

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 160758 B

(21) Patentansøgning nr.: 4314/83

(51) Int.Cl.⁵ C 03 C 17/36

(22) Indleveringsdag: 21 sep 1983

C 23 C 14/34

(41) Alm. tilgængelig: 22 mar 1984

(44) Fremlagt: 15 apr 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 21 sep 1982 GB 8226833 03 aug 1983 GB 8320881

(71) Ansøger: *PILKINGTON BROTHERS P.L.C.; Prescott Road; St. Helens; Merseyside WA10 3TT, GB

(72) Opfinder: Frederick Harry *Hart; GB

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Lehmann & Ree

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af en belægning med lav emissionsevne på et transparent substrat

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

4314-83

En belægning med lav emissionsevne på et transparent substrat af glas- eller plastmaterialer fremstilles ved katodeforstøvning af et anti-reflekterende metaloxidlag over et sølvlag under tilstedeværelse af oxygen eller en oxiderende gas. En lille mængde af et yderligere metal, der er et andet metal end sølv, katodeforstøves på sølvet før det overliggende anti-reflekterende metaloxidlag påføres.

Fremgangsmåden danner et nyt belægningsbærende produkt med lav emissionsevne omfattende et glas- eller plastsubstrat med en belægning, der har en lav emissionsevne og som omfatter en sølvlag, en lille mængde yderligere metal, som er dispergeret ikke-ensartet i sølvlaget og som eventuelt strækker sig over sølvlaget, samt en overliggende anti-reflekterende metaloxidbelægning.

DK 160758 B

- Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af en belægning med lav emissionsevne på et transparent substrat af glas- eller plastmateriale ved katodeforstøvning omfattende trinnene, at man eventuelt katodeforstøver et eller flere indre anti-reflekterende lag på substratet, at der katodeforstøves et lag af sølv med en tykkelse på fra 5 til 30nm på substratet eller på det eller de eventuelle indre anti-reflekterende lag, og at man over sølvet ved katodeforstøvning påfører et eller flere ydre anti-reflekterende metaloxidlager.
- 10 Sølvbelægninger med lav emissionsevne er kendte og er blevet beskrevet for eksempel i UK patentskrift nr. 1.307.642. I dette patentskrift beskrives elektrisk ledende glasgenstande, der har et glassubstrat og en elektroledende belægning, og der specificeres anvendelse af mellem-
- 15 10^{-6} mm tykke for således at tilvejebringe en specifik elektrisk modstand, der ikke er mere end $3\Omega/\text{kvadrat}$, og som er anbragt mellem et par ikke-absorberende dielektriske materialeg, der er tilvejebragt som anti-reflektionslag, der hvert er $7-55 \times 10^{-6}$ mm tykke for således at forøge lystransmissionen gennem det belægningsbærende glas. Ifølge
- 20 dette patentskrift er det foreslået at anvende op til 10% chrom, nikkel, aluminium eller titanium eller op til 50% kobber i sølvlaget. Anvendelse af kobber anføres at tilvejebringe en grå transmissionsfarve, hvilket ifølge patentskriftet ikke er let at opnå med en film, der i alt væsentligt er sammensat af sølv. Det anføres, at aflejringen af
- 25 sølv eller metaloxid kan udføres ved katodeforstøvning. For at danne et sølvlag, der indeholder et yderligere metal, vil der enten blive fordampet en sølvlegering eller metalelementerne fordampes samtidig under vakuum.
- 30 I US patentskrift nr. 4.166.876 er der beskrevet en belægning, der har et metallag som for eksempel sølv, guld, kobber, platin eller tin anbragt mellem to lag titaniumoxid på et plastsubstrat. I dette patentskrift angives det, at hvis det nedre titaniumoxidlager stammer fra en organisk titanforbindelse og indeholder organiske bestandele, så vil
- 35 bindingen til resinsubstratet blive forbedret mærkbart med en forbedring i den laminerede konstruktions gennemsigtighed. Ifølge beskrivelsen kan sølvlaget indeholde 1-30% kobber, hvilket reducerer belægningens tendens til at nedbrydes og gradvis miste sin lysreflekterende egenskab ved langvarig lyspåvirkning. Det kobberindeholdende sølvlag

kan være aflejret ved en vakuumaflejring af en sølv-kobber legering.

I Europæisk patentskrift nr. 0 035 906 beskrives en belægning bestående af et sølvlag, der er anbragt mellem to lag metaloxid. Metaloxidlagene kan være aflejret ved katodeforstøvning, ionplettering, vakuumaflejring eller fra opløsninger. I dette patentskrift angives, at et tyndt lag materiale, der valgt fra gruppen bestående af titanium, zirconium, silicium, indium, carbon, cobolt og nikkel, skal aflejres mellem sølvet og det overliggende metaloxidlag for således at forbedre belægningens langtidsholdbarhed. I patentbeskrivelsen angives at materialet skal aflejres under betingelser, således at det såvidt muligt ikke omdannes til en oxid; og hvor et overliggende metallag er aflejret ved katodeforstøvning, udføres katodeforstøvningen ved anvendelse af en oxidkilde i en argonatmosfære, for derved så vidt muligt at forhindre en oxidering af materialet.

Sølvbelægninger af den ovenfor beskrevne slags, det vil sige bestående af sølvlag, der er anbragt mellem anti-reflekterende metaloxidlag, har ikke alene en stor ledningsevne men udviser også en lav emissionsevne, det vil sige, de reflekterer en stor del infrarød stråling, som falder ind på dem, medens de tillader kortbølget infrarød stråling og synlig stråling at passere gennem. Anvendelse af sådanne belægninger på vinduesglas (eller plast anvendt i stedet for glas) medfører en reduktion i varmetab gennem vinduerne og med forøgede energiomkostninger bliver det stadigt mere ønskeligt at reducere opvarmningomkostningerne. Når der er gjort forsøg på at fremstille en belægning bestående af et metaloxidlag ovenpå et sølvlag ved en reaktiv katodeforstøvningsproces under tilstedeværelse af oxygen, har det uheldigvis vist sig, at sølvlagets lave emissionsevneegenskaber blev tabt, og produktets lystransmission var væsentligt mindre end forventet.

