FI000109598B

(12) **PATENTTIJULKAISU**
PATENTSKRIFT

(10) **FI 109598 B**

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats **13.09.2002**

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7
C03C 17/34

(21) Patenttihakemus - Patentansökning **942113**

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag **06.05.1994**

(24) Alkupäivä - Löpdag **06.05.1994**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig **05.12.1994**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

04.06.1993 US 072792 P

SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(73) Haltija - Innehavare

1 •**PPG Industries Ohio, Inc.**, 3800 West 143rd Street, Cleveland, OH 44111, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •**Neuman,George Andrew**, 1316 Sheffield Street, Pittsburgh, PA 15233, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 •**Stewart-Davis,Royann Lynn**, 217 Sycamore Ridge Drive, Springdale, PA 15144, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab
Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Neutraaleja, alhaisen emissiviteetin omaavia päällystettyjä lasituotteita ja menetelmä niiden valmistamiseksi
Neutrala, belagda glasprodukter med låg emissivitet och metod för framställning av dessa

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US A 4187336 (B32B 15/00), WO A 93/12892 (B05D 5/06)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee pinnoitettua tuotetta ja menetelmää sen valmistamiseksi, joissa läpinäkyvän alustan taitekertoimen ja metallioksidipinnoitteen taitekertoimen välisen eron aiheuttamaa kimaltelevuutta vähennetään kahden välikerroksen avulla, joista ensimmäisellä, joka on lähinnä alustaa, taitekerroin on korkeampi kuin alustan taitekerroin, mutta alempi kuin toisen taitekerroin ja toisen taitekerroin on korkeampi kuin ensimmäisen taitekerroin, mutta alempi kuin metallioksidipinnoitteen taitekerroin. Näiden kahden välikerroksen paksuudet neutraalin ulkonäön optimoimiseksi määräävät metallioksidipinnoitteen paksuus ja taitekerroin.

Uppfinningen avser en belagd artikel och ett förfarande för framställning av densamma, varvid färgskimret som förorsakas av skillnaden mellan brytningsindexet hos ett transparent substrat och brytningsindexet hos en metalloxidbeläggning reduceras medelst två mellanliggande skikt, av vilka det första närmast substratet liggande har ett brytningsindex som är högre än substratets brytningsindex men lägre än brytningsindexet hos det andra skiktet, och det andra skiktet har ett brytningsindex högre än det första skiktet men lägre än brytningsindexet hos metalloxidbeläggningen. Tjocklekarna hos de två mellanliggande skikten för optimicering av ett neutralt utseende bestäms av tjockleken på och brytningsindexet hos metalloxidbeläggningen.

Neutraaleja, alhaisen emissiviteetin omaavia pinnoitettuja tuotteita ja menetelmä niiden valmistamiseksi

Tämä keksintö koskee neutraalia, alhaisen emissiokyvyn pinnoitettua tuotetta ja menetelmää alustan pinnoittamiseksi neutraalin, alhaisen emissiokyvyn omaavan pinnoitetun tuotteen aikaansaamiseksi.

Tekniikassa on tunnettua, että kun läpinäkyvän metallioksidin, kuten tinaoksidin kalvo kerrostetaan lasialustalle, pinnoitetulla lasialustalla on epäyhtenäinen valon heijastuminen näkyvän spektrin yli johtuen metallioksidin ja lasialustan taitekertoimien välisestä erosta. Lisäksi kun metallioksidipinnoitteen paksuus ei ole tasainen, pinnoitteessa pyrkii esiintymään lukuisia interferenssivärivaikutelmia, joista käytetään yleisesti nimitystä kimaltelevuus. Tällaiset kimaltelevuusvaikutukset tekevät pinnoitetun lasin esteettisesti mahdottomaksi hyväksyä useimpiin arkkitehtonisiin sovellutuksiin. Niinpä on ehdotettu erilaisia menetelmiä tällaisten kimaltelevuusvaikutusten peittämiseksi ja/tai heijastavuuden pienentämiseksi.

