきである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に係る被覆を担持するガラス板の概略断面図である。

【図2】

本発明の水分薄寸化被覆を取り入れた多層断熱ガラス・ユニットの概略断面図である。

【図3】

本発明の水分薄寸化被覆を担持すべく自動車のウィンドシールドに一般的に用いられる形式の窓用積層構造の概略断面図である。

【図4】

本発明に従い用いられる二重方向スパッタリング・チャンバの概略図である。

【図5】

本発明の別実施例に従い用いられる多重区域式二重方向スパッタリング・チャンバの概略図である。

【図6】

習用のフロートガラス板の通常の被覆無し表面の原子間力顕微鏡写真である。

【図7】

図6に示されたガラス板の表面の短距離に亘る高さ縦断面を示すグラフである。

【図8】

本発明に係る水分薄寸化被覆を担持するフロートガラス板の表面の原子間力顕微鏡写真である。

【図9】

図8に示されたのと同一のフロートガラス板の領域の立体的表現である。

【図10】

図8および図9に示された水分薄寸化被覆の表面の短距離に亘る高さ縦断面を示す図7と同様のグラフである。

10

20

30

40

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
3 January 2002 (03.01.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/00564 A1

(51) International Patent Classification: C03C 17/34. (74) Agents: SNUSTAD, Eric, J. et al.; Fredrikson & Byron, P.A., 1100 International Centre, 900 Second Avenue South, Minneapolis, MN 55402 (US).

(21) International Application Number: PCT/US01/19500

(81) Designated States (international): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) International Filing Date: 19 June 2001 (19.06.2001)

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BI, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 09/599,301 21 June 2000 (21.06.2000) US

(34) Published:

— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(71) Applicant: CARDINAL CG COMPANY [US/US]; 12301 Whitewater Drive, Minnetonka, MN 55343 (US).

(72) Inventors: KRISKO, Annette; S-9913 Exchange Road, Prairie de Sac, WI 53578 (US); HARTIG, Klaus; 5871 Valley Road, Avcoa, WI 53506 (US); O'SHAUGNESSY, Roger, D.; 1025 Hesse Farm Road, Chaska, MN 55318 (US).



WO 02/00564 A1

(54) Title: SOIL-RESISTANT COATING FOR GLASS SURFACES

(57) Abstract: A glass article which has a water-sheeting coating and a method of applying coatings to opposed sides of a substrate are described. In one embodiment, a water-sheeting coating 20 comprising silica is sputtered directly onto an exterior surface of the glass. The exterior face of this water-sheeting coating is substantially non-porous but has an irregular surface. This water-sheeting coating causes water applied to the coated surface to sheet, making the glass article easier to clean and helping the glass stay clean longer. In one method of the invention, interior and exterior surfaces of a glass sheet are cleaned. Thereafter, both surfaces are coated with a water-sheeting coating by sputtering silica directly onto the exterior surface of the sheet of glass. If so desired, both the interior surface and the exterior surface can be applied during the same pass through the same sputter coating apparatus while the glass maintains a constant orientation whensin the interior surface is positioned above the exterior surface.

SOIL-RESISTANT COATING FOR GLASS SURFACES

Field of the Invention

The present invention provides a coating for glass substrates and the like which resist accumulation of dirt and water stains. Coated glass substrates of the invention can be used in insulated glass units wherein the coating of the invention is carried on an exterior surface of one pane of glass while a reflective coating is applied on the opposite side of the same pane of glass.

10 Background of the Invention

Keeping windows and other glass surfaces clean is a relatively expensive, time-consuming process. While cleaning any individual window is not terribly troublesome, keeping a larger number of windows clean can be a significant burden. For example, with modern glass office towers, it takes significant time and expense 15 to have window washers regularly clean the exterior surfaces of the windows.

Windows and other glass surfaces can become "dirty" or "soiled" in a variety of ways. Two of the primary manners in which windows can collect dirt involve the action of water on the glass surface. First, the water itself can deposit or collect dirt, minerals or the like onto the surface of the glass. Obviously, dirty water landing on 20 the glass will leave the entrained or dissolved dirt on the glass upon drying. Even if relatively clean water lands on the exterior surface of a window, each water droplet sitting on the window will tend to collect dust and other airborne particles as it dries. These particles and any other chemicals which become dissolved in the water will become more concentrated over time, leaving a characteristic spot or drying ring on 25 the glass surface.

The second way in which water tends to give a window or other glass surface a soiled or less attractive appearance is tied to an attack on the glass surface itself. As a droplet of even relatively clean water sits on a glass surface, it will begin to 30 leach alkaline components from the glass. For a typical soda lime glass, the soda and lime will be leached out of the glass, increasing the pH of the droplet. As the pH increases, the attack on the glass surface will become more aggressive. As a result, the glass which underlies a drying water droplet will become a little bit rougher by the time the water droplet completely dries. In addition, the alkaline components which

WO 02/00564

PCT/US01/19500

- 2 -

were leached out of the glass will be redeposited on the glass surface as a drying ring. This dried alkaline material not only detracts from the appearance of the glass; it will also tend to go back into solution when the glass surface is wetted again, rapidly increasing the pH of the next water droplet to coalesce on the glass surface.

5 In storing and shipping plate glass, the presence of water on the surfaces between adjacent glass sheets is a chronic problem. One can take steps to shield the glass from direct contact with water. However, if the glass is stored in a humid environment, water can condense on the glass surface from the atmosphere.

This becomes more problematic when larger stacks of glass are collected.

10 Large stacks of glass have a fairly large thermal mass and will take a long time to warm up. As a consequence, they will often be cooler than the ambient air when ambient temperature increases (e.g., in the morning), causing moisture in the air to condense on the surface of the glass. Due to limited air circulation, any moisture which does condense between the sheets of glass will take quite a while to dry. This 15 gives the condensed moisture a chance to leach the alkaline components out of the glass and adversely affect the glass surface. The rate of attack can be slowed down somewhat by applying an acid to the surface of the glass. This is commonly done by including a mild acid, e.g., adipic acid, in the separating agent used to keep glass sheets from sticking to and scratching one another.

20 A number of attempts have been made to enable a glass sheet to keep a clean appearance longer. One avenue of current investigation is a "self-cleaning" surface for glass and other ceramics. Research in this area is founded on the ability of certain metal oxides to absorb ultraviolet light and photocatalytically break down biological materials such as oil, plant matter, fats and greases, etc. The most 25 powerful of these photocatalytic metal oxides appears to be titanium dioxide, though other metal oxides which appear to have this photocatalytic effect include oxides of iron, silver, copper, tungsten, aluminum, zinc, strontium, palladium, gold, platinum, nickel and cobalt.

While such photocatalytic coatings may have some benefit in removing 30 materials of biological origin, their direct impact on other materials is unclear and appears to vary with exposure to ultraviolet light. As a consequence, the above-noted problems associated with water on the surface of such coated glasses would not be directly addressed by such photocatalytic coatings.

A number of attempts have been made to minimize the effect of water on glass surfaces by causing the water to bead into small droplets. For example, U.S. Patent 5,424,130 (Nakanishi, et al., the teachings of which are incorporated herein by reference) suggests coating a glass surface with a silica-based coating which 5 incorporates fluoroalkyl groups. The reference teaches applying a silicone alkoxide paint onto the surface of the glass, drying the paint and then burning the dried paint in air. Nakanishi, et al. stress the importance of substituting part of the non-metallic atoms, i.e., oxygen in a layer of SiO_2 , with a fluoroalkyl group. Up to 1.5% of the oxygen atoms should be so substituted. Nakanishi, et al. state that if less than 0.1% 10 of the oxygen atoms are substituted with a fluoroalkyl group, the glass won't repel water properly because the contact angle of water on the glass surface will be less than 80°.

Such "water repellent" coatings do tend to cause water on the surface of the glass to bead up. If the coating is applied to an automobile windshield or the like 15 where a constant flow of high velocity air is blowing over the surface, this water beading effect can help remove water from the glass surface by allowing the droplets to blow off the surface. However, in more quiescent applications, these droplets will tend to sit on the surface of the glass and slowly evaporate. As a consequence, this 20 supposed "water repellent" coating will not solve the water-related staining problems noted above. To the contrary, by causing the water to bead up more readily, it may actually exacerbate the problem.

Other silica coatings have been applied to the surface of glass in various 25 fashions. For example, U.S. Patent 5,394,269 (Takamatsu, et al.) proposes a "minutely rough" silica layer on the surface of glass to reduce reflection. This roughened surface is achieved by treating the surface with a supersaturated silica solution in hydrosilicofluoric acid to apply a porous layer of silica on the glass sheet. By using a multi-component of sol gel solution, they claim to achieve a surface which 30 has small pits interspersed with small "islet-like land regions" which are said to range from about 50-200 nm in size. While this roughened surface may help reduce reflection at the air/glass interface, it appears unlikely to reduce the water-related staining problems discussed above. If anything, the porous nature of this coating appears more likely to retain water on the surface of the glass. In so doing, it seems

probable that the problems associated with the long-term residence of water on the glass surface would be increased.

Summary of the Invention

5 In one aspect, the present invention provides a glass article which has a water-sheeting coating and a method of applying such a coating. In accordance with a first embodiment of this invention, a glass article has at least one coated surface bearing a water-sheeting coating. This water-sheeting coating comprises silica sputtered directly onto an exterior surface of the glass. The water-sheeting coating 10 has an exterior face which is substantially non-porous, but which has an irregular surface. This water-sheeting coating desirably reduces the wetting angle of water on the coated surface of the glass article below about 25° and causes water applied to the coated surface of the glass article to sheet.

In accordance with a second embodiment of the invention, a window is 15 provided having at least one pane of glass having an exterior surface exposed to periodic contact with water. The exterior surface of this pane of glass has a water-sheeting coating comprising silica sputtered directly on the glass surface to a mean thickness of between about 15 Å and about 350 Å. This water-sheeting coating has an exterior face which is substantially non-porous, but which has an irregular 20 surface. The water-sheeting coating causes water applied to the coated surface of the pane of glass to sheet.

In a further embodiment of the invention, a sheet of glass has an interior 25 surface bearing a reflective coating thereon and an exterior surface bearing a water-sheeting coating thereon. The reflective coating may comprise a reflective metal layer and at least one dielectric layer. The water-sheeting coating again comprises silica sputtered directly onto the exterior surface of the sheet of glass and this water-sheeting coating has an exterior face which is substantially non-porous, but which has an irregular surface. This water-sheeting coating desirably reduces the contact angle of water on the coated surface of the sheet of glass below about 25° and 30 causes water applied to the coated exterior surface of the pane to sheet.