Denne vanskelighed kan, ifølge den foreliggende opfindelse, overvindes ved at katodeforstøve en lille andel af et metal, der ikke er sølv, før metaloxidlaget, således at det yderligere metal hovedsagelig ligger over eller i den øverste del af sølvlaget.

Ifølge den foreliggende opfindelse er der tilvejebragt en fremgangsmåde af den i indledningen angivne art til fremstilling af en belægning med lav emissionsevne på et transparent substrat af glas- eller plast-

5 materiale ved katodeforstøvning, hvilken fremgangsmåde er kendetegnet ved, at man på sølvet ved katodeforstøvning først aflejrer et eller flere andre metaller, der ikke er sølv, i en mængde, som svarer til et lag med en tykkelse på fra 0,5 til 10nm, og at man derefter udfører aflejringen af det eller de nævnte ydre anti-reflekterende metaloxidlag ved reaktiv katodeforstøvning af et metal under tilstedeværelse af oxygen eller en oxiderende gas, hvorved metallet bliver oxideret til at danne det eller de nævnte ydre anti-reflekterende metaloxidlag.

10 Anvendelse af et yderligere metal ifølge den foreliggende opfindelse gør det muligt at katodeforstøve et eller flere anti-reflekterende metaloxidlag reaktivt over et sølvlag under betingelser som, uden det yderligere metal, ville medføre væsentlige tab af produktets egenskaber til lav emissionsevne og høj lystransmission. Fremgangsmåden ifølge
15 den foreliggende opfindelse muliggør, på en effektiv og billig måde, fremstillingen af belægninger med en emissionsevne på 0,2 eller mindre og en lystransmission på 70% eller mere. Substratet er almindeligvis vinduesglas, og de foretrukne produkter har en emissionsevne på 0,1 eller mindre samt en lystransmission på mindst 75% og fortrinsvis
20 mindst 80%.

Det har vist sig, at katodeforstøvningen af en lille mængde af et eller flere andre metaller efter sølvet i alt væsentligt forhindrer den kritiske forøgelse af emissionsevnen og reduktionen af lystransmissionen, som ellers ville optræde ved en efterfølgende aflejring af et
25 anti-reflekterende metaloxidlag ved en reaktiv katodeforstøvning. Når tilstrækkeligt yderligere metal er blevet aflejret, for at forhindre forøgelsen af emissionsevnen og medfølgende væsentlige tab af lystransmissionen, vil aflejring af yderligere metal desuden medføre en reduktion af belægningens lystransmission. Det er almindeligvis ønskeligt at bibeholde belægningens lystransmission så stor som mulig, og det foretrækkes derfor at anvende yderligere metal eller metaller, som netop er nødvendigt for at opretholde belægningens emissionsevne ved en værdi, der er $\leq 0,2$, medens der opnås en belægning med den maksimalt
30 mulige lystransmission. Det antages, at den præcise mængde yderligere metal, der kræves for at give den ønskede optimale kombination af emissionsevne og lystransmission vil varierer med aflejrbetingelserne, men at det er tilstrækkeligt at tilvejebringe et metallag fra 0,5-10nm tykkelse og fortrinsvis 1-5nm tykkelse, idet det antages, at der ikke

foregår nogen indbyrdes diffusion mellem det yderligere metal og det underliggende sølvlag eller det overliggende oxidlag. I hvert specielle tilfælde kan den optimale mængde yderligere metal, der skal anvendes, blive bestemt ved enkle forsøg, ved at følge angivelserne i denne beskrivelse.

Det yderligere metal må selvfølgelig være et metal, der er egnet til katodisk forstøvning. Det skal have et smeltepunkt over 50°C , være stabil i luft og være elektrisk ledende. De foretrukne metaller er almindeligvis overgangsmetaller og metaller fra grupperne 3a til 5a i den periodiske tabel (således som de er fremstillet på side B-3 i Handbook of Chemistry and Physics, 50th edition, udgivet af The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio) selv om andre metaller, som er stabile i luft, og som smelter over 50°C , og som er elektrisk ledende, kan anvendes, hvis det ønskes.

Specielt gode resultater er blevet opnået ved, som yderligere metal, at anvende metaller, som i sig selv kan oxideres til at danne metaloxider, fortrinsvis farveløse oxider (det vil sige metaloxider, som ikke absorberer lys i den synlige del af spektret), under den reaktive katodeforstøvning af det overliggende anti-reflekterende metaloxidlag, for eksempel aluminium, titanium og zirconium. Når der anvendes metaller, som bliver oxiderede til farveløse metaloxider vil en forøgelse af mængden af anvendt metal have en mindre effekt på produktets lys-transmission, end ved anvendelse af farvede metaller for eksempel kobber og guld, som ikke så let bliver oxideret. Et metals tendens til at danne en oxid afhænger af den frie energi ved dannelsen af metaloxidet. Bortset fra de overraskende gode resultater, der er opnået med kobber, som ikke oxideres let, er de bedst resultater blevet opnået ved anvendelse af metaller, hvis oxider har en standard fri energi ved dannelsen, som er mere negativ end $-100.000\text{cal/gram mol oxygen ved }0^{\circ}\text{C}$ (for værdier af standardfri energi for oxiddannelse se f.eks. fig. 3.3 i "Thermochemistry for Steelmaking", Volume 1, 1960 af John F. Elliott and Molly Gleiser, udgivet af Addison-Wesley Publishing Company Inc). Selv med metaller, som for eksempel titanium, der bliver oxideret til farveløse metaloxider, er det imidlertid almindeligvis foretrukket at anvende en metalmængde, som er tilstrækkelig til at tilvejebringe et metallag, der er mindre end 5nm tyk (idet det antages, at der ikke foregår oxidation og ingen indbyrdes diffusion mellem metallet og

sølvlaget og det overliggende anti-reflekterende metaloxidlag) for således at maksimere produktets lystransmission.

5 Andre eksempler på foretrukne metaller omfatter bismuth, indium, bly, mangan, jern, chrom, nikkel, cobolt, molybden, wolfram, platin, guld, vanadium og tantal samt legeringer af disse metaller for eksempel rustfrit stål (Fe/Cr/Ni) og messing (Cu/Zn).

