



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 25 641 T2** 2006.04.27

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 154 965 B1**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C03C 17/36** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 25 641.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP99/10073**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 968 352.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/37380**

(86) PCT-Anmeldetag: **15.12.1999**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **29.06.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.11.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **01.06.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **27.04.2006**

(30) Unionspriorität:

**98204317 18.12.1998 EP**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(73) Patentinhaber:

**Glaverbel, Brüssel/Bruxelles, BE**

(72) Erfinder:

**AOMINE, Nobutaka, Yokohama-shi, Kanagawa 221-8755, JP; DECROUPET, Daniel, 6040 Jumet, BE; EBISAWA, Junichi, Yokohama-shi, Kanagawa 221-8755, JP; NODA, Kazuyoshi, Aiko-gun, Kanagawa 243-0301, JP; TAKEDA, Satoshi, Yokohama-shi, Kanagawa 221-8755, JP**

(74) Vertreter:

**Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European Patent Attorneys, 81671 München**

(54) Bezeichnung: **VERGLASUNGSSCHEIBE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Diese Erfindung betrifft Verglasungsscheiben und insbesondere, jedoch nicht ausschließlich, Sonnenschutzverglasungsscheiben, die nach dem Aufbringen eines Sonnenschutzfilters einer Wärmebehandlung unterworfen werden sollen.

**[0002]** Die EP 233 003 A beschreibt eine Verglasungsscheibe, die einen durch Sputtern aufgetragenen optischen Filter mit der Struktur Glassubstrat/ $\text{SnO}_2$ -Basisdielektrikum/erste metallische Sperrschicht aus Al, Ti, Zn, Zr oder Ta/Ag/zweite metallische Sperrschicht aus Al, Ti, Zn, Zr oder Ta/äußeres  $\text{SnO}_2$ -Dielektrikum trägt. Der optische Filter ist so gestaltet, dass er einen signifikanten Teil der einfallenden Strahlung im Infrarotbereich des Spektrums blockiert, während er den Durchgang eines signifikanten Teils der einfallenden Strahlung im sichtbaren Bereich des Spektrums ermöglicht. Auf diese Weise wirkt der Filter dahingehend, dass der Erwärmungseffekt von einfallendem Sonnenlicht vermindert wird, während eine gute Sichtbarkeit durch die Verglasung ermöglicht wird, und der Filter ist insbesondere für Kraftfahrzeug-Windschutzscheiben geeignet.

**[0003]** Bei diesem Strukturtyp wirkt die Ag-Schicht dahingehend, dass einfallende Infrarotstrahlung reflektiert wird. Um diese Wirkung auszuüben, muss sie als Silbermetall und nicht als Silberoxid aufrechterhalten werden und darf nicht durch angrenzende Schichten verunreinigt werden. Die dielektrischen Schichten, welche die Ag-Schicht sandwichartig umgeben, dienen dazu, die Reflexion des sichtbaren Bereichs des Spektrums zu vermindern, die ansonsten durch die Ag-Schicht bewirkt würde. Die zweite Sperrschicht dient zur Verhinderung einer Oxidation der Ag-Schicht während des Sputterns der darüber liegenden dielektrischen  $\text{SnO}_2$ -Schicht in einer oxidierenden Atmosphäre. Diese Sperrschicht wird während dieses Verfahrens mindestens teilweise oxidiert. Die Hauptbedeutung der ersten Sperrschicht liegt darin, eine Oxidation der Silberschicht während der Wärmebehandlung der Beschichtung (z.B. während des Biegens und/oder Temperns) der Verglasungsscheibe dadurch zu verhindern, dass sie selbst oxidiert wird, anstatt einen Durchgang von Sauerstoff zu der Ag-Schicht zu ermöglichen. Diese Oxidation der Sperrschicht während der Wärmebehandlung bewirkt eine Zunahme der TL (Lichtdurchlässigkeit) der Verglasungsscheibe.

**[0004]** Die EP 792 847 A beschreibt eine wärmebehandelbare Sonnenschutz-Verglasungsscheibe, die auf dem gleichen Prinzip beruht und die Struktur Glassubstrat/ $\text{ZnO}$ -Dielektrikum/ $\text{Zn}$ -Sperrschicht/Ag/ $\text{Zn}$ -Sperrschicht/ $\text{ZnO}$ -Dielektrikum/ $\text{Zn}$ -Sperrschicht/Ag/ $\text{Zn}$ -Sperrschicht/ $\text{ZnO}$ -Dielektrikum aufweist. Die  $\text{Zn}$ -Sperrschichten, die unterhalb jeder der Ag-Schichten positioniert sind, sollen während der Wärmebehandlung vollständig oxidiert werden und dienen dazu, die Ag-Schichten vor einer Oxidation zu schützen. Es ist bekannt, dass eine Struktur mit zwei beabstandeten Ag-Schichten anstelle einer einzelnen Ag-Schicht die Selektivität des Filters erhöht.

**[0005]** Die EP 275 474 A beschreibt eine wärmebehandelbare Sonnenschutz-Scheibe mit der Struktur Glas-substrat/Zinkstannat-Dielektrikum/Ti-Sperrschicht/Ag/Ti-Sperrschicht/Zinkstannat-Dielektrikum. Ti-Sperrschichten werden bei dieser Art einer wärmebehandelbaren Struktur im Allgemeinen bevorzugt, und zwar aufgrund ihrer hohen Affinität für Sauerstoff und der relativen Einfachheit, mit der sie zur Bildung von Titanoxid oxidiert werden können.