As noted above, the present invention also contemplates a method of rendering a glass surface resistant to soiling and staining. In one embodiment, the method comprises first providing a sheet of glass having an interior surface and an

exterior surface. The interior and exterior surfaces of the glass are cleaned. Thereafter, the interior surface of the sheet of glass is coated with a reflective coating by sputtering, in sequence, at least one first dielectric layer, at least one metal layer, and at least one second dielectric layer. The exterior surface of the 5 glass is coated with a water-sheeting coating by sputtering silica directly onto the exterior surface of the sheet of glass. If so desired, the water-sheeting coating can be applied on the same sputter coating apparatus used to create the reflective coating. With appropriate material selection, the water-sheeting coating and one of the dielectric layers of the reflective coating may even be applied in the same 10 sputtering chamber in an oxidizing atmosphere. If so desired, the pane of glass can be coated on both the interior surface and the exterior surface while maintaining the glass in a constant orientation wherein the interior surface is positioned above the exterior surface.

In accordance with an alternative method of the invention, a sheet of glass 15 having an interior surface and an exterior surface is provided. A sputtering line is also provided, the sputtering line comprising a series of sputtering chambers, each having a support for a sheet of glass therein. At least one of the sputtering chambers comprises a dual direction sputtering chamber having an upper target position above the support and a lower target position below the support. The 20 interior and exterior surface of the glass are cleaned and, thereafter, the sheet of glass is positioned on the support in the dual direction supporting chamber such that the interior surface is oriented toward the upper target and the exterior surface is oriented toward the lower target. The upper target is sputtered to deposit a dielectric layer. This dielectric layer may be deposited directly on the interior surface of the 25 glass or on a film stack layer previously deposited on the interior surface of the glass. While the sheet of glass remains in the dual direction sputtering chamber, the lower target is sputtered to deposit a water-sheeting coating on the exterior surface of the glass. In one possible preferred embodiment, both the upper target and the lower target are sputtered in an oxidizing atmosphere within the same sputtering 30 chamber.

In yet another embodiment, the invention provides a method of coating two sides of a single pane of glass or other substrate in a single pass through a coating apparatus, regardless of the nature of the coating being applied to either side of the

glass. In this method, a sheet of glass (or other substrate) having a clean interior surface and a clean exterior surface is provided. A sputtering line is also provided, this line comprising a series of sputtering chambers each having a support for a sheet of glass therein, at least one of the sputtering chambers comprising a

5 downward sputtering chamber having an upper target positioned above the support. A second of the sputtering chambers comprises an upward sputtering chamber having a lower target positioned below the support. The sheet of glass or other substrate is positioned on the support in the downward sputtering chamber such that the interior surface is oriented toward the upper target. The upper target is sputtered

10 to deposit a coating directly on one of the interior surface of the glass or a film stack layer previously deposited on the interior surface of the glass. The sheet of glass is also positioned on the support in the upward sputtering chamber such that the exterior surface is oriented toward the lower target. The lower target is sputtered to deposit a coating on one of the exterior surface of the glass or a film stack layer

15 previously deposited on the exterior surface of the glass. The glass is coated on both the interior surface and the exterior surface while maintaining a constant orientation wherein the interior surface is positioned above the exterior surface.

In still another embodiment, there is provided a glass article with an interior surface and an exterior surface. The interior surface bears a first water-sheeting coating and the exterior surface bears a second water-sheeting coating. The first and second water-sheeting coatings each comprise silica sputtered directly onto the respective surface of the glass article and each has an exterior face that is substantially non-porous but has an irregular surface. The first and second water-sheeting coatings each reduce the contact angle of water on the respective surfaces

20 below 25° and cause water applied thereto to sheet.

In another embodiment, a multi-pane insulated glass unit is provided. The unit includes first and second panes of glass held in a spaced-apart relationship by a spacer to define a sealed interpane space. The first pane has an exterior surface oriented away from the second pane. This exterior surface is also exposed to

25 periodic contact with water. The second pane has an interior surface exposed to the interpane space and an exterior surface oriented away from the first pane. A first water-sheeting coating is carried on the exterior surface of the first pane. A second water-sheeting coating is carried on the exterior surface of the second pane. The

first and second water-sheeting coatings each comprising silica sputtered directly onto the respective surface of the first and second panes. The first and second water-sheeting coatings each have an exterior face that is substantially non-porous but has an irregular surface. The first and second water-sheeting coatings each 5 reduce the contact angle of water on the respective surface of the first and second panes to below 25° and cause water applied thereto to sheet.

In yet another embodiment, there is provided a method of rendering surfaces of a pane of glass resistant to soiling and staining. A sheet of glass having a clean interior surface and a clean exterior surface is provided. Silica is sputtered directly 10 onto the interior surface of the sheet of glass to yield a first water-sheeting coating having a contact angle with water below about 25° which causes water applied to said interior surface to sheet. Silica is also sputtered directly onto the exterior surface of the sheet of glass to yield a second water-sheeting coating having a contact angle with water below about 25° which causes water applied to said exterior 15 surface to sheet.

In still another embodiment, a method of coating two sides of a pane of glass in a single pass through a coating apparatus is provided. A sheet of glass having a clean first surface and a clean second surface is provided. A sputtering chamber having a plurality of rollers that define a substrate support therein is provided. The 20 chamber has an upper target positioned above the support that is adapted to downwardly sputter. The chamber also has a lower target positioned below the support that is adapted to upwardly sputter. The sheet of glass is positioned in the chamber such that the first surface of the sheet of glass rests on one or more of the rollers and is oriented toward the lower target. With the sheet of glass in this 25 position, the second surface of the sheet of glass is oriented toward the upper target. The lower target is sputtered to deposit a first water-sheeting coating on the first surface of the glass. The first water-sheeting coating has a contact angle with water below about 25° which causes water applied to said first surface to sheet. The upper target is sputtered to deposit a second water-sheeting coating on the second surface 30 of the glass. The second water-sheeting coating has a contact angle with water below about 25° which causes water applied to said second surface to sheet.

In another embodiment, there is provided a method of rendering a glass surface resistant to soiling and staining. A sheet of glass having a clean interior

surface and a clean exterior surface is provided. A sputtering line comprising a series of sputtering chambers is provided. Each sputtering chamber in the line has a plurality of rollers that define a substrate support. The sputtering line includes an upward sputtering chamber with a lower target positioned below the rollers in that 5 chamber. The sheet of glass is positioned in the upward sputtering chamber such that the exterior surface of the sheet of glass rests on two or more of the rollers in that chamber. The lower target is sputtered to deposit silica directly onto the exterior surface of the glass to yield a water-sheeting coating having a contact angle with water below about 25° which causes water applied to the exterior surface to sheet. 10 The sputtered silica travels between said two or more rollers before being deposited on the exterior surface of the sheet of glass.

Brief Description of the Drawings

- Figure 1 is a schematic cross-sectional view of a sheet of glass bearing a 15 coating in accordance with the invention;
- Figure 2 is a schematic cross-sectional illustration of a multi-pane insulated glass unit incorporating a water-sheeting coating of the invention;
- Figure 3 is a schematic cross-sectional view of a laminated window structure 20 of the type commonly used in automobile windshields bearing a water-sheeting coating of the invention;
- Figure 4 is a schematic illustration of a dual direction sputtering chamber for use in accordance with the invention;
- Figure 5 is a schematic illustration of a multiple-zone dual direction sputtering chamber for use in accordance with another embodiment of the invention;
- Figure 6 is an atomic force micrograph of a plain, uncoated surface of a sheet 25 of conventional float glass;
- Figure 7 is a graph showing a height profile across a short length of the surface of the sheet of glass shown in Figure 6;
- Figure 8 is an atomic force micrograph of a surface of a sheet of float glass 30 bearing a water-sheeting coating in accordance with the invention;
- Figure 9 is a three-dimensional representation of an area of the same sheet of float glass illustrated in Figure 8; and

Figure 10 is a graph similar to Figure 7, but showing a height profile across a short length of the surface of the water-sheeting coating shown in Figures 8 and 9.

Detailed Description of the Preferred Embodiments

5 Figure 1 schematically illustrates a sheet of glass bearing a pair of coatings in accordance with one useful embodiment of the invention. The sheet of glass 10 includes an exterior face 12 and an interior face 14. (The designation of "interior" and "exterior" face in the ensuing discussion is somewhat arbitrary. It is assumed, though, that in most circumstances the exterior face will be exposed to an ambient 10 environment wherein it may come into contact with dirt, water and the like. The interior face may also be oriented toward the same kind of ambient environment, as where a sheet of glass is used as a shower door. In such cases, it would be desirable to provide a water-sheeting coating of this invention on both the interior and exterior faces of the sheet of glass (not shown). In the embodiments illustrated 15 in Figures 2 and 3, though, this "interior" face is actually protected and a second pane of glass stands between this interior face and the ambient environment.)

In Figure 1, the interior face 14 of the glass 10 bears a reflective coating 30. As those skilled in the art will readily recognize, this reflective coating may take any desired form depending on the desired properties. A wide variety of such films are 20 known in the art and the precise nature of the reflective coating 30 will vary depending on the application for which the glass article is used. Several particularly useful and advantageous reflective coatings are discussed below, but others will be apparent to those in the field.

If, for example, the glass article is to be used as a mirror, the coating 30 may 25 simply comprise a relatively thick layer of a reflective metal. If so desired, a protective coating of a dielectric material may be applied over the surface of the metal opposite the surfacing contact with the glass. As is known in the art, this will help protect the metal layer from chemical and physical attack. One could also employ any of a variety of mirror coatings known in the art which comprise a layer of a dielectric on 30 either side of a reflective metal layer; many dichroic mirrors known in the art employ such a

In the embodiment of Figure 1, the reflective coating 30 is typified as an infrared reflective coating of the type commonly used in low emissivity solar control

films. Typically, such films will comprise a metal layer sandwiched between a pair of dielectric layers. This structure may be repeated to further enhance the infra-reflective properties of the film stack. One example of a useful infrared reflective film stack is disclosed in U.S. Patent 5,302,449 (Eby, et al.), the teachings of which are

5 incorporated herein by reference.