10 Der er aflejret tilstrækkeligt sølv til at tilvejebringe et lag fra 5-30nm tykkelse. Almindeligvis gælder, at et tykkere sølvlag vil give lavere emissionsevne, men også lavere total lystransmission. Tykkelser større end 20nm er almindeligvis kun nødvendige for elektrisk ledende anvendelser, og for belægninger med lav emissionsevne anvendes almindeligvis et sølvlag, der er mindre end 20nm tykt fortrinsvis fra 8-15nm
15 tykt.

Det anti-reflekterende metaloxidlag over sølvlaget er fortrinsvis af et metaloxid med lav absorption af synligt lys, og kan for eksempel være tinoxid, titaniumoxid, zinkoxid, indiumoxid (valgfrit behandlet
20 med tinoxid) bismuthoxid eller zirconiumoxid. Tinoxid, titaniumoxid og indiumoxid (valgfrit behandlet med tinoxid) bismuthoxid og zirconiumoxid er fortrukket, da de, udover de anti-reflekterende egenskaber de tilvejebringer, også har en god holdbarhed og vil forsyne sølvlaget med nogen beskyttelse mod mekanisk skade. Tykkelsen af de anvendte
25 anti-reflekterende lag vil afhænge af det specielle anvendte metaloxid og farven at det ønskede produkt, men vil sædvanligvis i størrelsesordenen 10-80nm fortrinsvis 20-60nm. Hvis det ønskes, kan der istedet for at anvende et enkelt metaloxidlag, anvendes en række af to eller flere lag af forskellige metaloxider med tilsvarende totaltykkelse,
30 det vil sige sædvanligvis 10-80nm og specielt 20-60nm.

Hvis det ønskes, kan et anti-reflektionslag katodeforstøves på glasset før sølvlaget, for således at forøge produktets lystransmission. Når et anti-reflekterende lag er aflejret under sølvlaget kan det hensigtsmæssigt være et metaloxidlag for eksempel et hvilket som helst af de
35 ovenfor beskrevne metaloxider til brug som anti-reflekterende lag over sølvlaget. Dette underlag kan ikke alene tjene som et anti-reflekterende lag men også som et grunderlag for således at forbedre sølvlagets adhæsion til glasset. Det vil sædvanligvis have en tykkelse i størrel-

sesordenen 10-80nm navnlig 20-60nm, selv om den anvendte tykkelse i praktiske tilfælde vil afhænge af det valgte metaloxid og farve samt andre ønskede egenskaber ved produktet. Hvis det ønskes, kan der under sølvlaget anvendes en række af to eller flere anti-reflekterende lag med en tilsvarende totaltykkelse, det vil sædvanligvis sige 10-60nm og specielt 20-60nm.

Ifølge en foretrukken udførelsesform består opfindelsen i en fremgangsmåde til fremstilling af en belægning med lav emissionsevne på et transparent glassubstrat ved katodeforstøvning omfattende trinnene,

- (a) hvor et anti-reflekterende lag af SnO_2 med en tykkelse på 30 til 50nm aflejres på glassubstratet ved reaktiv katodeforstøvning af tin under tilstedeværelse af oxygen eller en oxiderende gas,
- (b) hvor et sølvlag med en tykkelse på 8-12nm katodeforstøves på det anti-reflekterende lag,
- (c) hvor kobber i en mængde svarende til et kobberlag med en tykkelse på 1-5nm katodeforstøves på sølvlaget, og
- (d) hvor der på den således dannede belægning, aflejres et anti-reflekterende lag af SnO_2 med en tykkelse på 30-50nm ved reaktiv katodeforstøvning af tin under tilstedeværelse af oxygen eller en oxiderende gas.

Den måde, hvorpå det yderligere metal, der er aflejret efter sølvlaget, medvirker til at forhindre nedbrydning af belægningens egenskaber er ikke klarlagt; en mulighed er, at det har en effekt ved at forhindre oxidation af sølvet ved en reaktiv katodeforstøvning af et overliggende anti-reflekterende metaloxidlag; alternativt kan det være, at sølvet, under oxideringstilstanden, der er anvendt til aflejring af metaloxidlaget, vil have en tendens til at agglomere, således at sølvlaget bliver diskontinueret, og at tilstedeværelsen af yderligere metal ved sølvlagets overflade forhindrer denne tendens. Imidlertid er det tilsyneladende ikke nødvendigt at foretage nogen tilsvarende trin til at forhindre oxygens angreb på sølvet i eventuelt underliggende anti-reflekterende metaloxidlag.

For store gennemgangsmængder kan fremgangsmåder til katodeforstøvning fremmes magnetisk og fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse er specielt anvendelig i fremgangsmåder, hvori metallet og metaloxidlagene aflejres ved magnetisk forstærket katodeforstøvning. Ved en

sådan magnetisk fremmet katodeforstøvning er betingelserne almindeligvis strengere og vil med større sandsynlighed medføre nedbrydning af sølvlaget end det er tilfældet i ikke-fremmede katodeforstøvningsprocesser.

5

En gennemgang af belægningerne, der er fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, ved hjælp af Auger elektronspektroskopi har vist, at det yderligere metal snarere end at være aflejret oven på sølvlaget som et separat lag, kan være dispergeret gennem sølvlaget, selv om det er koncentreret i den øverste del af sølvlaget, og kan strække sig over dets øvre flade. I visse tilfælde kan det være forbundet med yderligere oxygen, det vil sige, det, i det mindste delvis, kan være tilvejebragt, som et metaloxid.

10

I den foreliggende sammenhæng gælder de for lystransmission anførte værdier for lystransmission fra en C.I.E. C-belysningskilde. Værdierne for de anførte emissionsevneegenskaber er disse, som er opnået ved anvendelse af formlen,

15

20

$$\text{Emissionsevne, } E = \frac{\int_0^\infty e_\lambda B(\lambda, T) d\lambda}{\int_0^\infty B(\lambda, T) d\lambda}$$

hvor e_λ = spektral emittans
 og $B(\lambda, T)$ = spektral energifordeling for et sort legeme ved 300°K.

25

Opfindelsen bliver herefter illustreret af følgende eksempler:

30

Eksempel 1

En 4mm tyk rude af flydeglas blev ved vaskning og tørring forberedt for belægning og blev anbragt på et række-DC-plant-magnetron-katodeforstøvningsapparat.