**[0006]** Gemäß eines Aspekts stellt die vorliegende Erfindung eine Verglasungsscheibe nach Anspruch 1 bereit.

**[0007]** Die Bereitstellung mindestens einer der Antireflexionsschichten, die ein Gemisch aus Zn und einem der festgelegten zusätzlichen Materialien umfasst, stellt eine vorteilhafte Kombination von Eigenschaften bereit. Die Antireflexionsschicht muss nicht nur deren Hauptaufgabe einer Verhinderung einer übermäßigen Reflexion im sichtbaren Bereich des Spektrums ausführen, sondern sie muss auch z.B. mit den anderen Schichten in dem Beschichtungsstapel verträglich, mechanisch und chemisch beständig und zur Herstellung in einem industriellen Maßstab geeignet sein.

**[0008]** Zur Abscheidung der Beschichtungsschichten kann ein beliebiges geeignetes Verfahren oder eine beliebige geeignete Kombination von Verfahren verwendet werden. Beispielsweise kann eine Verdampfung (thermisch oder mittels Elektronenstrahlen), eine Flüssigkeitspyrolyse, ein chemisches Aufdampfen, eine Vakuumabscheidung und ein Sputtern, insbesondere ein Magnetronsputtern durchgeführt werden, wobei das letztgenannte Verfahren besonders bevorzugt ist. Verschiedene Schichten des Beschichtungsstapels können unter Verwendung verschiedener Techniken abgeschieden werden.

**[0009]** Die Antireflexionsschicht gemäß der vorliegenden Erfindung kann die folgende vorteilhafte Kombina-

tion bereitstellen:

- **Wärmestabilität**, wenn die Verglasungsscheibe erwärmt wird, wie z.B. während des Temperns und/oder Biegens. Es sollte beachtet werden, dass die Verwendung der vorliegenden Erfindung den Abbau der Infrarot-reflektierenden Schicht verglichen mit vergleichbaren Strukturen, bei denen z.B. bekannte ZnO- oder SnO<sub>2</sub>-Antireflexionsschichten verwendet werden, vermindern kann
- **Einfachheit und Steuerbarkeit der Abscheidung**: Die Antireflexionsschicht gemäß der vorliegenden Erfindung kann einfacher und kontrollierter abgeschieden werden wie z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder SiO<sub>2</sub>. Während Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> einen guten Wärmestabilitätsgrad zeigen, sind sie unter Verwendung gebräuchlicher Sputtertechniken nur schwer abzuscheiden
- **Mechanische Beständigkeit**: Die Antireflexionsschicht gemäß der vorliegenden Erfindung kann ohne Beeinträchtigung der mechanischen Beständigkeit der Beschichtung verwendet werden. Insbesondere zeigt sie in Pummeltests eine gute Leistung, wenn die Verglasungsscheibe in einer laminierten Struktur verwendet wird
- **Verträglichkeit mit Ag**: Die Kristallisation der Ag-Schicht beeinflusst deren optische Eigenschaften. Eine reine ZnO-Schicht angrenzend an das Ag kann zu einer übermäßigen Kristallisation des Ag und zu Problemen einer Trübung in der Beschichtung führen, insbesondere während der Wärmebehandlung. Wenn jedoch eine Antireflexionsschicht nicht aus ZnO besteht, kann eine unzureichende Rekristallisation der Ag-Schichten vorliegen, was zu einem Niveau der Infrarotreflexion und einem Niveau der elektrischen Leitfähigkeit in der Beschichtung führt, die unter dem erhältlichen Optimum liegen. Die vorliegende Erfindung kann verwendet werden, um die Kristallisation in einem ausreichenden Maß zu begünstigen, um gute Infrarotreflexionseigenschaften bereitzustellen, während eine übermäßige Trübung vermieden wird. Insbesondere kann die vorliegende Erfindung im Vergleich zu einer Antireflexionsschicht, die aus TiO<sub>2</sub> zusammengesetzt ist, eine vorteilhafte Kristallisation bereitstellen. Eine mögliche Erklärung dafür könnte sein, dass die Gegenwart des Materials X in der Zinkoxidstruktur das Kristallkornwachstum in der Mischoxidschicht vermindern kann, insbesondere senkrecht zu dem Substrat. Dies kann zu einer weniger kristallinen, stärker amorphen Struktur führen, welche die Diffusion vermindert, die ansonsten an Kristallkorgrenzen stattfinden kann
- **Herstellungszykluszeit**: Eine Oxidschicht, bei der es sich um ein Gemisch aus Zn und mindestens einem der festgelegten zusätzlichen Materialien handelt, wird insbesondere dann, wenn das zusätzliche Material Ti, Ta, Zr, Nb, Bi oder ein Gemisch dieser Metalle ist, im Allgemeinen einen höheren Brechungsindex aufweisen als Antireflexionsschichten z.B. aus ZnO und SnO<sub>2</sub>, die gebräuchlich in ähnlichen Strukturen verwendet werden, und kann trotzdem schneller abgeschieden werden als bekannte Antireflexionsschichten mit relativ hohen Brechungsindizes, wie z.B. TiO<sub>2</sub>. Folglich kann dies eine Verbesserung der Herstellungszykluszeit ermöglichen
- **Gute Selektivität**: Der höhere Brechungsindex kann darüber hinaus eine Erhöhung der Selektivität des Beschichtungsstapels erleichtern, und zwar insbesondere dann, wenn das zusätzliche Material Ti, Ta, Zr, Nb, Bi oder ein Gemisch dieser Metalle ist.

**[0010]** Die Verwendung der Antireflexionsschicht gemäß der vorliegenden Erfindung als die äußere Antireflexionsschicht oder als Teil der äußeren Antireflexionsschicht, insbesondere als Schicht, die der Luft ausgesetzt ist, kann eine gute chemische und mechanische Beständigkeit bereitstellen. Ferner kann sie eine gute Verträglichkeit mit einem Laminierfilm, z.B. einem PVB-Film bereitstellen, wenn die Verglasungsscheibe z.B. zur Bildung einer Kraftfahrzeugwindschutzscheibe oder einer anderen laminierten Verglasungsscheibe laminiert werden soll.