The illustrative film stack 30 of Figure 1 (referred to in Table 1 below as coating A) includes a base coat 32 which may comprise one or more layers of dielectric materials. For example, this base coat 32 may comprise zinc oxide applied at a thickness of about 150-275 Å. A first metal layer 34 may be applied directly on 10 top of this base coat 32. This metal may be, for example, silver applied at a thickness of between about 100 Å and about 150 Å. A second dielectric layer 38 may be applied over the first metal layer 34. The thickness of this dielectric layer 38 will depend, at least in part, on whether a second metal layer 40 will be included in the film stack. In a film stack having two metal layers, as shown, this second 15 dielectric layer 38 may typically comprise a relatively thick layer of a metal oxide, such as 700-750 Å of zinc oxide. If so desired, a relatively thin sacrificial layer 36 may be applied between the metal layer 34 and the dielectric layer 38. This will help protect the metal layer 34 during the sputter deposition of the dielectric layer 38. The sacrificial layer 36 may, for example, comprise a layer of titanium metal applied at a 20 thickness of 25 Å or less. This titanium metal will oxidize sacrificially (yielding an oxidized titanium denoted as "TiO_x" in Table 1) during the application of a metal oxide dielectric 38, limiting any damage to underlying silver layer 34.

In the film stack illustrated in Figure 1 (referred to below as coating A), a second metal layer 40 is applied over the second dielectric layer 38. The second 25 metal layer 40 will usually be made of the same material as is the first metal layer 34. For example, this second metal layer 40 may comprise about 125-175 Å of silver. Again, a sacrificial layer 42 of titanium or the like may be applied over the metal layer 40 to protect the metal layer during subsequent deposition of the overlying dielectrics 44 and 46. A third dielectric layer 44 is applied over the sacrificial layer 42. This 30 dielectric layer 44 can also be a metal oxide, e.g., zinc oxide applied at about 250-300 Å. If so desired, a protective overcoat 46 of another dielectric material can be applied over the dielectric layer 44. In one preferred embodiment, this overcoat 46 may comprise a 50-60 Å layer of Si₃N₄.

Alternative film stacks may be preferred for different applications. For example, various low emissivity film stacks may be applied to the interior face of the glass. Six preferred low emissivity film stacks (identified as coatings B-G) will be described. These six film stacks are also summarized in Table 1 following their

5 description below.

Coating B comprises a layer of zinc oxide sputtered directly onto the interior face of the glass to a thickness of about 125 Å. Silver is applied over this zinc oxide layer to a thickness of about 105 Å. A thin coating of titania (applied as a sacrificial titanium layer which subsequently oxidizes, at least partially, as described above) is

10 deposited over the silver layer to a thickness of about 25 Å. A second zinc oxide layer is applied over the titania layer to a thickness of about 370 Å. Finally, an outer coating of silicon nitride is sputtered onto the second zinc oxide layer to a thickness of about 60 Angstroms. This coating as reflective layer 30 in combination with a water-sheeting coating in accordance with the invention yields a particularly

15 attractive product to meet consumer demands.

In alternative coating C, the first three sputtered layers are the same as those of coating B (i.e., 125 Å zinc oxide, 105 Å silver, and 25 Å titania). A second zinc oxide layer is sputtered onto the titania to a thickness of about 200 Å. A silicon

20 nitride layer is applied over this second zinc oxide layer to a thickness of about 80 Å. A third zinc oxide layer is then deposited over the silicon nitride layer to a thickness of about 105 Å. Finally, a second layer of silicon nitride is sputtered onto the third zinc layer to a thickness of about 60 Å. Use of this coating as reflective layer 30 in combination with a water-sheeting coating according to the present invention yields an especially attractive and useful product that satisfies the demands of consumers

25 and those in the field.

A third alternative film stack, denoted coating D, comprises a zinc oxide layer sputtered directly onto the interior face of the glass to a thickness of about 190 Å.

Silver is applied over this zinc oxide layer to a thickness of about 75 Å. Next, a relatively thin layer of titania is applied to a thickness of about 25 Å. Over this titania

30 layer is applied a second layer of zinc oxide to a thickness of about 735 Å. A second layer of silver is deposited over the second layer of zinc oxide to a thickness of about 135 Å. A second thin layer of titania is then applied over the second layer of silver to a thickness of about 25 Å. A third coating of zinc oxide is then applied over the

second layer of titania to a thickness of about 200 Å. Finally, an outer coating of silicon nitride is applied over the second layer of titania to a thickness of about 85 Å. Employing this coating as reflective layer 30 in connection with the water-sheeting coating of the present invention gives an outstanding product that has unique

5 qualities that are highly useful to many consumers.

In alternative coating E, the first three sputtered layers are the same as those of coating D (i.e., 190 Å zinc oxide, 75 Å silver, and 25 Å titania). Over the titania layer is applied a second layer of zinc oxide to a thickness of about 435 Å. A silicon nitride layer is deposited over this second zinc oxide layer to a thickness of about 80

10 Å. A third layer of zinc oxide is then deposited over the silicon nitride layer to a thickness of about 220 Å. A second layer of silver is then applied over the third zinc oxide layer to a thickness of about 135 Å. Next, a second relatively thin layer of titania is applied over the second layer of silver to a thickness of about 25 Å. A fourth layer of zinc oxide is then deposited over this second layer of titania to a

15 thickness of about 200 Å. Finally, an outer layer of silicon nitride is deposited over the fourth layer of zinc oxide to a thickness of about 85 Å. Applying this coating as reflective layer 30 in combination with a water-sheeting coating of the present invention gives an exceptional product that meets the particular requirements of many applications.

20 A fifth alternative film stack comprises a layer of zinc oxide sputtered directly onto the interior face of the glass to a thickness of about 165 Å. Over this zinc oxide layer is applied a silver layer to a thickness of about 110 Å. Next, a relatively thin layer of titania is deposited over this silver layer to a thickness of about 25 Å. A second zinc oxide layer is deposited over this titania layer to a thickness of about

25 745 Å. A second silver layer is then applied over the second zinc oxide layer to a thickness of about 125 Å. Over the second silver layer is applied a second relatively thin layer of titania to a thickness of about 25 Å. A third zinc oxide layer is deposited onto this second titania layer to a thickness of about 280 Å. Finally, an outer coating of silicon nitride is applied to a thickness of about 70 Å. This coating as reflective

30 layer 30 in combination with a water-sheeting coating of this invention produces a particularly useful and attractive product that meets the requirements of many consumers.

In a sixth alternative film stack, the first three sputtered layers are the same as those of the film stack just discussed (i.e., 165 Å zinc oxide, 110 Å silver, and 25 Å titania). A second layer of zinc oxide is then deposited over the titania layer to a thickness of about 445 Å. Silicon nitride is then applied over the second zinc oxide layer to a thickness of about 80 Å. A third layer of zinc oxide is then applied over this silicon nitride layer to a thickness of about 220 Å. Next, a second layer of silver is deposited onto the third zinc oxide layer to a thickness of 125 Å. Over this second layer of silver is applied a second layer of titania to a thickness of about 25 Å. A fourth zinc oxide layer is then deposited onto the second silver layer to a thickness of about 280 Å. Finally, an outer coating of silicon nitride is applied over the fourth zinc oxide layer to a thickness of about 70 Å. When this coating is used as reflective layer 30 in conjunction with a water-sheeting coating of the present invention, the result is an exceptionally attractive product that is particularly useful in the applications of many consumers.

15

Table 1

Coating A	Coating B	Coating C	Coating D	Coating E	Coating F	Coating G
50-60Å Si ₃ N ₄	60 Å Si ₃ N ₄	60 Å Si ₃ N ₄	65 Å Si ₃ N ₄	85 Å Si ₃ N ₄	70 Å Si ₃ N ₄	70 Å Si ₃ N ₄
250-300Å ZnO	370Å ZnO	105Å ZnO	200Å ZnO	200Å ZnO	280Å ZnO	280Å ZnO
≤25Å TiO _x	25Å TiO _x	80 Å Si ₃ N ₄	25Å TiO _x	25Å TiO _x	25Å TiO _x	25Å TiO _x
125-175Å Ag	105Å Ag	200Å ZnO	135Å Ag	135Å Ag	125Å Ag	125Å Ag
700-750Å ZnO	125Å ZnO	25Å TiO _x	735Å ZnO	220Å ZnO	745Å ZnO	220Å ZnO
≤25Å TiO _x	Glass	105Å Ag	25Å TiO _x	80Å Si ₃ N ₄	25Å TiO _x	80Å Si ₃ N ₄
100-150Å Ag			125Å ZnO	75Å Ag	435Å ZnO	110Å Ag
150-275Å ZnO			Glass	190Å ZnO	25Å TiO _x	445Å ZnO
Glass				75Å Ag	165Å ZnO	25Å TiO _x
				190Å ZnO	Glass	110Å Ag
				Glass		165Å ZnO
						Glass

The water-sheeting coating 20 was applied to the inner surface 12 of the glass. It is preferred that this coating be applied directly on the surface of the glass sheet 12. As the glass, which will typically be a soda/lime glass, is largely formed of silica and the water-sheeting coating is also desirably formed of silica, this is believed to provide a strong bond between these two layers and may enhance the

water-sheeting performance of the coating 20. In certain embodiments, it may be desirable to apply a water-sheeting coating directly onto both the inner and outer surfaces of the glass.

The water-sheeting coating 20 of the invention desirably comprises silica deposited directly on the exterior surface 12 of the glass 10. As will be discussed below in connection with Figures 8-10, the exterior face 22 of this coating 20 is substantially non-porous but has an irregular surface. (This is schematically shown as a series of irregularly-spaced and -sized spikes on the exterior face 22 of the coating 31). Accordingly, attributing any specific thickness to this coating 20 will be inherently somewhat inaccurate. However, the coating 20 desirably has a median thickness of between about 15 Å and about 350 Å, with a range of between about 15 Å and about 150 Å being preferred. The major benefit of this coating at the least cost is believed to be evidenced at a range of about 20 Å to about 120 Å. One preferred manner in which this coating 20 may be applied to the exterior surface 12 of the glass 10 will be discussed in more detail below.

Figure 2 is a schematic illustration of a multi-pane insulated glass unit in accordance with a further embodiment of the invention. Insulated glass units are well known in the art and need not be discussed in any significant detail here. Briefly, though, such an insulated glass unit would generally comprise two panes of glass 10,100 held in a spaced-apart relationship by a spacer 110 to define a sealed interpane space 115 between the first pane 10 and the second pane 100. In the illustrated embodiment, the water-sheeting coating 20 carried by the exterior surface of the glass 10 is oriented away from the second pane of glass 100 while the reflective coating 30 carried by the interior face of the glass 10 is oriented toward the second pane of glass 100. The second pane of glass 100 has an interior surface exposed to the interpane space 115 and an exterior surface oriented away from the first pane of glass 10. If desired, a water-sheeting coating (not shown) may also be applied to the exterior surface 104 of the second pane of glass 100. This would render the exterior and surfaces of both panes of glass resistant to staining and soiling.