35

Tinoxid (SnO_2) blev reaktivt katodeforstøvet på glasfladen fra en tin-katode under tilstedeværelse af en oxygenatmosfære ved $2,5 \times 10^{-3}$ torr for således at give et tinoxidlag med en tykkelse på 40nm. Et sølvlag med en tykkelse på 10nm blev derefter fra en sølvkatode, katodeforstø-

vet på tinoxidet under tilstedeværelse af en argonatmosfære ved 3×10^{-3} torr. Et yderligere lag tinoxid med en tykkelse på 40nm blev, fra en tinkatode, reaktivt katodeforstøvet på sølvlaget under tilstedeværelse af en oxygenatmosfære ved $2,5 \times 10^{-3}$ torr. Produktet viste sig at have en lystransmission på 55% og en emissionsevne på 0,9.

Den ovenfor beskrevne fremgangsmåde blev gentaget med undtagelse af, at der, i overensstemmelse med opfindelsen, umiddelbart efter katodeforstøvningen af sølvlaget, fra en kobberkatode, blev katodeforstøvet kobber på sølvet under tilstedeværelse af argon ved 3×10^{-3} torr i en mængde, som svarer til et kobberlag med en tykkelse på 1,6nm. Derefter blev det andet tinoxidlag, fra en tinkatode, reaktivt katodeforstøvet umiddelbart efter kobberet under tilstedeværelse af en oxygenatmosfære ved $2,5 \times 10^{-3}$ torr i samme tidsrum og under samme betingelser som i det ovenfor beskrevne eksperiment. I dette tilfælde viste produktets lystransmission sig at være 79%. Det belægningsbærende produkts emissionsevne viste sig at være 0.06. Således er kobberets effekt, ved tilvejebringelse af et produkt med lav emissionsevne og med en stor lystransmission, tydelig.

Produktet, hvori kobberet var inkorporeret, blev analyseret ved Auger elektronspektroskopi, og resultatet er vist i fig. 1. Ved en Auger analyse rettes en elektronstråle (den primære stråle) mod overfladen, der skal analyseres, og elementerne, som er tilstede i overfladen, bliver kendetegnede og kvantificerede ved at gennemgå energispektret for sekundære elektroner, der er emitteret fra overfladen. Overfladen atomlag fjernes derefter ved argonionætsning for at blotlægge underoverfladens atomer, som derefter karakteriseres og kvantificeres, som beskrevet ovenfor. Ætsning- og analysetrinene gentages for at opbygge en profil af overfladelagens sammensætning til den ønskede dybde (i dette tilfælde belægningens tykkelse). Katodeforstøvnings- eller ionætsningstiden, som er angivet langs den i fig. 1 viste x-akse, er et tilnærmelsesvis mål for dybden fra belægningens overflade, men da forskellige materialer fjernes ved forskellige hastigheder, er den ikke liniært afhængigt med belægningens dybde. Koncentrationen af det fjernede materiale i atom% er angivet på y-aksen.

Det ses, at belægningens sammensætning ved belægningens overflade (det vil sige når fjernelse ved ætsning begynder) i alt væsentligt svarer

til SnO_2 . Spektret viser i midterområdet en betragtelig spidsværdi, som repræsenterer sølvlaget med en meget lavere spidsværdi (indenfor sølvet's spidsværdi) som repræsenterer kobberet, der er dispergeret i sølvlaget. Det bemærkes også, at den maksimale kobberkoncentration på
5 tilnærmelsesvis 20 atom% optræder efter et tidsforløb på 80sek og befinder sig indenfor den øvre halvdel af sølvlaget. Desuden ligger en mindre andel kobber tilsyneladende over sølvlaget, det vil sige kobberet er detekteret efter et tidsrum på 55sek, medens sølvet ikke er detekteret, før der er forløbet et tidsrum på 65sek. Det antages, at
10 tilstedeværelsen af en lille mængde kobber over sølvlaget er ønskeligt og medfører forbedrede egenskaber. Efter ca 95sek er materialet, som fjernes, overvejende SnO_2 . Efter ca 150 sek detekteres noget silicium, der antagelig stammer fra glasoverfladen.

15 Det bemærkes, at der er et signifikant overlap mellem de forskellige materialer, der er anvendt i processen. Det antages, at dette skyldes diffusion af ioner i belægningen, men da prøven blev forberedt på et række-katodeforstøvningsapparat med nærliggende katoder, som virkede samtidig, kan der have optrådt nogen overlapning ved aflejringen.

20

Eksempel 2

Fremgangsmåden, der er beskrevet ovenfor, inklusiv aflejringen af kobber, blev gentaget ved anvendelse af det samme katodeforstøvningstidsrum og -betingelser som ovenfor, men den aflejrede kobbermængde blev
25 varieret. Når kobber blev katodeforstøvet i en mængde, som svarede til et kobberlag med en tykkelse på 3,2nm, havde slutproduktet en lystransmission på 75% og en emissionsevne på 0,16.

30 Når kobberet blev katodeforstøvet i en mængde svarende til et kobberlag med en tykkelse på en 1,0nm, viste produktet sig at have en lystransmission på 79% og en emissionsevne på 0,12.

Eksempel 3

35

En 4mm tyk rude af flydeglas blev ved vaskning og tørring forberedt for belægning og blev anbragt på et række-DC-plant-magnetron-katodeforstøvningsapparat.

Tinoxid blev reaktivt katodeforstøvet på glasfladen fra en tinkatode under tilstedeværelse af en oxygenatmosfære ved $2,5 \times 10^{-3}$ torr, for at give et tinoxidlag med en tykkelse på 30nm. Zinkoxid blev derefter reaktivt katodeforstøvet på tinoxidet under tilstedeværelse af en oxygenatmosfære ved $2,5 \times 10^{-3}$ torr, for at give et tinoxidlag med en tykkelse på 15nm. Et sølvlag med en tykkelse på 10nm blev derefter fra en sølvkatode, katodeforstøvet på zinkoxidet under tilstedeværelse af en argonatmosfære ved 3×10^{-3} torr, og kobber blev katodeforstøvet på sølvet fra en kobberkatode under tilstedeværelse af argon ved $2,5 \times 10^{-3}$ torr og i en mængde svarende til et kobberlag med en tykkelse på 3,2nm. Endeligt blev lag af zinkoxid og tinoxid henholdsvis med en tykkelse på 15nm og 30nm fra metalkatoder reaktivt katodeforstøvet, i denne rækkefølge, over kobberet under tilstedeværelse af oxygenatmosfære ved $2,5 \times 10^{-3}$ torr. Det resulterende belægningsbærende produkt viste sig at have en emissionsevne på 0,08 og en lystransmission på 80%.