**[0011]** Die vorteilhaften Eigenschaften der Antireflexionsschicht gemäß der vorliegenden Erfindung können gegebenenfalls nicht erhalten werden, wenn das Atomverhältnis X/Zn unter dem festgelegten Minimum liegt, wie z.B. dann, wenn das Material X nur in der Form einer Verunreinigung vorliegt oder wenn das Atomverhältnis X/Zn nicht ausreichend groß ist. Das Atomverhältnis X/Zn kann weniger als etwa 10 betragen. Ferner kann es etwa 5 oder weniger oder etwa 4 oder weniger oder etwa 3 oder weniger betragen. Dies kann eine ausreichende Zn-Menge in der Antireflexionsschicht sicherstellen, um vorteilhafte Eigenschaften bereitzustellen.

**[0012]** Das Infrarot-reflektierende Material kann Silber oder eine Silberlegierung sein, wie z.B. eine Legierung aus Silber, die eines oder mehrere von Pd, Au und Cu als zusätzliches Material enthält. Ein solches zusätzliches Material kann in der Silberlegierung in einem Atomverhältnis von 0,3 bis 10 %, vorzugsweise von 0,3 bis 5 %, und mehr bevorzugt insbesondere dann, wenn das zusätzliche Material Pd ist, von 0,3 bis 2 %, bezogen auf die Gesamtmenge des Silbers und des zusätzlichen Metalls, vorliegen.

**[0013]** Eine oder mehrere der Antireflexionsschichten kann ein Oxid, ein Nitrid, ein Carbid oder ein Gemisch davon umfassen. Beispielsweise kann die Antireflexionsschicht umfassen:

- Ein Oxid von einem oder mehreren von Zn, Ti, Sn, Si, Al, Ta oder Zr, ein Oxid von Zink, das Al, Ga, Si oder Sn enthält, oder ein Oxid von Indium, das Sn enthält
- ein Nitrid von einem oder mehreren von Si, Al und B oder ein Gemisch (einschließlich ein Doppelnitrid) eines Nitrids von Zr oder Ti mit einem der vorstehend genannten Nitride
- eine Doppelverbindung, wie z.B.  $\text{SiO}_x\text{C}_y$ ,  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ,  $\text{SiAl}_x\text{N}_y$  oder  $\text{SiAl}_x\text{O}_y\text{N}_z$ .

**[0014]** Die Antireflexionsschicht kann eine einzelne Schicht sein oder sie kann zwei oder mehr Schichten mit verschiedenen Zusammensetzungen umfassen. Ein Oxid von Zink, vorzugsweise ein Zinkoxid, das mindestens eines von Sn, Cr, Si, B, Mg, In, Ga und vorzugsweise Al und/oder Ti enthält, ist besonders bevorzugt, da die Verwendung dieser Materialien die stabile Bildung einer angrenzenden Infrarot-reflektierenden Schicht mit einer hohen Kristallinität erleichtern kann.

**[0015]** Gemäß Anspruch 2 kann die vorteilhafte Kombination von Eigenschaften, die mit der Antireflexionsschicht gemäß der vorliegenden Erfindung erhältlich ist, in einem Beschichtungsstapel verwendet werden, der zwei oder mehr als zwei beabstandete Infrarot-reflektierende Schichten aufweist.

**[0016]** Mehrere beabstandete Infrarot-reflektierende Schichten können verwendet werden, um die Verglasungsscheibe mit einer Selektivität auszustatten, die größer als 1,5 oder 1,7 ist.

**[0017]** Besonders vorteilhafte Eigenschaften können erhalten werden, wenn das zusätzliche Material X

- im Wesentlichen aus Ti
- aus Ti mit einem oder mehreren zusätzlichen Materialien aus der festgelegten Gruppe von Materialien, wie z.B. Ti und Al
- im Wesentlichen aus Al
- aus Al mit einem oder mehreren zusätzlichen Materialien aus der festgelegten Gruppe von Materialien

besteht.

**[0018]** Die Kombination von Eigenschaften, die durch die vorliegende Erfindung bereitgestellt werden kann, weist bezüglich wärmebehandelbarer und wärmebehandelter Verglasungsscheiben besondere Vorteile auf. Dennoch kann die Erfindung auch bezüglich Verglasungen verwendet werden, die nicht wärmebehandelt werden. Der Ausdruck "wärmebehandelbare Verglasungsscheibe", der hier verwendet wird, bedeutet, dass die Verglasungsscheibe, die den Beschichtungsstapel trägt, angepasst ist, um damit einen Biege- und/oder thermischen Tempervorgang und/oder einen thermischen Härtungsvorgang und/oder ein Wärmebehandlungsverfahren durchzuführen, ohne dass die Trübung der so behandelten Verglasungsscheibe 0,5 übersteigt, und vorzugsweise, ohne dass die Trübung 0,3 übersteigt. Der Ausdruck "im Wesentlichen trübungsfreie, wärmebehandelte Verglasungsscheibe", der hier verwendet wird, steht für eine Verglasungsscheibe, die einen Beschichtungsstapel trägt und die nach der Abscheidung des Beschichtungsstapels gebogen und/oder thermisch getempert und/oder thermisch gehärtet worden ist und/oder einer weiteren Wärmebehandlung unterworfen worden ist, und die eine Trübung aufweist, die 0,5 nicht übersteigt und vorzugsweise 0,3 nicht übersteigt. Solche Wärmebehandlungsverfahren können ein Erhitzen oder ein Aussetzen der Verglasung, die den Beschichtungsstapel trägt, auf eine bzw. einer Temperatur von mehr als etwa 560°C, beispielsweise zwischen 560°C und 700°C an der Luft umfassen. Weitere derartige Wärmebehandlungsverfahren können ein Sintern eines Keramik- oder Emailmaterials, ein Vakuumversiegeln einer Doppelverglasungseinheit und eine Kalzinierung einer nass aufgetragenen Beschichtung mit niedriger Reflexion oder einer nass aufgetragenen Antiblendbeschichtung sein. Das Wärmebehandlungsverfahren kann insbesondere dann, wenn es sich um ein Biegen und/oder ein thermisches Tempern und/oder einen thermischen Härtungsvorgang handelt, bei einer Temperatur von mindestens 600°C für mindestens 10 min, 12 min oder 15 min, bei 620°C für mindestens 10 min, 12 min oder 15 min oder bei mindestens 640°C für mindestens 10 min, 12 min oder 15 min durchgeführt werden.