The spacer 110 is bonded on one side to the interior surface 102 of the second glass pane 100 and on the other side to the first glass pane 10. As is known in the art, the spacer may be bonded directly to the interior surface 14 of the glass 10

WO 02/00564

PCT/US01/19500

- 15 -

or the reflective coating 30 may extend out to the margins of the glass 10 and the spacer may be attached directly to that coating 30.

Typically, the spacer will be formed of metal or the like and will have a desiccant 112 retained therein. This desiccant will be allowed to communicate with the gas in the interpane space 115 to remove any moisture which may seep between the panes of glass. An exterior seal 114 may be carried around the external periphery of the spacer 110 to form a reliable gas and moisture barrier.

Figure 3 illustrates another application for a coated glass article of the invention. In this embodiment, the glass sheet 10 is bonded to a second sheet of glass 100 by an intermediate tear-resistant plastic film 130 to form a laminated structure. Such laminated window structures are well known in the field of automobile windows. Typically, this plastic layer 130 will take the form of a relatively thick layer of polyvinylbutyral or the like which is heat-fused to the other two sheets of glass. If so desired, the coating 30 may be omitted. More preferably, though, the reflective film 30 will comprise a heat-temperable infrared reflective film. A variety of such films are known in the art and the precise nature of this film is beyond the scope of the present invention, but any suitable heat-temperable coating 30 may be used. Laminated structures with an intermediate tear-resistant plastic film 130 may also be used as part of a shower door. Such shower doors may be more safe than plain glass doors, as the intermediate plastic film would tend to minimize glass shattering that might otherwise occur if the glass door were broken. In this case, it would be desirable to coat both the interior and the exterior surfaces of the door with a water-sheeting coating of the present invention. Both sides of a shower door would be expected to be in periodic contact with water due to the proximity of such doors to shower water and the high humidity produced by a shower.

As noted above, the water-sheeting coating is desirably applied by sputtering, as are the low emissivity coatings or the reflective coating 30, if present. These separate coatings can be applied using conventional sputtering equipment by applying the two coatings in separate passes through a sputtering line. For example, before the reflective coating is applied, the water-sheeting coating 20 of the invention can be applied to the exterior surface of the glass by positioning this surface of the glass beneath a silicon target in an oxidizing sputtering atmosphere. Thereafter, a multiple-layer reflective coating can be applied using a series of sputtering chambers

in a conventional manner, with each chamber being adapted to sputter one or more specific layers of the desired film stack. Alternatively, a second water-sheeting coating can be sputtered directly onto the interior surface of the glass instead of such a reflective layer. One or both of the coated surfaces could then be exposed to 5 periodic contact with water, whereby the water-sheeting coating would reduce soiling and staining of each exposed surface.

Figure 4 schematically illustrates a dual direction sputtering chamber in accordance with one embodiment of the present invention. Magnetron sputtering chambers are well known in the art and are commercially available from a variety of 10 sources. While a thorough discussion of such magnetron sputtering chambers is beyond the scope of the present disclosure, one relatively useful structure for such a device is disclosed in U.S. Patent 5,645,699 (Sieck), the teachings of which are incorporated herein by reference.

Generally speaking, though, magnetron sputtering involves providing a target 15 formed of a metal or dielectric which is to be deposited on the substrate. This target is provided with a negative charge and a relatively positively charged anode is positioned adjacent the target. By introducing a relatively small amount of a desired gas into the chamber adjacent the target, a plasma of that gas can be established. Atoms in this plasma will collide with the target, knocking the target material off of the 20 target and sputtering it onto the substrate to be coated. It is also known in the art to include a magnet behind the target to help shape the plasma and focus the plasma in an area adjacent the surface of the target.

In Figure 4, the sheet of glass 10 to be coated is positioned on a plurality of support rollers 210 which are spaced along the length of the sputtering chamber 200. 25 While the precise spacing of these rollers 210 can be varied, for reasons explained more fully below, it is desired that these rollers are spaced a little bit farther apart along at least a interim length of the chamber 200 to increase the effective coating area from the lower target 260.

In the illustrated embodiment, the sheet of glass 10 is oriented to travel 30 horizontally across these rollers, e.g., from left to right. The interior surface 14 of the glass is oriented upwardly while the exterior surface 12 of the glass is oriented downwardly to rest on the rollers 210. (While this is probably the most typical configuration, it should be understood that the relative orientation of the glass within

the sputtering chamber 200 can be switched so long as the relative positions of the upper targets 200 and the lower target 260 are also reversed. As a consequence, it should be noted that designating these targets as "upper" and "lower" targets is simply for purposes of convenience and the relative orientation of these elements

5 within the sputtering chamber can easily be reversed if so desired.)

The sputtering chamber 200 shown in Figure 4 includes two spaced-apart upper sputtering targets 220a and 220b. While these targets can be planar targets, they are illustrated as being so-called rotary or cylindrical targets. These targets are arranged generally parallel to one another with a plurality of anodes 230 extending 10 horizontally and generally parallel to these targets. As suggested in U.S. Patent 5,645,699, an intermediate anode 230 may also be positioned between these two targets.

15 A gas distribution system is used to supply the sputtering gas to the chamber adjacent the targets 220a and 220b. While a variety of gas distribution systems are known in the art, this distribution system may simply comprise a pair of pipes 235 with a plurality of spaced-apart openings or nozzles oriented generally toward the target.

20 The use of multiple targets positioned above a glass substrate in a magnetron sputtering chamber is fairly conventional in the field. The unique aspect of the sputtering chamber 200 Figure 4, though, is the presence of the "lower" target 260. This target is the target used to sputter the water-sheeting coating 20 of the invention directly on the exterior surface 12 of the glass. As with the upper targets 220a and 220b, the lower target 260 is provided with at least one, and preferably two, anodes 270 in sufficient proximity to establish a stable plasma. The gas distribution pipes 25 235 shown adjacent the upper targets 220a and 220b are undesirably far from the lower target 260 and the intermittent presence of the glass 10 will effectively divide the sputtering chamber 200 into two separate functional areas. Accordingly, it is preferred to have separate gas distribution pipes 275 positioned beneath the gas adjacent the lower target 260 to ensure a consistent supply of gas for the plasma 30 adjacent the target. If so desired, the lower pipes 275 and the upper pipes 235 may be a part of the same gas distribution system, i.e., both sets of pipes can be connected to a single gas supply.

The nature of the gas supplied by the lower pipes 275 will depend at least in part on the nature of the sputtering target 260. In conventional magnetron sputtering, the target must serve as a cathode. Due to the dielectric nature of SiO_2 , it can be exceedingly difficult to reliably sputter using a silica target. As a consequence, it is preferred that the target comprise silicon metal rather than silica. The material actually deposited on the exterior surface 12 of the glass can be converted to silica by including oxygen in the gas supplied through the lower gas distribution pipes 275.

While the successive sheets of glass 10 will effectively divide the sputtering chamber, this does not preclude gas introduced in one area of the chamber from travelling elsewhere in the chamber. As it is preferred that the lower target 260 comprise silicon metal sputtered in an oxidizing atmosphere, it is important that the sputtering of the upper targets 220a and 220b not be adversely affected by the presence of any excess oxygen which may be introduced through the lower pipes 275. This may effectively preclude the use of this dual direction sputtering chamber 200 to deposit a water-sheeting coating 20 on one side of the glass sheet and an oxygen-sensitive metal on the other surface.

More advantageously, the dual direction sputtering chamber of Figure 4 can be used to deposit a dielectric layer on the interior surface 14 of the glass and the silica water-sheeting coating 20 on the exterior surface 12 of the glass in a single chamber. The sputtered dielectric may be a nitride or the like so long as the introduction of some metal oxide into the nitride being deposited will not adversely affect the coating being applied. Ideally, though, the dielectric being applied to the interior surface 14 is an oxide (or at least a partial oxide) so that any commingling of the gases introduced through the two sets of pipes 235 and 275 will not adversely affect either the dielectric layer or the water-sheeting coating. For example, one or both of the targets 220a and 220b may be made of titanium metal or TiO_x (where $1 < x < 2$) and the gas introduced through both sets of gas distribution pipes 235 and 275 may comprise an appropriately balanced mixture of argon and oxygen.

In an alternative embodiment, the upper and lower targets in a sputtering chamber are both adapted to sputter water-sheeting coatings onto the sheet of glass. In this case, both targets may comprise silicon and may be sputtered in an oxidizing atmosphere. If desired, the upper and lower targets can be sputtered

simultaneously to deposit silica on the interior and exterior surfaces of the glass at the same time.

In conventional magnetron sputtering chambers, the spacing of the rollers 210 used to support the glass is kept fairly small to permit smaller glass substrates to be 5 processed on the line without any significant risk of having the glass fall between the rollers. In order to minimize the interference of the rollers in applying the water-sheeting coating on the exterior surface 12 of the glass, though, this spacing may be increased. The maximum safe spacing will need to be determined on a case-by-case basis for a given range of anticipated glass sizes. However, the larger the 10 spacing between the rollers disposed in the path from the lower target 260 to the exterior surface 12 of the glass, the greater the percentage of the sputtered silica which will be deposited on the glass. Of course, the rollers in other areas of the sputtering apparatus can be maintained at their normal spacing. It may be desirable 15 to make a few of the rollers in the dual direction sputtering chamber 200 easily removed so the chamber can be converted from the illustrated configuration to a more conventionally operated chamber coating only one side of the glass and having rollers spaced more closely together.

Instead of changing the spacing between the rollers, the rollers could instead be made smaller in diameter. Conventional rollers are hollow metal tubes. If so 20 desired, the smaller diameter rollers can be stiffened, e.g., by filling them with a rigid foam. In order to maintain the same transport speed of the glass along the support, these smaller-diameter rollers would have to be turned more rapidly, e.g., by means of a pair of gears having the desired gear ratio.

The rollers 210 can be of any conventional structure. It has been found that 25 good results can be obtained by employing cylindrical aluminum rollers about which a rope of Kevlar™ is spirally wound, with the Kevlar™ providing the surface with which the glass is in direct contact.

In one embodiment, there is provided a sputtering line comprising a series of 30 sputtering chambers. Each sputtering chamber includes a plurality of rollers that define a continuous substrate support. At least one of these chambers is an upward sputtering chamber that includes a lower target positioned below the rollers in that chamber. A sheet of glass with a clean interior surface and a clean exterior surface is provided. The sheet is positioned in the upward sputtering chamber such that the

exterior surface of the sheet of glass rests on one or more of the rollers in that chamber. The lower target is then sputtered to deposit silica directly onto the exterior surface of the glass. The sputtered silica is discharged from the lower target and travels between the rollers in the upward sputtering chamber before being 5 deposited on the glass. This yields a water-sheeting coating having a contact angle with water below about 25° which causes water applied to the exterior surface to sheet.