Eksempel 4

En 4mm tyk rude af flydeglas blev ved vaskning og tørring forberedt for belægning og blev anbragt på et række-DC-plant-magnetron katodeforstøvningsapparat.

Tin og indium blev fra en katode omfattende 90vægt% indium og 10vægt% tin reaktivt katodeforstøvet på glaspladen under tilstedeværelse af en oxygenatmosfære ved $2,5 \times 10^{-3}$ torr for at give et tinbehandlet indiumoxidlag med en tykkelse på 30nm. Et sølvlag med en tykkelse på 10nm blev derefter, fra en sølvkatode, katodeforstøvet på tinoxidet under tilstedeværelse af en argonatmosfære ved 3×10^{-3} torr, og kobber blev, fra en kobberkatode, katodeforstøvet på sølvet under tilstedeværelse af argon ved $3,0 \times 10^{-3}$ torr og i en mængde svarende til et kobberlag med en tykkelse på 3,2nm. Endeligt blev et andet anti-reflekterende lag af tinbehandlet indiumoxid med en tykkelse på 30nm, svarende til det første lag, reaktivt katodeforstøvet over kobberet. Det resulterende belægningsbærende produkt viste sig at have en emissionsevne på 0,1 og en lystransmission på 74%.

Eksempel 5

En 4mm tyk rude af flydeglas blev ved vaskning og tørring forberedt for belægning og blev anbragt på et række-DC-plant-magnetron-katode-forstøvningsapparat.

- 5 Tinoxid blev, fra en tinkatode, reaktivt katodeforstøvet på glasfladen under tilstedeværelse af en oxygenatmosfære ved $2,5 \times 10^{-3}$ torr, for at give et tinoxidlag med en tykkelse på 40nm. Derefter blev titaniumoxid reaktivt katodeforstøvet på tinoxidet under tilstedeværelsen af oxygenatmosfære ved $2,5 \times 10^{-3}$ torr, for at give et titaniumoxidlag med en tykkelse på 10nm. Et sølvlag med en tykkelse på 10nm blev der-
- 10 efter, fra en sølvkatode, katodeforstøvet på titaniumoxidet under tilstedeværelse af en argonatmosfære ved 3×10^{-3} torr, og kobber blev katodeforstøvet på sølvet fra en kobberkatode under tilstedeværelse af argon ved 3×10^{-3} torr og i en mængde svarende til et kobberlag med
- 15 en tykkelse på 3,2nm. Endeligt blev et lag af titaniumoxid og tinoxid med en tykkelse på henholdsvis 10nm og 40nm, fra metalkatoder, reaktivt katodeforstøvet i denne rækkefølge over kobberet under tilstedeværelse af oxygenatmosfærer ved $2,5 \times 10^{-3}$ torr. Det resulterende belægningsbærende produkt viste sig at have en emissionsevne på 0,15 og
- 20 en lystransmission på 80%.

Eksempel 6

- En 4mm tyk rude af flydeglas blev ved vaskning og tørring forberedt for belægning og blev anbragt på et række-DC-plant-magnetron-katode-forstøvningsapparat.

- Titaniumoxid blev, fra en titaniumkatode, reaktivt katodeforstøvet på glasfladen under tilstedeværelse af en oxygenatmosfære ved $2,5 \times 10^{-3}$ torr for at give et titaniumoxidlag med en tykkelse på 15nm. Derefter blev tinoxid reaktivt katodeforstøvet på titaniumoxidet under tilstedeværelse af en oxygenatmosfære ved $2,5 \times 10^{-3}$ torr for at give et tinoxidlag med en tykkelse på 40nm. Et sølvlag med en tykkelse på 10nm blev derefter, fra en sølvkatode, katodeforstøvet på tinoxidet under
- 30 tilstedeværelse af argonatmosfære ved 3×10^{-3} torr, og tin blev, fra en tinkatode, katodeforstøvet på sølvet under tilstedeværelse af argon ved 3×10^{-3} torr og i en mængde svarende til et tinlag med en tykkelse på 3,5nm. Endelig blev lag af tinoxid og titaniumoxid med en tykkelse på henholdsvis 40nm og 15nm, fra metalkatoder, reaktivt katode-
- 35

forstøvet i denne rækkefølge over tinnet under tilstedeværelse af oxygenatmosfærer ved $2,5 \times 10^{-3}$ torr. Det resulterende belægningsbærende produkt viste sig at have en emissionsevne på 0,16 og en lystransmission 76%.

5

Eksempel 7-22

10

En 4mm tyk rude af flydeglas blev ved vaskning og tørring forberedt for belægning og blev anbragt på et række-DC-plant-magnetron-katodeforstøvningsapparat.

15

Tinoxid blev, fra en tinkatode, reaktivt katodeforstøvet på glasfladen under tilstedeværelse af en atmosfære med 20% argon og 80% oxygen ved et tryk på 6×10^{-3} torr, for at give et tinoxidlag med en tykkelse på 40nm. Et sølvlag med en tykkelse på 10nm blev derefter, fra en sølvkatode, katodeforstøvet på tinoxidet under tilstedeværelse af en argonatmosfære ved 6×10^{-3} torr, og rustfrit stål i en mængde svarende til et lag med en tykkelse på 3,5nm blev, fra en katode af rustfrit stål 316 (en legering af chrom, nikkel og jern), katodeforstøvet på sølvet i en argonatmosfære ved 6×10^{-3} torr. Endeligt blev et lag af tinoxid, fra en tinkatode, reaktivt katodeforstøvet på glasfladen under tilstedeværelse af en atmosfære med 20% argon og 80% oxygen ved et tryk på 6×10^{-3} torr, for at give et tinoxidlag med en tykkelse på 40nm. Det resulterende belægningsbærende produkt viste sig at have en emissionsevne på 0,15 og en lystransmission på 80%.