**[0019]** Die Bereitstellung der Dicke der Mischoxidschicht gemäß der vorliegenden Erfindung, so dass sie eine Dicke von mindestens 50 Å aufweist, kann eine ausreichende Menge bereitstellen, so dass ein lohnender oder merklicher Effekt auftritt. Die geometrische Dicke der Mischoxidschicht gemäß der vorliegenden Erfindung kann mindestens 80 Å, 100 Å, 120 Å, 140 Å oder 160 Å betragen.

**[0020]** Eine Oxidschicht, bei der es sich um ein Gemisch aus Zn und mindestens einem der festgelegten zusätzlichen Materialien handelt, kann verwendet werden, um einer Antireflexionsschicht, mehr als einer Antireflexionsschicht oder vorzugsweise allen Antireflexionsschichten in dem Beschichtungsstapel vorteilhafte Eigenschaften zu verleihen. Die Verwendung aller Antireflexionsschichten des Beschichtungsstapels kann die Verfahrenssteuerung und die Bestellung und Lagerung der erforderlichen Targets vereinfachen. Wenn mehr

als eine der Antireflexionsschichten eine Oxidschicht umfasst, bei der es sich um ein Gemisch aus Zn und mindestens einem der festgelegten zusätzlichen Materialien handelt, können solche Oxidschichten die gleiche oder im Wesentlichen die gleiche Zusammensetzung aufweisen.

**[0021]** Eine besonders vorteilhafte Kombination der vorstehend diskutierten Eigenschaften kann erhalten werden, wenn das Atomverhältnis X/Zn im Bereich von etwa 0,12 bis 1, vorzugsweise von etwa 0,15 bis 0,6 und mehr bevorzugt von etwa 0,2 bis 0,5 liegt.

**[0022]** Die Oxidschicht gemäß der vorliegenden Erfindung kann zur Verwendung mit einer oder mehreren der Antireflexionsschichten mit einer Schicht, die ein Nitrid von Aluminium oder ein Nitrid von Silizium oder ein Gemisch davon umfasst, verträglich sein und vorteilhaft in einer oder mehreren dieser Schichten kombiniert sein. Dies kann eine besonders gute Wärmestabilität bereitstellen, und zwar insbesondere dann, wenn die Kombination in der Antireflexionsbasisschicht und/oder der äußeren Antireflexionsschicht verwendet wird.

**[0023]** Der Filterstapel kann eine oder mehrere Sperrschicht(en) umfassen, die unter und/oder über der Infrarot-reflektierenden Schicht liegt bzw. liegen, was bekannt ist. Es können Sperrschichten z.B. aus einem oder mehreren der folgenden Materialien verwendet werden: Ti, Zn, Ta, Cr, "Edelstahl", Zr, Ni, NiCr, ZnTi, NiTi und ZnAl. Solche Sperrschichten können z.B. als metallische Schichten oder als Suboxide (d.h. teilweise oxidierte Schichten) abgeschieden werden. Alternativ können auch nitridierte Sperrschichten verwendet werden.

**[0024]** Eine oder mehrere solcher) Sperrschicht(en) kann bzw. können die gleichen Materialien wie die Mischoxidschicht, insbesondere wie die angrenzende Mischoxidschicht, umfassen. Dies kann die Handhabung von Targets und die Steuerung der Abscheidungsbedingungen erleichtern und im letztgenannten Fall eine gute Haftung zwischen den Schichten und folglich eine gute mechanische Dauerbeständigkeit des Beschichtungsstapels bereitstellen.

**[0025]** Eine Wärmebehandlung kann eine Zunahme der TL der Verglasungsscheibe hervorrufen. Eine solche Zunahme der TL kann dahingehend vorteilhaft sein, dass sichergestellt werden kann, dass die TL ausreichend hoch ist, so dass die Verglasungsscheibe in einer Fahrzeug-Windschutzscheibe verwendet werden kann. Die TL kann bezogen auf den Absolutwert während der Wärmebehandlung z.B. um mehr als etwa 2,5 %, mehr als etwa 3 %, mehr als etwa 5 %, mehr als etwa 8 % oder mehr als etwa 10 % zunehmen.

**[0026]** Gemäß eines weiteren Aspekts stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Verglasungsscheibe gemäß Anspruch 15 bereit. Ein solches Verfahren kann zur Herstellung z.B. von wärmebehandelten Architektur- bzw. Gebäudeverglasungsscheiben, Fahrzeugverglasungen und insbesondere Windschutzscheiben verwendet werden.

**[0027]** Nachstehend werden Beispiele der vorliegenden Erfindung unter Bezugnahme auf die [Fig. 1](#) beschrieben, bei der es sich um einen Querschnitt durch eine Verglasungsscheibe vor einem Biege- und Tempervorgang handelt (für eine einfache Darstellung sind die relativen Dicken der Verglasungsscheibe und der Beschichtungsschichten nicht maßstabsgetreu gezeigt).