In some specific applications, the dual direction sputtering chamber 200 of Figure 4 may be sufficient to apply the entire desired coating to both the interior and 10 exterior surfaces of the glass. More often, though, the sputtering chamber 200 would be part of a sputtering line comprising a series of sputtering chambers. Each sputtering chamber in the line could include both an upper target and a lower target, but in most conventional applications the film stack applied to the upper surface of 15 the glass will be more complex (i.e. will comprise a series of distinct layers of varying composition) and thicker than is the water-sheeting coating of the invention. As a consequence, a majority of the sputtering chambers can comprise conventional, downward sputtering chambers having only an upper target, with no target positioned beneath the supports.

If the sputtering line comprises a combination of downward sputtering 20 chambers and dual direction sputtering chambers 200, the position of the dual direction chambers along the sputtering line can be varied. If the water-sheeting coating of the invention is applied by sputtering a silicon-containing target (e.g., one formed primarily of silicon or formed of silicon doped with aluminum) in an oxidizing atmosphere, one should not attempt to deposit an oxidizable metal layer (e.g., an 25 infrared reflective silver layer of the type conventionally used in low emissivity film stacks) on the upper surface of the glass in the same chamber. Accordingly, at least those chambers used to sputter a metal layer may be operated as a downward sputtering chamber by omitting the lower target. It would be possible, though, to deposit a metal oxide (e.g., SiO_2 , ZnO or SnO_2) on the upper surface of the glass in 30 the same chamber.

Conventional wisdom would suggest to one skilled in the art that the water-sheeting coating of the invention be applied in the first sputtering chamber or, if necessary, the first several sputtering chambers to make sure that the water-

sheeting coating is applied before the glass surface is damaged or soiled by contact with the rollers supporting the glass within the chambers. Quite surprisingly, it has been found that the opposite is true - the water-sheeting coating of the invention is optimally applied in the last sputtering chamber. If more than one dual direction 5 sputtering chamber 200 is necessary to deposit a sufficiently thick water-sheeting coating without unduly slowing down glass speed through the sputtering line, the water-sheeting coating is optimally applied in the last few sputtering chambers.

If the water-sheeting coating of the invention is applied at the beginning of the sputtering line, the majority of the exterior surface of the glass will exhibit the desired 10 water-sheeting properties. However, the margins of the glass may not exhibit these improved properties on a consistent basis. This is believed to be due to a slight overspray of the coating applied to the upper surface of the glass after deposition of the water-sheeting coating, wherein a very small amount of the material being 15 applied to the upper surface will drift down to the lower surface and overlie the water-sheeting coating adjacent the edges of the glass sheet. While this oversprayed coating is thin enough as to have no readily discernable effect on the optical properties of the glass, this virtually invisible coating compromised the benefits of the water-sheeting coating around the edges of the glass. By applying the silica to the exterior surface of the glass toward the end of the sputtering line, the amount of 20 overspray deposited on top of the silica coating can be minimized and the beneficial water-sheeting effects of this coating can be preserved.

A dual direction sputtering chamber 200 such as that shown in Figure 4 is believed to minimize the cost and maximize production efficiency in applying 25 coatings to both sides of the sheet of glass. Less desirably, a water-sheeting coating of the invention could be applied in one pass while the reflective coating is applied to the other side of the glass in a second pass, flipping the glass between the passes to permit all of the targets to be positioned on the same side of the supports in the chamber(s). This is much less efficient than the process outlined above, though, and is not believed to be suitable for low-cost commercial glass production.

30 As the glass substrate moves through the chamber, there will be times when the glass does not effectively shield the upper targets 200a and 200b from the lower target 260 or vice versa. As a consequence, material from the upper targets will be deposited on the lower target and material from the lower target can be deposited on

one or both of the upper targets. The sputtering chamber 200 of Figure 4 is ideal if the upper targets 220a, 220b and the lower target 260 have substantially the same composition. If the upper targets have a different composition from the lower target, though, the cross-contamination of the different targets can lead to problems in

5 sputtering or in maintaining consistent product quality.

At least in theory, this problem may be overcome by independently controlling the power supplied to each of the sputtering targets to ensure that each target is sputtering only when the glass is positioned to shield the upper and lower targets from one another. Current commercially available power supply controllers are not 10 configured in this fashion, however. Furthermore, the control logic for such an arrangement can be unduly difficult if the sputtering line is used to coat glass substrates of varying sizes rather than a consistent size.

Figure 5 illustrates one possible sputtering chamber 300 which can be used to coat both the interior surface 14 and the exterior surface 12 of the substrate in a 15 single pass without significant cross contamination of the sputtering targets.

Elements serving an analogous function to elements shown in Figure 4 bear like reference numbers, but indexed by 100, e.g., the upper gas distribution pipes 335 of Figure 5 are functionally analogous to the upper gas distribution pipes 235 of Figure 4.

20 The sputtering chamber 300 of Figure 5 is effectively divided into three coating zones 300a, 300b and 300c by a pair of barriers 340. Some fraction of the gas in one coating zone may flow into another coating zone, so it is best to use a similar atmosphere in all three zones. However, the barriers 340 serve to effectively limit the amount of material sputtered in one coating zone which lands on a target in 25 another coating zone.

In the embodiment of Figure 5, each of the three coating zones 300a-300c is 30 adapted to hold up to four targets, with two targets positioned above the substrate and two positioned below the substrate. Hence, there are six upper target mounts 321-326 positioned above the path of the glass and six lower target mounts 361-366 positioned beneath the path of the glass. This allows maximum flexibility in using 35 this single multi-zone sputtering chamber 300 to manufacture products having different properties. Figure 5 schematically illustrates each of the upper target mounts 321-326 vertically aligned with one of the lower target mounts 361-366,

respectively. It should be understood, however, that the targets need not be vertically aligned in this fashion and may be more advantageously positioned in a horizontally staggered arrangement.

In the configuration shown in Figure 5, the first coating zone 300a has two upper targets (320a and 320b), but no lower targets on the lower target mounts 361 or 362. While a sputtering gas should be supplied to the upper gas distribution pipes 335 and power should be supplied to the upper anodes 330 in the first coating zone, there is no need to deliver any gas to the lower gas distribution pipes 375 or any power to the lower anodes 370. The second coating zone 300b has two lower targets 360c and 360d, but neither of the upper target mounts 323 and 324 carry sputtering targets. Similarly, the third coating zone 300c has two lower targets 360e and 360f, but neither of the upper target mounts 325 and 326 carry sputtering targets. Optimally (as discussed above), the first coating zone 300a is used to apply the outermost layer of the reflective film stack carried by the interior surface 14 of the substrates while the last two coating zones 300b and 300c are used to sputter the water-sheeting coating 20 on the exterior surface 12 of the substrates.

The arrangement of targets in the multiple-zone sputtering chamber 300 of Figure 5 is merely illustrative and it should be understood that the target arrangement can be varied to maximize production efficiency for different products. For example, if a thicker water-sheeting coating is desired at the same glass speed, a silicon-containing target can be mounted on each of the lower target mounts 361-366 while none of the upper target mounts 321-326 carry a target. If a thinner coating will suffice (or if glass speed through the coating chamber is suitably reduced), only the last two lower target mounts 325 and 326 can be provided with targets while each of the first four upper target mounts 321-324 carry sputtering targets. Of course, any one or more of the coating zones 300a-300c can be operated much like the dual-direction sputtering chamber 200 of Figure 4 by mounting targets in the upper and lower target mounts of the same zone.

The apparatus of Figures 4 and 5 and the method of depositing coatings using such coating systems is discussed in the present application primarily in the context of applying a reflective film stack on one side of the glass and a water-sheeting coating on the other side of the glass. It is to be understood, however, that this apparatus and method can be used to apply coatings to both sides of a pane of

glass regardless of the nature of the coatings applied thereto. For example, the apparatus can be used to apply an anti-reflective coating on both sides of a pane of glass, to apply infrared reflective coatings to both sides of a transparent or translucent organic substrate, or to apply a water-sheeting coating to each side of

5 the same substrate.

The advantage of the systems illustrated in Figures 4 and 5 is that a substrate can be provided with a sputtered coating (regardless of composition) on both sides in a single pass through the coating apparatus while the glass is maintained in a constant orientation, i.e. wherein it does not need to be flipped, turned or otherwise 10 manipulated. This enables the use of a simple set of standard transport rollers to move the glass along the production line. In the absence of the present invention, one typically would have to either manually handle the glass to flip it and send it back through the coating apparatus in a separate run, or use a complex glass handling system which must hold the substrate and flip it at some point during the production 15 process. This enables glass having coatings on both sides to be produced particularly economically without any loss in coating quality.

In the past, it was assumed that even if one were to coat the bottom side of the glass, contact with the rollers would mar that coating or and/or damage the bottom surface of the glass prior to application of the coating. Surprisingly, however, 20 the present invention demonstrates that both sides of the glass can be coated in a single pass with excellent results.

The precise operating conditions (e.g. target composition, plasma composition, etc.) under which the water-sheeting coating of the invention is applied can be varied as necessary to optimize the deposition of a coating of the desired 25 thickness. Given the present teaching as a guide, one of ordinary skill in the art should be able to select suitable operating conditions to apply a coating of the invention without undue experimentation.

A layer of SiO₂ in accordance with the invention may be sputter deposited using a silicon dioxide target in an inert atmosphere, but silica is a poor conductor 30 and it can be difficult to sputter such dielectric materials in a DC sputtering apparatus. One could instead use a pure silicon target in an oxidizing atmosphere, but such targets are difficult to sputter in a consistent, controlled fashion because silicon is a semiconductor. To improve sputtering and reduce arcing, it is preferred

that a target comprising silicon with about 5% aluminum be sputtered in an oxidizing atmosphere.

Even if an aluminum-doped silicon target is employed, the atmosphere in the sputtering chamber can be varied to achieve the optimum sputtering rate. While the sputtering atmosphere should be oxidizing, it need not be pure oxygen. To the contrary, a mixture of oxygen and an inert gas will enhance the sputtering rate. It is believed that a sputtering gas comprising oxygen and up to about 40% argon (preferably 0-20% argon) maintained at about 3×10^{-3} mbar will suffice. The power applied to the sputtering target should be optimized to reduce arcing yet maximize sputtering rate. A power of up to about 80 kW should yield acceptable results.