25

Fremgangsmåden blev gentaget ved anvendelse af samme betingelser med forskellige metalkatoder i stedet for katoden af rustfrit stål.

30

I hvert tilfælde viste det sig, at anvendelse af det yderligere metal medførte, at produktet bibeholdt sin lave emissionsevne og store lystransmission. Resultaterne er således som angivet i efterfølgende tabel.

35

Eks.	Første anti-reflekte- rende metaloxid	Tykkel- se af sølvlag	Yder- ligere metal	kø- relse- af yder- ligere metal	Anti-reflekte- rende metaloxid	Emi- sions- evne	Lystrans- mission
7	SnO ₂	10 nm	Fe/Cr/Ni	3,5 nm	SnO ₂	0,15	80%
8	SnO ₂	10 nm	Ti	3,5 nm	SnO ₂	0,15	82%
9	SnO ₂	10 nm	messing*	3,5 nm	SnO ₂	0,15	81%
10	SnO ₂	10 nm	Al	3,5 nm	SnO ₂	0,11	82%
11	SnO ₂	10 nm	Cu	3,5 nm	SnO ₂	0,08	81%
12	SnO ₂	15 nm	Ti	3,0 nm	SnO ₂	0,10	84%
13	SnO ₂	10 nm	Ti	4,9 nm	SnO ₂	0,17	80%
14	SnO ₂	10 nm	Ti	6,2 nm	SnO ₂	0,21	75%
15	SnO ₂	10 nm	Ti	8,6 nm	SnO ₂	0,24	62%
16	SnO ₂	8 nm	messing*	2,1 nm	SnO ₂	0,13	83%
17	SnO ₂	10 nm	In/SnO	1,7 nm	SnO ₂	0,44	67%
18	SnO ₂	10 nm	Ni	3,8 nm	SnO ₂	0,17	79%
19	SnO ₂	10 nm	Zr	2,7 nm	SnO ₂	0,13	84%
20	SnO ₂	10 nm	Mo	3,0 nm	SnO ₂	0,17	71%
21	SnO ₂	12 nm	Pb	6,4 nm	SnO ₂	0,14	78%
22	SnO ₂	10 nm	Au	7,9 nm	SnO ₂	0,19	76%
Sammen							
Tignings							
eksemp.	SnO ₂	10 nm	-	-	SnO ₂	0,88	61%

* 65% kobber, 35% zink.

ö 90% indium, 10% tin

Fig. 2 og 3 viser Auger spektre opnået ved analyse af produkter fra henholdsvis eksempel 8 og 10. De blev opnået på en måde, som svarer til det spektrum, der er vist i fig. 1 men ved anvendelse af langsomme ætsninger til at fjerne belægningerne.

5

Idet der først refereres til fig. 2 ses det, at sammensætning ved belægningens overflade stort set svarer til SnO_2 . Spektret viser i midterområdet en væsentlig sølvspidsværdi med en meget lavere spidsværdi, der repræsenterer titanium til venstre for sølvets spidsværdi. Imidlertid bemærkes det, at titanium og sølv begge er detekteret efter samme ætsnings- eller katodeforstøvningstid på 200sek, hvilket, selv om titaniumskurven stiger hurtigere end sølvkurven, tyder på en blanding bestående af sølv, titanium og tin, som fra begyndelsen er mere rig på titanium end sølv, men som efter en ætsningstid på lidt over 250 sek bliver mere rig på sølv end titanium. Titaniumet er således dispergeres ikke-ensartet i sølvet med den maksimale titaniumskoncentration i sølvet i sølvlagets øvre del. Det bemærkes også, at oxygenkoncentrationen aldrig falder under ca 30%, hvilket tyder på at titaniumet er tilstede som titaniumoxid (sandsynligvis titaniumdioxid). Efter ca. 320sek er næsten alt titaniumet blevet fjernet og belægningens sammensætning er overvejende tinoxid selv om der forbliver en væsentlig andel sølv (ca 20 atom%) Efterhånden som ætsningen fortsætte falder sølvkoncentrationen til 0 ved ca 380sek; den resterende del af belægningen svarer stort set til SnO_2 indtil elementer fra glasoverflanden detekteres efter en ætsningstid på tilnærmelsesvis 500sek.

Fig. 3 svarer til fig. 2, men i dette tilfælde er der detekteret yderligere metal (aluminium) ved en ætsningstid på 120sek før sølvmetallet. Sølv detekteres først efter en ætsningstid på 150sek umiddelbart før spidsværdien for aluminiumkoncentrationen er nået. Både sølv og aluminium er detekteret op til ætsningstid på 270sek, selv om belægningen efter ca 230sek overvejende består af tinoxid. Oxygenkoncentrationen viser en lille spidsværdi svarende til spidsværdien for aluminiumskoncentrationen og falder til et minimum på ca 15% i sølvlagets midterområdet; dette tyder på, at aluminium er tilstede, i det mindste delvis, som aluminiumoxid.

Auger spektret, der er opnået ved analysen af produktet fra eksempel 7, svarede til de ovenfor beskrevne, idet det viste en oxygenspidsvær-

di svarende til spidsværdien for koncentrationen af yderligere metal. Dette indikerer at, der var foregået en væsentlig oxidering af det rustfrie stål (spidsværdien for jernkoncentrationen blev observeret ved en ætsningstid på 170sek; ved spidsværdien for jernkoncentrationen blev belægningens koncentration bestemt som 15 atom% jern, 7 atom% tin, 3 atom% sølv, 2 atom% nikkel og 73 atom% nikkel).

Eksemplerne 12 til 15 viser effekten af at forøge mængden af titanium anvendt som det yderligere metal. Det bemærkes, at når mængden af anvendt titanium er større end den mængde, som svarer til et titaniumslag med en tykkelse på 5nm, vil produktets lystransmission falde under 80%. På tilsvarende måde har andre anvendte metaller almindeligvis givet de bedste resultater, når de blev anvendt i mængder svarende til metallag med en tykkelse, som er mindre end 5nm. Bly og guld var undtagelser og viste sig mest effektive, når de blev anvendt i mængder svarende til et metallag med en tykkelse på ca 6-8nm.