Eräs tekniikka metallioksidin ja lasialustan taitekertoimien välisen eron vaikutusten minimoimiseksi tai poistamiseksi on paljastettu US-patenttijulkaisussa nro 3 378 396, myönnetty nimellä Zaromb, jossa lasialusta pinnoitetaan suuntaamalla tinakloridiliuoksen ja piikloridiliuoksen erilliset suihkut paikallaan olevalle kuumennetulle lasikappaleelle hapettavassa atmosfäärissä, esim. ilmassa. Lasikappaleen lämpö muuttaa metallioksidit termisesti niiden metallioksideiksi. Näiden kahden suihkun suhdetta muutetaan vähitellen metallioksidien painoprosentin välisen suhteen muuttamiseksi pinnoitteessa. Tuloksena olevalla pinnoitteella on jatkuvasti muuttuva koostumus koko sen paksuudelta esim. siten, että lähellä lasin ja

pinnoitteen rajapintaa pinnoite on pääasiassa piioksidia, pinnoitteen pinta, joka on kauimpana lasin ja pinnoitteen rajapinnasta, on pääasiassa tinaoksidia ja pintojen välissä pinnoite koostuu vaihtelevista painoprosenttimääristä piidioksidia ja tinaoksidia. US-patenttijulkaisuissa nrot 4 206 252 ja 4 440 882 neuvotaan tarkemmin fluorilla dopatun tinaoksidin kerrostamista Zarombin neuvoman tyyppisen gradienttipinnoitteen pinnalle.

US-patenttijulkaisuissa nrot 4 187 336 ja 4 308 316 selostetaan tinaoksidipinnoitteen kimaltelevuuden pienentämistä lasialustalla käyttämällä tinaoksidipinnoitteen ja lasialustan välissä välipinnoitetta, jonka paksuus ja taitekerroin täyttävät optisen yhtälön: välipinnoitteen taitekerroin on yhtä suuri kuin lasialustan taitekertoimen neliöjuuri kertaa tinaoksidipinnoitteen taitekerroin.

US-patenttijulkaisuissa nrot 4 377 613 ja 4 419 386 selostetaan sen kimaltelevuuden pienentämistä, joka aiheutuu tinaoksidikalvosta lasialustalla aikaansaamalla kaksi välipinnoitekerrosta lasialustan ja tinaoksidin väliin. Lasialustan pinnan vieressä olevalla välikerroksella on korkea taitekerroin, kun taas välikerroksella, joka on kauempana lasialustan pinnasta ja tinaoksidikalvon vieressä, on alempi taitekerroin.

US-patenttijulkaisussa nro 4 853 257 selostetaan menetelmää ja laitteistoa alhaisen emissiokyvyn kalvon kerrostamiseksi lasinauhalle suuntaamalla metallia sisältäviä pinnoitusreagensseja höyrymuodossa lasinauhan yläpinnalle samalla, kun lasinauhaa kannatetaan sulan metallikylvyn päällä, joka sisältyy ei-hapettavaan atmosfääriin. Kantokaasu, reagoimaton pinnoituskoostumus ja kaikki hajoamisen sivutuotteet poistetaan pinnoitusvyöhykkeestä poistoaukon avulla, joka on molemmin puolin sitä kohtaa ja yhtä kaukana siitä, jossa höyrymuodossa olevat pinnoitusreagenssit suunnataan kohti lasinauhaa.

US-patenttijulkaisussa nro 4 386 117 selostetaan menetelmää sekametallioksidipinnoitteen kerrostamiseksi lasialustalle suuntaamalla kaasumainen seos liikkuvaan lasinauhaan ja poistamalla sitten kaasut pinnoitusvyöhykkeestä kahdesta kohdasta, jotka ovat yhtä kaukana kaasuseoksen sisääntulokohdasta pinnoitusvyöhykkeeseen.