#### Beispiel 1

**[0028]** Die [Fig. 1](#) zeigt eine wärmebehandelbare Beschichtungsschicht mit einer doppelten Ag-Schicht, die auf einem Glassubstrat durch Magnetronspattern abgeschieden worden ist und im Wesentlichen die folgende sequentielle Struktur aufweist:

	Bezugszeichen	geometrische Dicke	Atomverhältnisse
Glassubstrat	10	2 mm	
Basisdielektrikum, umfassend: ZnTiO <sub>x</sub>	11 12	280 Å	Ti/Zn = 0,25
darunter liegende ZnTiO <sub>y</sub> -Sperrschicht	14	15 Å	Ti/Zn = 2,5
Ag	15	100 Å	
darüber liegende Ti-Sperrschicht	16	20 Å	
mittleres Dielektrikum, umfassend: ZnTiO <sub>x</sub>	17	680 Å	Ti/Zn = 0,25
darunter liegende ZnTiO <sub>y</sub> -Sperrschicht	18	10 Å	Ti/Zn = 2,5
Ag	19	100 Å	
darüber liegende Ti-Sperrschicht	20	20 Å	
äußeres Dielektrikum, umfassend: ZnTiO <sub>x</sub>	21 22	240 Å	Ti/Zn = 0,25

wobei ZnTiO<sub>x</sub> ein Mischoxid ist, das Zn und Ti enthält und das in diesem Beispiel durch Reaktivsputtern eines Targets, bei dem es sich um eine Legierung oder ein Gemisch aus Zn und Ti handelt, in Gegenwart von Sauerstoff abgeschieden wird. Die ZnTiO<sub>y</sub>-Sperrschichten werden entsprechend durch Sputtern eines Targets, bei dem es sich um eine Legierung oder ein Gemisch aus Zn und Ti handelt, in einer Argon-reichen, Sauerstoff-enthaltenden Atmosphäre abgeschieden, um eine Sperrschicht abzuschneiden, die nicht vollständig oxidiert ist.

**[0029]** Alternativ kann eine Mischoxidschicht durch Sputtern eines Targets, bei dem es sich um ein Gemisch aus Zinkoxid und einem Oxid eines Materials X handelt, insbesondere in Argongas oder einer Argon-reichen, Sauerstoff-enthaltenden Atmosphäre gebildet werden.

**[0030]** Der Oxidationszustand in jeder der dielektrischen Basis-, mittleren und äußeren ZnTiO<sub>x</sub>-Schichten muss nicht zwangsläufig gleich sein. Entsprechend muss der Oxidationszustand in jeder der ZnTiO<sub>y</sub>-Sperrschichten nicht gleich sein. Gleichermaßen muss das Ti/Zn-Verhältnis nicht für alle Schichten gleich sein. Beispielsweise können die Sperrschichten ein anderes Ti/Zn-Verhältnis aufweisen wie die dielektrischen Antireflexionsschichten und die dielektrischen Antireflexionsschichten können verschiedene Ti/Zn-Verhältnisse aufweisen.

**[0031]** Jede darüber liegende Sperrschicht schützt die jeweilige darunter liegende Silberschicht vor einer Oxidation während der Sputterabscheidung der jeweiligen darüber liegenden ZnTiO<sub>x</sub>-Oxidschicht. Während eine weitere Oxidation dieser Sperrschichten während der Abscheidung ihrer darüber liegenden Oxidschichten stattfinden kann, verbleibt ein Teil dieser Sperrschichten vorzugsweise in der Form eines Oxids, das nicht vollständig oxidiert ist, um eine Sperrschicht für die anschließende Wärmebehandlung der Verglasungsscheibe bereitzustellen.

**[0032]** Diese spezielle Verglasungsscheibe soll in eine laminierte Fahrzeugwindschutzscheibe einbezogen werden und weist die folgenden Eigenschaften auf:

Eigenschaft	vor der Wärmebehandlung <sup>vgl. die nachstehende Anmerkung 1</sup>	nach der Wärmebehandlung <sup>vgl. die nachstehende Anmerkung 2</sup>
TL (Beleuchtungsmittel A)	64 %	77 %
TE (System Moon 2)	39 %	40 %
Trübung	0,1	0,28
a*	-12 (beschichtete Seite)	-3 (extern)
b*	+4 (beschichtete Seite)	-8 (extern)
RE (System Moon 2)	33 % (beschichtete Seite)	34 % (extern)

**[0033]** Anmerkung 1: Gemessen für eine monolithische Verglasungsscheibe mit einer Beschichtung vor der Wärmebehandlung.

**[0034]** Anmerkung 2: Gemessen nach der Wärmebehandlung bei 650°C für 10 min und anschließendem Biegen und Tempern, und Laminieren mit einer 2 mm-Klarglasscheibe und 0,76 mm klarem PVB.

**[0035]** Die Wärmebehandlung verursacht vorzugsweise eine im Wesentlichen vollständige Oxidation aller Sperrschichten, so dass die Struktur des Beschichtungsstapels nach der Wärmebehandlung wie folgt ist:

	Bezugszeichen	geometrische Dicke	Atomverhältnisse
Glassubstrat	10	2 mm	
Basisdielektrikum, umfassend: ZnTiO <sub>x</sub>	11 12	280 Å	Ti/Zn = 0,25
ZnTiO <sub>x</sub> (oxidierte darunter liegende Sperrschicht)	14	22 Å bis 28 Å	Ti/Zn = 2,5
Ag	15	100 Å	
TiO <sub>x</sub>	16	30 Å bis 40 Å	
mittleres Dielektrikum, umfassend: ZnTiO <sub>x</sub>	17	680 Å	Ti/Zn = 0,25
ZnTiO <sub>x</sub> (oxidierte darunter liegende Sperrschicht)	18	15 Å bis 20 Å	Ti/Zn = 2,5
Ag	19	100 Å	
TiO <sub>x</sub> (oxidierte darüber liegende Sperrschicht)	20	30 Å bis 40 Å	
äußeres Dielektrikum, umfassend: ZnTiO <sub>x</sub>	21 22	240 Å	Ti/Zn = 0,25

**[0036]** Die darüber liegenden TiO<sub>x</sub> Schichten können teilweise oder vollständig zu TiO<sub>2</sub> oxidiert sein, und zwar abhängig von den Bedingungen der Wärmebehandlung, der die Verglasungsscheibe unterworfen wird.