One manufacturing arrangement which has been found to work well utilizes three rotary sputtering targets of silicon doped with about 5% aluminum, with a power of about 42 kW being applied to each target. The atmosphere in the sputtering chamber comprises 100% O₂ at a pressure of about 2.5-4.5 mTorr. The glass substrate is moved past these sputtering targets at about 225-500 inches per minute.

In manufacturing float glass, molten glass is floated on a bath of molten tin and the glass is referred to as having an upper side and a lower, or "tin" side. Most commonly, when float glass is provided with a reflective coating, the coating is applied to the upper side of the glass due to some minor surface imperfections in the tin side of the glass which can arise due to contact with support rollers in the annealing lehr. If a sheet of float glass 10 is to be provided with both a water-sheeting coating 20 and a reflective layer 30, it is preferred that the upper surface of the sheet glass be used as the interior surface 14 of the glass to receive the reflective coating 30 while the tin side of the glass is used as the exterior surface to receive the water-sheeting coating 20.

Figure 6 is an atomic force micrograph of one square micron (μm) of the surface of the tin side of an untreated sheet of float glass. Figure 7 is a graph representing a profile of the same side of the sheet of glass along about a 1 μm line on that surface. Both of these images were obtained by atomic force microscopy using a Digital Instruments Nanoscope III using a standard silicon tip.

Figures 6 and 7 illustrate a relatively smooth surface. While this surface is not perfectly smooth and it appears to have a slightly rough appearance in Figure 6, it is important to note that the scale of these images is quite small. To place these images in perspective, two peaks in the profile of Figure 7 are highlighted by a pair of 5 arrows. The two darker arrows toward the left in Figure 7 (at about 0.25 μm along the abscissa) mark the beginning and the apex of a first peak A; the two lighter arrows toward the right in Figure 7 (at about 0.9 μm along the abscissa) mark the apex and end of a second peak B. The first peak A is less than 0.7 nm in height while the second, taller peak B is only about 1.7 nm tall.

10 Figures 8-10 are analogous representations of a sheet of float glass on the tin side of which a water-sheeting coating of the invention has been applied. Figure 8 is a micrograph much like Figure 6, also representing 1 μm^2 of the surface. Figure 10 is a graph much like Figure 7, but wherein the ordinate axis represents a range of 20 nm rather than the smaller 5nm range of Figure 7. Figure 9 is a perspective view 15 which highlights the surface features of the water-sheeting coating. The smaller vertical bar to the right of the primary image is a legend representing the gray scale associated with different heights from the base surface.

By comparing these two sets of figures, it appears that the water-sheeting 20 coating of the invention has a significantly more irregular surface than does the uncoated surface shown in Figures 6 and 7. In Figure 8, there appear to be a series 25 of spaced-apart projections rising from the surface of the glass, but it is difficult to determine in this view the height of these projections. Figures 9 and 10 give a better indication of the height and shapes of these projections. In Figure 10, the two darker arrows highlight the apex and end of one peak A while the two lighter arrows point to the apex and end of a second peak B. In contrast to the rather small peaks in Figure 7, the second, smaller peak B in Figure 10 is about 4.3 nm tall while the first peak A is nearly 10 nm tall. This is over five times as tall as the peaks illustrated in Figure 7.

It is also worth noting that the surface of the coating shown in Figures 8-10 is 30 uneven, but appears to be relatively non-porous. This is in sharp contrast to the photomicrographs in Takamatsu et al.'s US Patent 5,394,269, which show a porous sol gel-derived coating having pores on the order of 50-200 nm penetrating the coating.

For reasons which are not currently understood, these images suggest that sputter depositing silica on the surface of the glass yields a coating with a surface having a series of fairly sharp, distinct peaks. No meaningful statistical analysis of coated surfaces have been performed, so it is not known if Figures 6-10 are 5 representative of their respective surfaces. As a matter of fact, it is acknowledged that these images could be atypical of the overall surfaces of the samples in question, so it may not be appropriate to attach too much significance to the apparent differences in the surface structure of these two glasses. However, this 10 data does suggest that the surface of the water-sheeting coating 20 of the invention is relatively non-porous and differs from an untreated float glass surface in that it is significantly more uneven and irregular, having a number of discrete, spaced-apart peaks rising significantly above the rest of the surface.

The behavior of a sheet of glass coated with a water-sheeting coating of the 15 invention is visibly different from that of a similar sheet of glass not bearing the present coating. A glass surface bearing a water-sheeting coating 20 tends to sheet water more readily and is noticeably easier to clean without any visible streaks or defects than is a comparable sheet of glass under the same conditions.

To provide an accurate comparison of a coating of the invention to a directly 20 comparable sheet of glass not bearing the coating, a comparative sample was prepared. A plain, untreated pane of glass was thoroughly cleaned and laid horizontally on a set of rollers. A small, square piece of glass was laid on the upper 25 surface of the pane of glass to serve as a template covering part of the surface of the pane. The pane and overlying template were passed into a magnetron sputtering chamber and a coating of about 35 Å of SiO₂ was deposited. The template was then removed, leaving a pane of glass with a water-sheeting coating 20 of the invention over most of its surface, but having an uncoated area which was beneath the template during the sputtering operation. The opposite side of the glass, i.e., the 30 side of the glass facing away from the side provided with the SiO₂ coating, was coated with a low emissivity, infrared-reflective film stack having two silver layers spaced apart from one another and from the glass using a plurality of dielectric layers.

The partially coated surface of the glass pane was visibly inspected. When completely clean, the boundaries of the uncoated area which underlies the template

during sputtering was essentially undetectable to the unaided eye, indicating that the water-sheeting coating had a minimal impact on the basic optical properties of the glass. A fine spray of atomized water droplets was sprayed on the surface using a simple, hand-operated spray bottle of the type conventionally used to spray

5 household cleaning products. Once the spray was applied, the boundaries of the uncoated area were readily visible. The water on the area bearing the coating 20 sheeted to an apparently uniform film of water, but the area without the coating had a less uniform appearance.

A conventional cleaning solution commercially available under the trademark 10 Windex® was sprayed on the surface of the glass pane and the surface was wiped with a paper towel until the area bearing the coating 20 appeared dry and no longer showed any visible streaks. When wiping ceased, the uncoated area still had visible streaks of moisture. While these visible streaks on the uncoated area eventually dried without leaving any substantial residual streaking on the glass, it is believed 15 that the average person would tend to continue to wipe this area until all visible streaks disappeared, meaning that the person would expend less time and effort cleaning a glass article bearing a water-sheeting coating 20 than a glass article without such a coating.

The change in surface properties brought about by the present invention are 20 readily discernable on a qualitative level, but it can be more difficult to quantify these differences in a meaningful manner. Nonetheless, the following examples are believed to illustrate the difference between an uncoated sheet of glass and a sheet 25 of glass bearing a water-sheeting coating 20 of the invention. In each of the following Experimental Examples 1-3, two test samples, Sample A and Sample B, were provided. Sample A comprised a plain sheet of soda-lime glass and Sample B was a similar sheet of soda-lime glass bearing a water-sheeting coating 20 of the invention. The water sheeting coating was applied using three 95% silicon/5% aluminum rotary targets at a power level of 42 kW in an oxygen atmosphere of about 3.5 mT with the glass moving at a rate of about 500 inches per minute.

30

Experimental Example 1

Both of the samples were subjected to a salt spray test in accordance with ASTM B117 using a 5% salt solution for 250 hours. Briefly, the samples were

WO 02/00564

PCT/US01/19500

- 29 -

cleaned and placed in a Singleton SCCH #20 Corrosion Cabinet at an angle of about 15-30° from vertical, with Sample B being oriented such that the surface bearing the water-sheeting coating 20 was oriented to face downwardly. A 5% salt solution (5 wt% sodium chloride, 95 wt% distilled water) was atomized in the cabinet at about

5 35° C for 250 hours, with the salt solution being collected at a rate of about 1.8 ml per 80 cm per hour in the collection cylinders in the cabinet. Thereafter, the samples were removed from the cabinet, rinsed, allowed to dry and visually inspected.

Sample A had more numerous water spots than did Sample B and the water spots on Sample A were more visible than the light streaks on Sample B.

10 Each sample was then cleaned using paper towels and Windex®. The haze of each sample was then measured using a BVK-Gardner Haze-Gard Plus according to ASTM D-1003 and ASTM D-1044, employing an integrating sphere integrating light over the spectral range associated with the CIE-C standard. Sample A, the standard glass sheet, had a haze measurement of about 0.15% while the haze

15 measurement on Sample B, the sample bearing a water-sheeting coating 20, was about 0.10%.

The contact angle of the water on the surface of the glass sheet was then measured using a commercially available measuring device, with the contact angle for Sample B being measured on the surface bearing the coating 20. The contact

20 angle for Sample A was about 32 degrees; the contact angle for Sample B was about 12 degrees.

Experimental Example 2

Handling the samples with tongs, each sample was first dipped in a beaker of

25 boiling tap water maintained at about 100° C and held there for about 5 seconds, after which it was deposited in a beaker of ice water maintained at about 0° C and held there for about 5 seconds. This process was repeated 25 times. The samples were then placed in a Singleton Model SL23 humidity test chamber maintained at about 90% relative humidity at about 120° F (about 49°C) for about 500 hours. Each

30 sample was then visually inspected. As in Experimental Example 1, it was determined that Sample A exhibited more numerous and more visible water spots than did Sample B.

Each sample was then cleaned and the haze and contact angle measurements were taken in much the same manner outlined above in Experimental Example 1. The haze measurement for Sample A was 0.34% while that for Sample B was 0.14%. Sample A exhibited a contact angle of about 20° while the contact angle for Sample B was about 12°.

Experimental Example 3

Two samples of uncoated glass (Samples A1 and A2) and two samples of coated glass (Samples B1 and B2) were cleaned and their haze measurements were taken. Each of the uncoated samples had haze measurements of about 0.09% while the haze measurement for the glass with a water-sheeting coating 20 was about 0.08%.

A cement mixture was prepared by mixing 4 ounces (about 11.5 g) of portland cement to 1000 ml of water. Two samples of uncoated glass (Samples A1 and A2) and two samples of coated glass (Samples B1 and B2) were held in this solution for about ten minutes then removed. Samples A1 and B1 were then rinsed liberally with water (but without any rubbing) and allowed to dry; Samples A2 and B2 were allowed to air dry without rinsing.