I den foreliggende beskrivelse og krav er mængden af det anvendte yderligere metal angivet udtrykt ved ækvivalent lagtykkelse, det vil sige tykkelsen af det yderligere lag, som ville være dannet ved kato-deforstøvning af samme mængde yderligere metal, idet det antages, at det yderligere metal ikke var oxideret, og der ikke optrådte nogen indbyrdes diffusion mellem det yderligere metal og det nærliggende sølv samt de anti-reflekterende metaloxidlag.

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til fremstilling af en belægning med lav emissions-
evne på et transparent substrat af glas- eller plastmateriale ved ka-
todeforstøvning omfattende trinnene, at man eventuelt katodeforstøver
5 et eller flere indre anti-reflekterende lag på substratet, at der ka-
todeforstøves et lag af sølv med en tykkelse på fra 5 til 30nm på sub-
stratet eller på det eller de eventuelle indre anti-reflekterende lag,
og at man over sølvet ved katodeforstøvning påfører et eller flere
10 ydre anti-reflekterende metaloxidlag, k e n d e t e g n e t ved, at
man på sølvet ved katodeforstøvning først aflejrer et eller flere andre
metaller, der ikke er sølv, i en mængde, som svarer til et lag med en
tykkelse på fra 0,5 til 10nm, og at man derefter udfører aflejringen
af det eller de nævnte ydre anti-reflekterende metaloxidlag ved reaktiv
15 katodeforstøvning af et metal under tilstedeværelse af oxygen eller en
oxiderende gas, hvorved metallet bliver oxideret til at danne det el-
ler de nævnte ydre anti-reflekterende metaloxidlag.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det el-
20 ler de yderligere metaller er et metal, som danner et farveløst me-
taloxid ved den efterfølgende reaktive katodeforstøvning for aflejring
af det eller de anti-reflekterende metaloxidlag.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det
25 yderligere metal er aluminium eller kobber.
4. Fremgangsmåde ifølge krav 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at det
yderligere metal katodeforstøves på sølvet i en total mængde, der sva-
rer til et lag med en tykkelse på fra 0,5 til 10nm, fortrinsvis på fra
30 1 til 5nm.
5. Fremgangsmåde ifølge krav 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at det
katodeforstøvede sølvlag har en tykkelse på 8-15nm.
- 35 6. Fremgangsmåde ifølge krav 1-5, k e n d e t e g n e t ved, at det
eller de anti-reflekterende metaloxidlag er lag af tinoxid, titanium-
oxid, indiumoxid (valgfrit behandlet med tinoxid), bismuthoxid eller
zirconiumoxid.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 1-6, k e n d e t e g n e t ved, at den totale tykkelse af det eller de anti-reflekterende metaloxidlag, der ligger over sølvlaget, er fra 20-60nm.

5 8. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at et eller flere eventuelle indre anti-reflekterende metaloxidlag, der katodeforstøves på substratet før katodeforstøvningen af sølvlaget, er lag af tinoxid, titaniumoxid, indiumoxid (valgfrit behandlet med tinoxid), bismuthoxid eller zirconiumoxid.

10

9. Fremgangsmåde ifølge krav 1-8, k e n d e t e g n e t ved, at den totale tykkelse af det eller de anti-reflekterende metallag, der er katodeforstøvet før sølvlaget, er fra 20-60nm.

15 10. Fremgangsmåde ifølge krav 1 til fremstilling af en belægning med lav emissionsevne på et transparent glassubstrat ved katodeforstøvning, k e n d e t e g n e t ved, at den omfatter trinnene,

- 20 (a) at et anti-reflekterende lag af SnO_2 med en tykkelse på 30 til 50nm aflejres på glassubstratet ved reaktiv katodeforstøvning af tin under tilstedeværelse af oxygen eller en oxiderende gas,
- (b) at et sølvlag med en tykkelse på 8-12nm katodeforstøves på det anti-reflekterende lag,
- 25 (c) at kobber i en mængde svarende til et kobberlag med en tykkelse på 1-5nm katodeforstøves på sølvlaget, og
- (d) at der på den således dannede belægning aflejres et anti-reflekterende lag af SnO_2 med en tykkelse på 30-50nm ved reaktiv katodeforstøvning af tin under tilstedeværelse af oxygen eller en oxiderende gas.