#### Beispiel 2

**[0037]** Das Beispiel 2 ist dem Beispiel 1 ähnlich, jedoch wird ZnAlO<sub>x</sub> in den Antireflexionsschichten verwendet. Der Beschichtungsstapel und die Eigenschaften des Beispiels sind nachstehend angegeben.

	Bezugszeichen	geometrische Dicke	Atomverhältnisse
Glassubstrat	10	2 mm	
Basisdielektrikum, umfassend: ZnAlO <sub>x</sub>	11 12	315 Å	Al/Zn = 0,4
darunter liegende Ti-Sperrschicht	14	10 Å	
Ag	15	100 Å	
darüber liegende Ti-Sperrschicht	16	20 Å	
mittleres Dielektrikum, umfassend: ZnAlO <sub>x</sub>	17	760 Å	Al/Zn = 0,4
darunter liegende Ti-Sperrschicht	18	8 Å	
Ag	19	100 Å	
darüber liegende Ti-Sperrschicht	20	20 Å	
äußeres Dielektrikum, umfassend: ZnAlO <sub>x</sub>	21 22	270 Å	Al/Zn = 0,4

wobei ZnAlO<sub>x</sub> ein Mischoxid ist, das Zn und Al enthält und das in diesem Beispiel durch Reaktivsputtern eines Targets, bei dem es sich um eine Legierung oder ein Gemisch aus Zn und Al handelt, in Gegenwart von Sauerstoff abgeschieden wird. Die Ti-Sperrschichten werden durch Sputtern eines Titantargets in einer im Wesentlichen inerten, Sauerstoff-freien Atmosphäre abgeschieden.

**[0038]** Mindestens ein Teil der darüber liegenden Sperrschichten **16, 20** wird während der Abscheidung der jeweils darüber liegenden Oxidschichten oxidiert. Dennoch verbleibt ein Teil dieser Sperrschichten vorzugsweise in metallischer Form oder zumindest in der Form eines Oxids, das nicht vollständig oxidiert ist, um eine Sperrschicht für eine anschließende Wärmebehandlung der Verglasungsscheibe bereitzustellen.

**[0039]** Diese spezielle Verglasungsscheibe soll in eine laminierte Fahrzeugwindschutzscheibe einbezogen

werden und weist die folgenden Eigenschaften auf:

Eigenschaft	vor der Wärmebehandlung <sup>vgl. die nachstehende Anmerkung 1</sup>	nach der Wärmebehandlung <sup>vgl. die nachstehende Anmerkung 2</sup>
TL (Beleuchtungsmittel A)	61 %	76 %
TE (System Moon 2)	36 %	43 %
Trübung	0,1	0,29
a*	-17 (beschichtete Seite)	-4 (extern)
b*	+6 (beschichtete Seite)	-9 (extern)
RE (System Moon 2)	30 % (beschichtete Seite)	32 % (extern)

**[0040]** Anmerkung 1: Gemessen für eine monolithische Verglasungsscheibe mit einer Beschichtung vor der Wärmebehandlung.

**[0041]** Anmerkung 2: Gemessen nach der Wärmebehandlung bei 625°C für 14 min und anschließendem Biegen und Tempern, und Laminieren mit einer 2 mm-Klarglasscheibe und 0,76 mm klarem PVB.

**[0042]** Die Wärmebehandlung verursacht vorzugsweise eine im Wesentlichen vollständige Oxidation aller Sperrschichten, so dass die Struktur des Beschichtungsstapels nach der Wärmebehandlung wie folgt ist:

#### Beschichtungsstapel nach der Wärmebehandlung

	Bezugszeichen	geometrische Dicke	Atomverhältnisse
Glassubstrat	10	2 mm	
Basisdielektrikum, umfassend: ZnAlO <sub>x</sub>	11		
	12	315 Å	Al/Zn = 0,4
darunter liegende TiO <sub>x</sub> -Sperrschicht	14	15 Å bis 20 Å	
Ag	15	100 Å	
TiO <sub>x</sub> (oxidierte darüber liegende Sperrschicht)	16	30 Å bis 40 Å	
mittleres Dielektrikum, umfassend: ZnAlO <sub>x</sub>	17	760 Å	Al/Zn = 0,4
TiO <sub>x</sub> (oxidierte darunter liegende Sperrschicht)	18	12 Å bis 15 Å	
Ag	19	100 Å	
TiO <sub>x</sub> (oxidierte darüber liegende Sperrschicht)	20	30 Å bis 40 Å	
äußeres Dielektrikum, umfassend: ZnAlO <sub>x</sub>	21		
	22	270 Å	Al/Zn = 0,4

**[0043]** In einer alternativen Ausführungsform kann die dielektrische Basisschicht von Beispiel 2 eine erste Schicht aus ZnAlO<sub>x</sub> mit einem Atomverhältnis von Al/Zn zwischen 0,12 und 1 und eine darüber liegende Schicht aus ZnAlO<sub>x</sub> mit einem Atomverhältnis von Al/Zn sein, das kleiner ist als dasjenige der ersten Schicht, wie z.B. 0,1.