All four samples were hand cleaned using Windex® and paper towels. The residual soiling on Samples A1 and A2 from the cement test smeared during this cleaning, making it more difficult to clean the glass. In contrast, neither Samples B1 nor Sample B2 smeared and both of these samples dried noticeably quicker than Sample A1 or Sample A2, respectively.

Once the samples had been thoroughly hand cleaned, haze and contact angle measurements were made. After the cement treatment, the haze for Samples A1 and B1 remained unchanged at 0.09% and 0.08%, respectively. The haze measurement for Sample B2 likewise remained unchanged at about 0.08%, but the haze measurement for Sample A2 increased slightly from about 0.09% to about 0.10%. The contact angle for Samples A1 and A2 were measured prior to the cement treatment at about 26°; Samples B1 and B2 had contact angles of about 11° at the same stage. After the cement treatment, the contact angle for Sample A1 was about 32° while the contact angle for Sample B1, the other rinsed sample, was about

10°. The contact angle for Sample A2 was about 33° while the contact angle for Sample B2, the other air-dried sample, was about 14°.

EXPERIMENTAL EXAMPLE 4

5 The performance of glass bearing a water-sheeting coating 20 of the invention was compared to plain, uncoated glass and to other glass coatings which claim to make the surface easier to clean. Each sample started with a sheet of float glass and, aside from the uncoated glass sample, had a coating applied to a surface thereof; the sample ID assigned to each sample type and the coating applied thereto 10 is set forth in the following table:

Sample ID	Coating applied
168	35Å SiO ₂ sputtered using 100% O ₂
169	50Å SiO ₂ sputtered using 100% O ₂
170	50Å SiO ₂ sputtered using 80/20 mixture of O ₂ /Ar
171	100Å SiO ₂ sputtered using 80/20 mixture of O ₂ /Ar
173	Window Maid™ coating, commercially available from _____, applied in accordance with manufacturer's instructions
174	Glass Shield™ coating, commercially available from _____, applied in accordance with manufacturer's instructions
175	Clear Shield™ coating, commercially available from _____, applied in accordance with manufacturer's instructions
176	uncoated glass

A set of these samples were subjected to an accelerated weathering test and the contact angle and ease of cleaning was checked on a periodic basis. In the weathering test, the samples were placed in a stainless steel enclosure maintained 15 at a temperature of about 160°F (about 71°C). A 300W ultraviolet light source (sold by Osram under the trade name Ultra-Vitalux) was positioned toward the bottom of the enclosure and samples were positioned at an angle of about 45° with respect to horizontal with the bottom edges of the sample spaced about 10 inches (about 25 cm) from the bulb. Periodically, the samples were removed from the enclosure and 20 the contact angle was measured in much the same manner as that outlined above. The contact angles were as follows:

Sample ID	Contact Angle, by number of days in weathering test						
	0	1	2	3	4	5	10
168	13			20			
169	11	14.3	17.7	21	27	33	
170	11			17	25.5	34	
171	6	26.5	26.5	32	33	34	
173	41			50	51.5	53	42
174	23			48	48.5	49	46
175	74			62	66	70	66
176	35	35				31	35

In addition, the ease of cleaning the sample was tested by spraying Windex® on the coated surface of the sample or, in the case of the uncoated sample, on the surface which was in contact with the tin bath during the float manufacturing process. That surface was manually wiped with a paper towel until the surface appeared to be clean and essentially streak-free. The ease of cleaning was determined on scale of 1-5, with the ease of cleaning normal, uncoated glass prior to any environmental exposure being defined as 3, a very easy to clean glass surface being rated 1 and a sample which is substantially more difficult to clean being rated 5. (While this rating system is somewhat subjective, it does give a rough qualitative indication of the ease with which the glass can be cleaned.) The results of this testing were as follows:

Sample ID	Contact Angle, by number of days in weathering test						
	0	1	2	3	4	5	10
168	1	1.5	1.5	2	3		
169	1	1.5	1.5	2	3	4	
170	1	1	1	1.5	3	4	
171	1	3	3	3	3	4	
173	4	4	4	5	5	4	4
174	5	5	5	5	5	5	5
175	5	5	5	5	5	5	5
176	3	3					3

These results indicate that a water-sheeting coating 20 of the invention makes the glass surface significantly easier to clean than either the standard, uncoated

glass or glass coated with any one of several commercially available coatings designed to make glass easier to clean. As a matter of fact, these commercially available coatings actually made the glass seem more difficult to clean. (While these coatings may be effective in some applications, it is believed that the "ease of

5 cleaning" standards employed in this Experimental Example are fairly representative of how an average home owner would perceive ease of cleaning. For example, even if streaks of the cleaning fluid on the pane of glass might dry without leaving any permanent streaks, an average person is likely to keep wiping the area until the glass appears clean to avoid any residual streaking.)

10 The advantageous effects of the water-sheeting coating of the invention did appear to drop off over time in this accelerated weathering test. In particular, after 5 days or so in this test, coatings of the invention yielded results comparable to those achieved with uncoated glass samples. Even after such degradation, the samples bearing a water-sheeting coating 20 had a lower contact angle and remained easier

15 to clean than did the commercially available coatings evaluated in these tests.

It is unclear what correlation there may be between time of ordinary exposure to the elements and time in the accelerated weathering test used in this example. It is believed, however, that a coating 20 of the invention will continue to show enhanced cleanability for an extended period of time. As a matter of fact, preliminary

20 tests indicate that much of the benefit of the coating 20 may be restored with appropriate cleaning even after degradation in accelerated weathering testing, suggesting that the benefits of the coating can be restored relatively simply even after they have diminished due to exposure to the elements.

While a preferred embodiment of the present invention has been described, it

25 should be understood that various changes, adaptations and modifications may be made therein without departing from the spirit of the invention and the scope of the appended claims.

CLAIMS

1. A multi-pane insulated glass unit comprising:
 - a) first and second panes of glass held in a spaced-apart relationship by a spacer to define a sealed interpane space, the first pane having an exterior surface oriented away from the second pane and exposed to periodic contact with water, the second pane having an interior surface exposed to the interpane space and an exterior surface oriented away from the first pane;
 - b) a first water-sheeting coating carried on the exterior surface of the first pane; and
 - c) a second water-sheeting coating carried on the exterior surface of the second pane; the first and second water-sheeting coatings each comprising silica sputtered directly onto the respective surface of the first and second panes and having an exterior face that is substantially non-porous but has an irregular surface, the first and second water-sheeting coatings each reducing the contact angle of water on the respective surface of the first and second panes to below 25° and causing water applied thereto to sheet.
2. A method of rendering surfaces of a pane of glass resistant to soiling and staining, comprising:
 - a) providing a sheet of glass having a clean interior surface and a clean exterior surface;
 - b) sputtering silica directly onto the interior surface of the sheet of glass, thereby yielding a first water-sheeting coating having a contact angle with water below about 25° which causes water applied to said interior surface to sheet; and
 - c) sputtering silica directly onto the exterior surface of the sheet of glass, thereby yielding a second water-sheeting coating having a contact angle with water below about 25° which causes water applied to said exterior surface to sheet.

3. The method of claim 2 further comprising exposing one of the interior and exterior surfaces of the sheet of glass to periodic contact with water, the water-sheeting coating on the exposed surface reducing soiling and staining that would otherwise result from the periodic contact with water.
- 5
4. The method of claim 2 wherein the first and second water-sheeting coatings are sputtered from a silicon target in an oxygen-containing sputtering chamber.
- 10 5. A method of coating two sides of a pane of glass in a single pass through a coating apparatus, comprising:
 - a) providing a sheet of glass having a clean first surface and a clean second surface;
 - b) providing a sputtering chamber having a plurality of rollers that define a substrate support therein, the chamber having an upper target positioned above the support and being adapted to downwardly sputter, the chamber having a lower target positioned below the support and being adapted to upwardly sputter;
 - c) positioning the sheet of glass in the chamber such that the first surface of the sheet of glass rests on one or more of the rollers and is oriented toward the lower target, whereby the second surface of the sheet of glass is oriented toward the upper target;
 - d) sputtering the lower target to deposit a first water-sheeting coating on the first surface of the glass, the first water-sheeting coating having a contact angle with water below about 25° which causes water applied to said first surface to sheet; and
 - e) sputtering the upper target to deposit a second water-sheeting coating on the second surface of the glass, the second water-sheeting coating having a contact angle with water below about 25° which causes water applied to said second surface to sheet.
- 20
- 25
- 30
6. The method of claim 5 wherein the upper and lower targets are sputtered substantially simultaneously.

7. The method of claim 5 wherein the upper and lower targets comprise silicon and are sputtered in an oxidizing atmosphere.
- 5 8. A method of rendering a glass surface resistant to soiling and staining, comprising:
 - a) providing a sheet of glass having a clean interior surface and a clean exterior surface;
 - b) providing a sputtering line comprising a series of sputtering chambers, each sputtering chamber having a plurality of rollers that define a substrate support, the sputtering line having an upward sputtering chamber with a lower target positioned below the rollers in that chamber;
 - c) positioning the sheet of glass in the upward sputtering chamber such that the exterior surface of the sheet of glass rests on two or more of the rollers in that chamber; and
 - d) sputtering the lower target to deposit silica directly onto the exterior surface of the glass, thereby yielding a water-sheeting coating having a contact angle with water below about 25° which causes water applied to the exterior surface to sheet, the sputtered silica travelling between said two or more rollers before being deposited on the exterior surface of the sheet of glass.
- 15 9. The method of claim 8 wherein the lower target comprises silicon and is sputtered in an oxidizing atmosphere.
- 20
- 25