Keksintö koskee neutraalia, alhaisen emissiokyvyn pinnoitettua tuotetta, joka käsittää

a) läpinäkyvän alustan, jonka taitekerroin on välillä noin 1,5 - 1,6,

b) metallioksidipinnoitekerroksen, jonka taitekerroin on vähintään 1,86 ja paksuus riittävä pinnoitetun alustan emissiokyvyn laskemiseksi pinnoittamattoman alustan emissiokyvyn alapuolelle, jolle on tunnusomaista, että tuote käsittää

c) ensimmäisen läpinäkyvän pinnoitevälikerroksen, jonka taitekerroin on välillä noin 1,66 - 1,73 ja paksuus on välillä noin 400 - 600 Å, ja

d) toisen läpinäkyvän pinnoitevälikerroksen, jonka taitekerroin on välillä noin 1,76 - 1,83 ja paksuus on välillä noin 350 - 550 Å.

Keksintö koskee myös menetelmää alustan pinnoittamiseksi neutraalin, alhaisen emissiokyvyn pinnoitetun tuotteen aikaansaamiseksi. Menetelmälle on tunnusomaista, että

a) kerrostetaan läpinäkyvälle alustalle, jonka taitekerroin on välillä noin 1,5 - 1,6, ensimmäinen läpinäkyvä pinnoitevälikerros, jonka taitekerroin on välillä noin 1,66 - 1,73 ja paksuus on välillä noin 400 - 600 Å,

b) kerrostetaan mainitulle ensimmäiselle pinnoitevälikerrokselle toinen läpinäkyvä pinnoitevälikerros, jonka taitekerroin on välillä noin 1,76 - 1,83 ja paksuus on välillä noin 350 - 550 Å, ja

c) kerrostetaan mainitulle toiselle pinnoitevälikerrokselle läpinäkyvä metallioksidipinnoite, jonka taitekerroin on vähintään 1,86 ja paksuus riittävä pinnoitetun alustan emissiokyvyn alentamiseksi pinnoittamattoman alustan emissiokyvyn alapuolelle.

Tämä keksintö on tinaoksidi- tai muille metallioksidipinnoitteille tarkoitettu monikerroksinen ohut kalvomuodostelma, joka heikentää heijastuneen värin puhtautta saaden siten pinnoitemuodostelman näyttämään "neutraalilta". Kaksi kerrosta levitetään alustalle ennen tinaoksidi- tai muun metallioksidipinnoitteen levittämistä. Ensimmäinen kerros on noin 400 - 600 Ångströmiä paksu, edullisesti välillä 450 - 550 Å ja sen taitekerroin on välillä noin 1,66 - 1,73, edullisesti välillä 1,68 - 1,72. Toinen kerros on noin 350 - 550 Å paksu, edullisesti välillä 400 - 500 Å ja sen taitekerroin on välillä 1,76 - 1,83, edullisesti välillä 1,78 - 1,82. Kun nämä kaksi kerrosta levitetään fluorilla doopatun tinaoksidi- tai muun pinnoitteen alle, jolla on sama taitekerroin, heijastuneen värin puhtaus heikkenee merkittävästi, mikä saa pinnoitetun lasin näyttämään enemmän pinnoittamattoman lasin kaltaiselta. Näillä kahdella kerroksella voi olla erilliset taitekertoimet tai taitekertoimet voivat muuttua pinnoitteen syvyyden läpi, mikäli keskimääräinen tehollinen taitekerroin on halutulla alueella. Tämän "neutraalin" vaikutuksen saavuttamiseen kulloinkin tarvittavat taitekertoimet määräytyvät tinaoksidi- tai muun pinnoitteen taitekertoimen ja alustan, esim. lasin taitekertoimen mukaan ja ne on ehkä optimoitava muille pinnoitteille tai alustoille, joilla on eri taitekertoimet.