**[0044]** Gegebenenfalls können zusätzliche Schichten über, unter oder zwischen der Filmstapelanordnung angeordnet sein, ohne von der Erfindung abzuweichen.

**[0045]** Zusätzlich zu den vorteilhaften optischen Eigenschaften, die erhalten werden können, stellt jedes der Beispiele eine Beschichtungsschicht bereit, die z.B. in einer elektrisch geheizten Kraftfahrzeug-Windschutzscheibe durch das Hinzufügen geeignet angeordneter elektrischer Verbindungselemente elektrisch geheizt werden kann, um eine Antibeschlag- und/oder Enteisungsfunktion bereitzustellen.

**[0046]** Die Farbkoordinaten der Beispiele sind insbesondere für Kraftfahrzeug-Windschutzscheiben geeignet, da sie in der Reflexion ein neutrales oder geringfügig blaues Aussehen aufweisen, wenn die Windschutzscheibe in einem Winkel in der Kraftfahrzeugkarosserie montiert ist. Für andere Anwendungen, wie z.B. Architektur Anwendungen, kann die Reflexionsfarbe in an sich bekannter Weise durch Einstellen der Dicken der dielektrischen Schichten und/oder der Silberschicht(en) eingestellt werden.



**[0047]** Die TL der Verglasungsscheibe kann so eingestellt werden, dass sie zur gewünschten Anwendung passt. Beispielsweise kann dann,

- wenn die Verglasungsscheibe als Windschutzscheibe für den europäischen Markt verwendet werden soll, die TL so ausgewählt werden, dass sie größer als 75 % ist (gemäß den europäischen Vorschriften)
- wenn die Verglasungsscheibe als Windschutzscheibe für den US-Markt verwendet werden soll, die TL so ausgewählt werden, dass sie größer als 70 % ist (gemäß den US-Vorschriften)
- wenn die Verglasungsscheibe als Fahrzeug-Frontseitenscheibe verwendet werden soll, die TL so ausgewählt werden, dass sie größer als 70 % ist (gemäß den europäischen Vorschriften)
- wenn die Verglasungsscheibe als Fahrzeug-Heckseitenscheibe oder als Heckscheibe für ein Fahrzeug verwendet werden soll, die TL so ausgewählt werden, dass sie zwischen etwa 30 % und 70 % liegt

**[0048]** Eine solche Einstellung der TL kann z.B. erreicht werden durch

- Anpassen der Dicken der Schichten des Beschichtungsstapels, insbesondere der Dicken der dielektrischen Schichten und/oder der Infrarot-reflektierenden Schicht(en)
- Kombinieren des Beschichtungsstapels mit einem gefärbten Glassubstrat
- Kombinieren des Beschichtungsstapels mit einem gefärbten PVB oder einer anderen Laminierschicht

#### Glossar

**[0049]** Falls sich aus dem Zusammenhang nichts anderes ergibt, haben die nachstehend angegebenen Begriffe in dieser Beschreibung die folgenden Bedeutungen:

a*		Farbkoordinate, die bei senkrechtem Einfall auf der CIELab-Skala gemessen worden ist
Ag	Silber	
Al	Aluminium	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminiumoxid	
AlN	Aluminiumnitrid	
b*		Farbkoordinate, die bei senkrechtem Einfall auf der CIELab-Skala gemessen worden ist
Bi	Bismut	
Cr	Chrom	
Trübung		Der Prozentsatz des durchgelassenen Lichts, das beim Durchgang durch den Prüfkörper von dem einfallenden Strahl durch Vorwärtsstreuung abgelenkt bzw. gestreut wird, der gemäß ASTM D 1003-61 gemessen wird (1988 erneut zugelassen)
Infrarot-reflektierendes Material		Ein Material, das ein Reflexionsvermögen aufweist, das höher ist als das Reflexionsvermögen von Natronkalkglas in dem Wellenlängenband zwischen 780 nm und 50 µm
Nb	Niob	
NiCr		eine Legierung oder ein Gemisch, die bzw. das Nickel und Chrom umfasst
NiTi		eine Legierung oder ein Gemisch, die bzw. das Nickel und Titan umfasst
RE	energetische Reflexion	Der Sonnenlichtstrom (leuchtend und nicht-leuchtend), der von einem Substrat als Prozentsatz des einfallenden Sonnenlichtstroms reflektiert wird
Selektivität		Das Verhältnis der Lichtdurchlässigkeit zu dem Sonnenlichtfaktor, d.h. TL/TE
SiO <sub>2</sub>	Siliziumoxid	
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Siliziumnitrid	
SnO <sub>2</sub>	Zinnoxid	
Ta	Tantal	
TE	energetische Durchlässigkeit	Der Sonnenlichtstrom (leuchtend und nicht-leuchtend), der durch ein Substrat als Prozentsatz des einfallenden Sonnenlichtstroms durchgelassen wird
Ti	Titan	
TL	Lichtdurchlässigkeit	Der Lichtstrom, der durch ein Substrat als Prozentsatz des einfallenden Lichtstroms durchgelassen wird
Zn	Zink	
ZnAl		eine Legierung oder ein Gemisch, die bzw. das Zink und Aluminium umfasst
ZnAlO <sub>x</sub>		ein Mischoxid, das Zink und Aluminium umfasst
ZnAlO <sub>y</sub>		ein partiell oxidiertes Gemisch, das Zink und Aluminium umfasst
ZnO	Zinkoxid	
ZnTi		eine Legierung oder ein Gemisch, die bzw. das Zink und Titan umfasst
ZnTiO <sub>x</sub>		ein Mischoxid, das Zink und Titan umfasst
ZnTiO <sub>y</sub>		ein partiell oxidiertes Gemisch, das Zink und Titan umfasst
Zr	Zirkonium	

### Patentansprüche

1. Verglasungsscheibe, welche einen Beschichtungsstapel trägt, umfassend in der Reihenfolge mindestens:

ein Glassubstrat,

eine Antireflexionsbasisschicht,

eine Infrarot-reflektierende Schicht und

eine äußere Antireflexionsschicht,

**dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens eine der Antireflexionsschichten mindestens eine Mischoxidschicht umfasst, welche ein Oxid umfasst, welches ein Gemisch aus Zn und mindestens einem zusätzlichen Material X darstellt, in welchem das Atomverhältnis X/Zn größer oder gleich 0,12 ist und in welchem X eines oder mehrere der Materialien, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend die Elemente der Gruppen 2a, 3a, 5a, 4b, 5b, 6b des Periodensystems, darstellt.