WO 02/00564

PCT/US01/19500

1/10

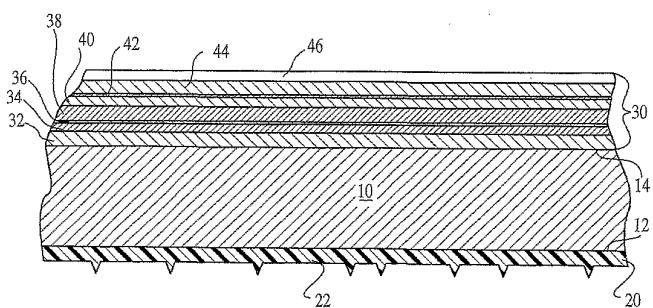


FIG. 1

WO 02/00564

PCT/US01/19500

2/10

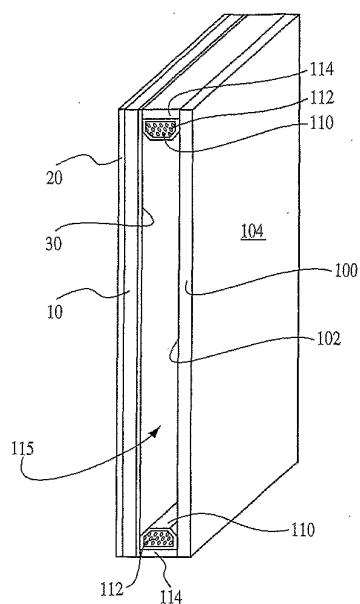


FIG. 2

WO 02/00564

PCT/US01/19500

3/10

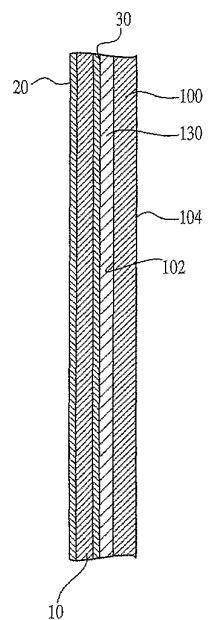


FIG. 3

WO 02/00564

PCT/US01/19500

4/10

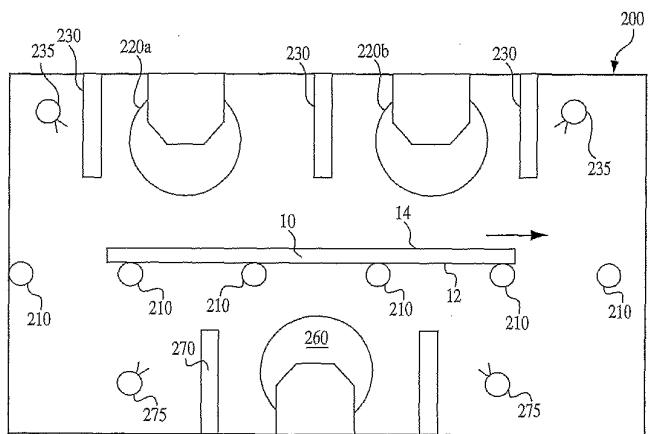


FIG. 4

WO 02/00564

PCT/US01/19500

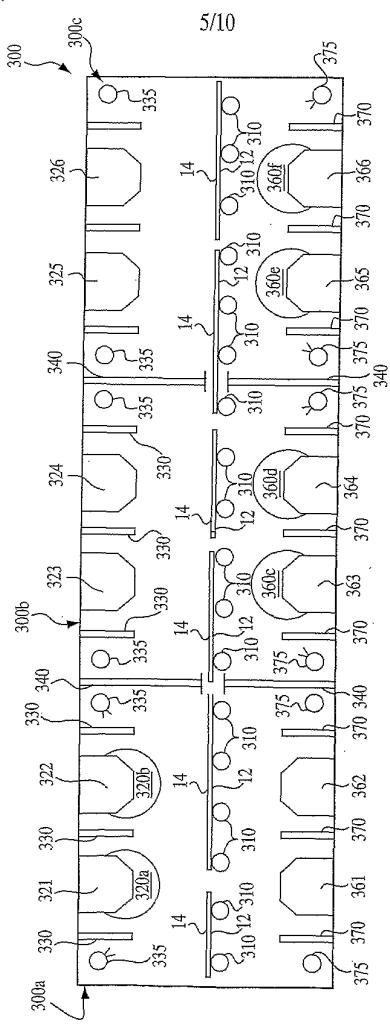


FIG. 5

WO 02/00564

PCT/US01/19500

6/10

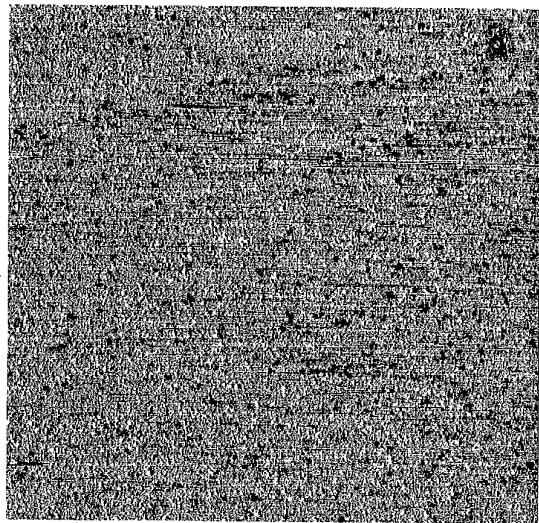


FIG. 6

WO 02/00564

PCT/US01/19500

7/10

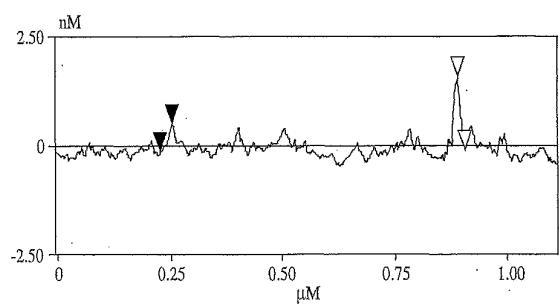


FIG. 7

WO 02/00564

PCT/US01/19500

8/10

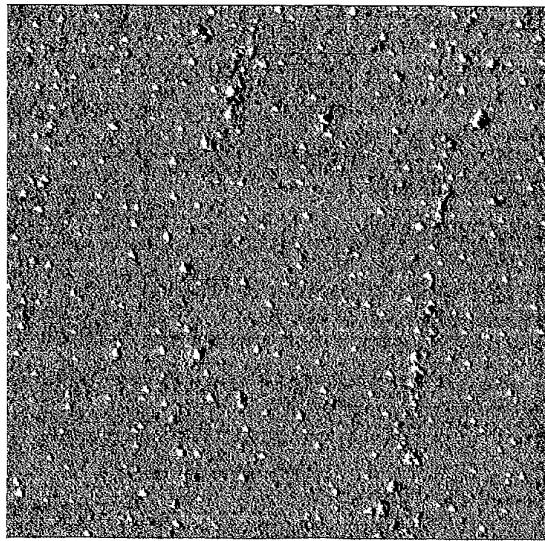


FIG. 8

WO 02/00564

PCT/US01/19500

9/10

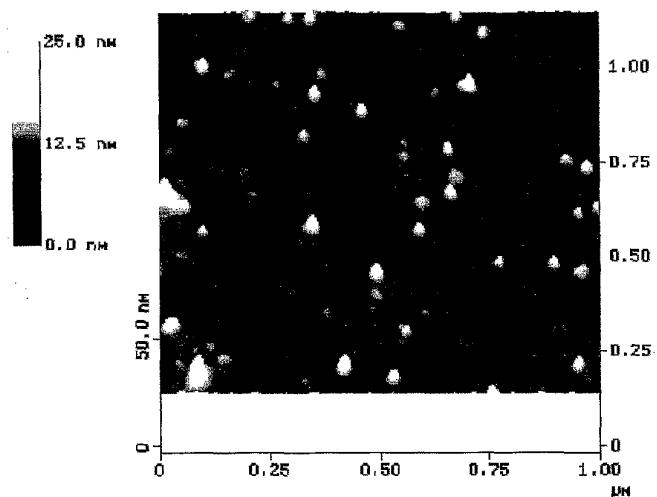


FIG. 9

WO 02/00564

PCT/US01/19500

10/10

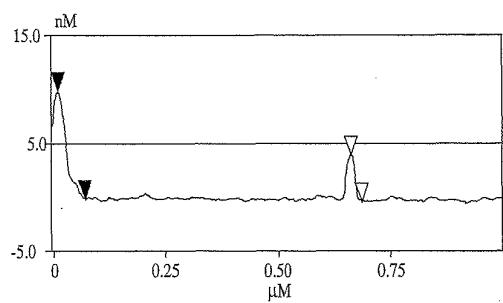


FIG. 10

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inte nal Application No PCT/JP 01/19500
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C03C17/34 C03C17/245 C23C14/10 C23C14/34		
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) IPC 7 C03C 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, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 00 37377 A (BOND BOB ;CARDINAL IG CO (US); HARTIG KLAUS (US); KRISKO ANNETTE () 29 June 2000 (2000-06-29) claims ----	8,9
P, X	WO 00 37376 A (BOND BOB ;CARDINAL IG CO (US); HARTIG KLAUS (US); KRISKO ANNETTE () 29 June 2000 (2000-06-29) claims ----	8,9
A	WO 00 32391 A (FUJIMOTO HIDEFUMI ;NIPPON SHEET GLASS CO LTD (JP); OGINO ETSUO (JP) 8 June 2000 (2000-06-08) abstract ----	1-9
A	EP 0 820 967 A (MURAKAMI CORP) 28 January 1998 (1998-01-28) claims ----	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 doubt 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 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.		
Z document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
12 October 2001	19/10/2001	
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer	
European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2 NL-2280 RJ Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Van Bommel, L	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT			International Application No	
Information on patent family members			PCT/US01/19500	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 0037377	A 29-06-2000	AU 2575299 A AU 5469299 A NO 20013034 A NO 20013080 A WO 0037377 A1 WO 0037376 A1	12-07-2000 12-07-2000 20-08-2001 20-08-2001 29-06-2000 29-06-2000	
WO 0037376	A 29-06-2000	AU 2575299 A AU 5469299 A NO 20013034 A NO 20013080 A WO 0037377 A1 WO 0037376 A1	12-07-2000 12-07-2000 20-08-2001 20-08-2001 29-06-2000 29-06-2000	
WO 0032391	A 08-06-2000	JP 2000226234 A AU 1412400 A WO 0032391 A1	15-08-2000 19-06-2000 08-06-2000	
EP 0820967	A 28-01-1998	JP 2901550 B2 JP 10036144 A EP 0820967 A1 US 5854708 A	07-06-1999 10-02-1998 28-01-1998 29-12-1998	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(74)代理人 100081330

弁理士 樋口 外治

(72)発明者 ク里斯コ, アネット

アメリカ合衆国, ウィスコンシン 53578, ブレーリー デュ サック, ハンクスフィールド
プレイス 905

(72)発明者 ハーティグ, クラウス

アメリカ合衆国, ウィスコンシン 53506, アブコア, バレー ロード 5871

(72)発明者 オショーネシー, ロジャー ディー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55318, チャスカ, ヘッセ ファーム ロード 1025

F ターム(参考) 4G059 AA01 AB09 AC06 AC21 DA01 DB02 EA01 EA04 EA05 EB04

GA02 GA04 GA07 GA14

4G061 AA01 BA01 BA02 CB05 CB19 CD02 CD19 CD21 DA05 DA09

4K029 AA09 BA46 CA06 DC03