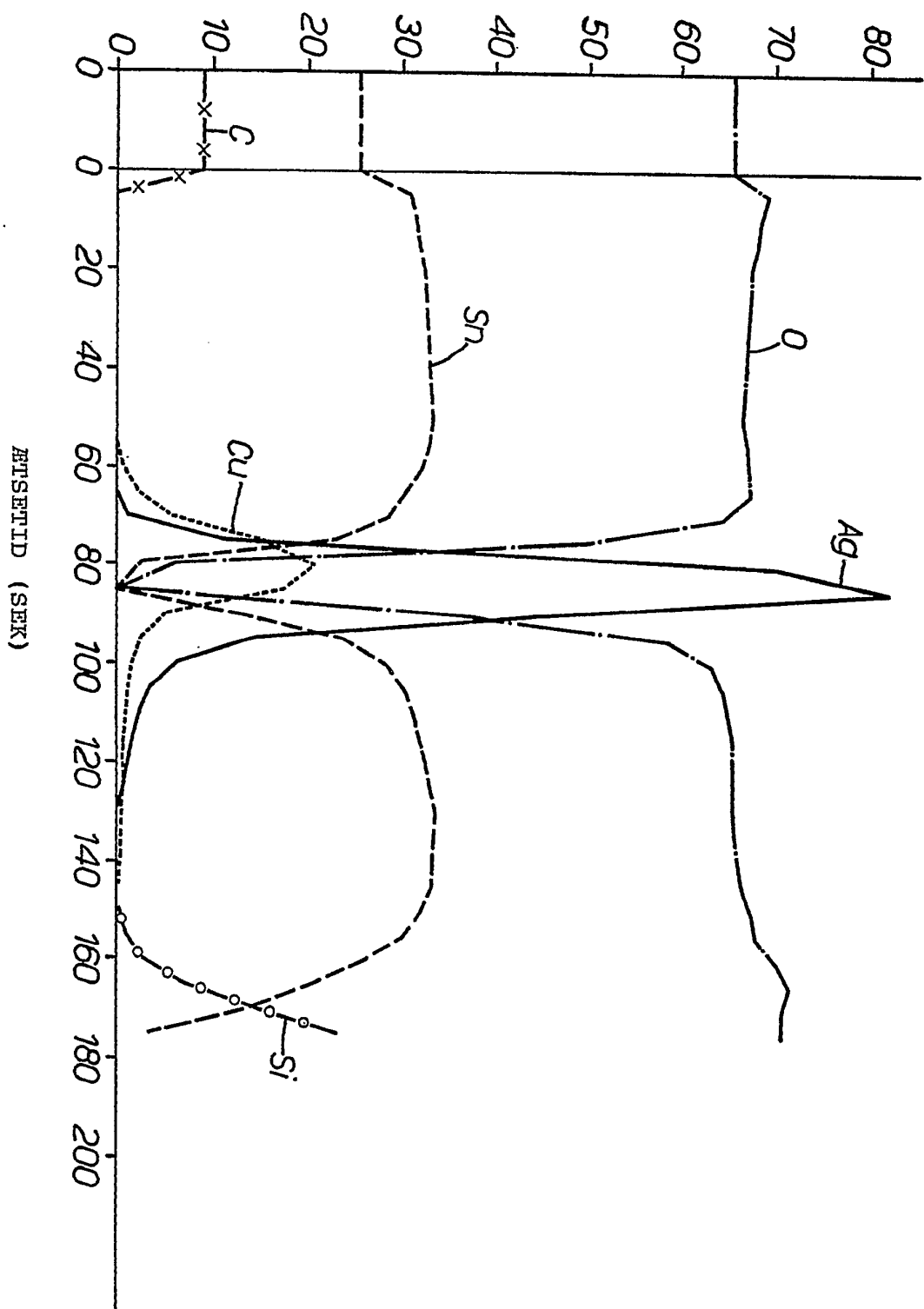
30

11. Fremgangsmåde ifølge krav 1-10, k e n d e t e g n e t ved, at katodeforstøvningsprocesserne gennemføres under indvirkning af et magnetfelt.

35

KONCENTRATION (ATOM%)

Fig. 1.



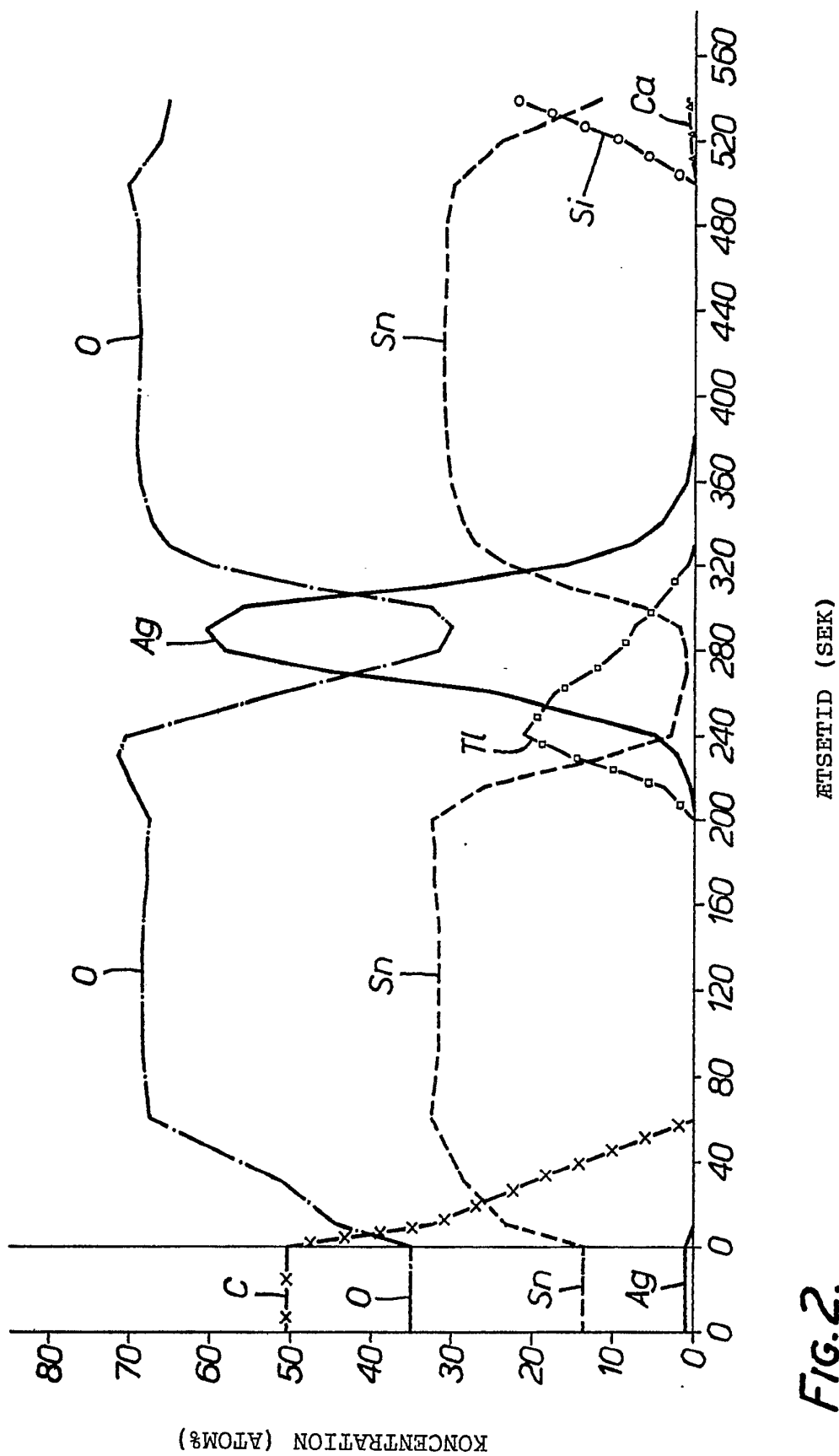


FIG. 2.