2. Verglasungsscheibe gemäß Anspruch 1, umfassend in der Reihenfolge mindestens:

ein Glassubstrat,

eine Antireflexionsbasisschicht,  
 eine Infrarot-reflektierende Schicht,  
 eine mittlere Antireflexionsschicht,  
 eine Infrarot-reflektierende Schicht und  
 eine äußere Antireflexionsschicht,

dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Antireflexionsschichten mindestens eine Mischoxidschicht umfasst, welche ein Oxid umfasst, welches ein Gemisch aus Zn und mindestens einem zusätzlichen Material X darstellt, in welchem das Atomverhältnis X/Zn größer oder gleich 0,12 ist und in welchem X eines oder mehrere der Materialien, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend die Elemente der Gruppen 2a, 3a, 5a, 4b, 5b, 6b des Periodensystems, darstellt.

3. Verglasungsscheibe gemäß Anspruch 1 oder Anspruch 2, in welcher X eines oder mehrere der Materialien, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Ti und Al, darstellt.

4. Verglasungsscheibe gemäß einem vorhergehenden Anspruch, in welcher die Verglasungsscheibe eine wärmebehandelbare oder im Wesentlichen trübungsfreie wärmebehandelte Verglasungsscheibe ist.

5. Verglasungsscheibe gemäß einem vorhergehenden Anspruch, in welcher die mindestens eine Mischoxidschicht eine geometrische Dicke von größer oder gleich 50 Å aufweist.

6. Verglasungsscheibe gemäß einem vorhergehenden Anspruch, in welcher jede der Antireflexionsbasisschicht und der äußeren Antireflexionsschicht mindestens eine Mischoxidschicht umfasst, welche ein Oxid umfasst, welches ein Gemisch aus Zn und mindestens einem zusätzlichen Material X ist, in welchem das Atomverhältnis X/Zn größer oder gleich 0,12 ist und in welchem X eines oder mehrere der Materialien, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend die Elemente der Gruppen 2a, 3a, 5a, 4b, 5b, 6b des Periodensystems, darstellt.

7. Verglasungsscheibe gemäß einem der Ansprüche 2 bis 6, in welcher die mittlere Antireflexionsschicht mindestens eine Mischoxidschicht umfasst, welche ein Oxid umfasst, welches ein Gemisch aus Zn und mindestens einem zusätzlichen Material X ist, in welchem das Atomverhältnis X/Zn größer oder gleich 0,12 ist und in welchem X eines oder mehrere der Materialien, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend die Elemente der Gruppen 2a, 3a, 5a, 4b, 5b, 6b des Periodensystems, darstellt.

8. Verglasungsscheibe gemäß einem vorhergehenden Anspruch, in welcher das Atomverhältnis X/Zn der Mischoxidschicht innerhalb des Bereiches 0,12–1 liegt.

9. Verglasungsscheibe gemäß einem vorhergehenden Anspruch, in welcher das Atomverhältnis X/Zn der Mischoxidschicht innerhalb des Bereiches 0,15–0,6 liegt.

10. Verglasungsscheibe gemäß einem vorhergehenden Anspruch, in welcher das Atomverhältnis X/Zn der Mischoxidschicht innerhalb des Bereiches 0,2–0,5 liegt.

11. Verglasungsscheibe gemäß einem vorhergehenden Anspruch, in welcher die Antireflexionsbasisschicht eine Schicht angrenzend an das Substrat, umfassend ein Nitrid von Aluminium oder ein Nitrid von Silicium oder ein Gemisch davon, und eine darüberliegende Schicht, umfassend die Mischoxidschicht, umfasst.

12. Verglasungsscheibe gemäß einem vorhergehenden Anspruch, in welcher die äußere Antireflexions-schicht das Mischoxid und eine darüberliegende Schicht, umfassend ein Nitrid von Aluminium oder ein Nitrid von Silicium oder ein Gemisch davon, umfasst.

13. Verglasungsscheibe gemäß einem vorhergehenden Anspruch, in welcher die Verglasungsscheibe eine wärmebehandelbare oder im Wesentlichen trübungsfreie wärmebehandelte Verglasungsscheibe ist und in welcher die Wärmebehandlung der wärmebehandelbaren Verglasungsscheibe unter Bildung der im Wesentlichen trübungsfreien wärmebehandelten Verglasungsscheibe eine Zunahme des TL-Wertes der Verglasungsscheibe von mindestens 2,5 %, verglichen mit der Verglasungsscheibe vor der Wärmebehandlung, hervorruft.

14. Verglasungsscheibe gemäß einem vorhergehenden Anspruch, in welcher das Atomverhältnis X/Zn we-

niger als oder gleich 5 ist.

15. Verfahren zur Herstellung einer Verglasungsscheibe, welche eine Trübung von weniger als etwa 0,5 aufweist, umfassend den Schritt des Aussetzens einer Verglasungsscheibe gemäß einem vorhergehenden Anspruch einem Wärmebehandlungsverfahren bei mindestens 570°C.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Fig 1