Kuvio 1 esittää tämän keksinnön mukaista pinnoitettua tuotetta, joka sisältää läpinäkyvän alustan 10, ensimmäisen pohjapinnoitekerroksen 12, toisen pohjapinnoitekerroksen 14 ja metallioksidipinnoitteen 16.

Viitaten kuvioon 1, siinä esitetään tämän keksinnön mukainen pinnoitettu tuote. Yleisesti tuote sisältää alustan 10, joka on esimerkiksi, muttei keksintöä rajoittavasti muovia ja/tai kirkasta tai värillistä lasia, jossa on metallioksidipinnoite 16, jonka emissiokyky on edullisesti alhaisempi kuin pinnoittamattomalla alustalla ja jolla on erittäin vähäinen heijastunut väri kahden pohjapinnoitekerroksen 12 ja 14 seurauksena. Seuraavassa selostuksessa alusta on lasialusta. Pinnoite 16 koostuu yleensä metallioksidista, kuten titaani-, vanadiini- tai sirkoniumoksidista, edullisesti tinaoksidista.

Kuvion 1 mukainen pinnoitettu tuote voidaan valmistaa käyttämällä US-patentissa 5 356 718 kuvattua pinnoitusmenetelmää ja laitetta.

Yleensä eikä tätä keksintöä rajoittavasti lasinauhan paksuusalue on noin 2 - 13 mm ja se liikkuu vastaavasti noin 17,80 - 2,54 m/min nopeuksilla. Sulalla tinakylvyllä, jolla lasinauhaa kannatetaan, on lämpötila välillä noin 538 - 1 094 °C.

Pinnoitusasema, jossa tinaoksidikalvo kerrostetaan kahden pohjapinnoitekerroksen päälle, on edullisesti US-patenttijulkaisussa nro 4 853 257 selostettua tyyppiä. Typen ja pinnoitushöyryn virtaukset ovat edullisesti noin 350 - 700 standardilitraa minuutissa (SLPM). Poistovirtaus on edullisesti noin 375 - 770 SLPM. Lasinauhan nopeudet ovat välillä noin 5,08 - 17,78 m/min, ja sen lasinauhan lämpötila, joka kulkee pinnoitusasemien sisään, niiden läpi ja niistä ulos, on edullisesti välillä noin 635 - 675 °C.

Seuraavassa selostuksessa kaksi pohjapinnoitekerrosta 12 ja 14 valmistetaan kumpikin eri tinaa sisältävien ja piitä sisältävien edeltäjäyhdisteiden seoksesta, jotka edeltäjäyhdisteet kyetään höyrystämään ja konvertoimaan vastaaviksi oksideikseen hapen läsnä ollessa lämpötilavälillä noin 400 - 815 °C. Kuten voidaan arvioida tämä kek-

sintö ei rajoitu tähän ja muita metallia sisältäviä edeltäjäyhdisteitä voidaan käyttää tässä selostetun pinnoituslaitteiston ja pinnoitusprosessien yhteydessä.

Esimerkkejä piiyhdisteistä, joita voidaan käyttää tämän keksinnön toteutuksessa ovat, niihin kuitenkaan rajoittumatta tetraetoksisilaani, silaani, dietyylisilaani, di-t-butoksidiasetoksisilaani ja piiyhdisteet, jotka on paljastettu US-patenttijulkaisussa nro 3 378 396, myönnetty nimellä Zaromb, ja US-patenttijulkaisuissa nrot 4 187 336, 4 308 316, 4 377 613, 4 419 386, 4 206 252, 4 440 822 ja 4 386 117. Yhdisteitä, joita on käytetty tämän keksinnön toteutuksessa, ovat dietyylisilaani, tetrametoksisilaani, tetraetoksisilaani, tetraisopropoksisilaani, dietyylidikloorisilaani, tetrametyylisyklotetrasiloksaani ja trietoksisilaani. Edellä selostettujen piitä sisältävien edeltäjäyhdisteiden lisäksi voidaan tarkastella piitä sisältäviä edeltäjäyhdisteitä, jotka voidaan konvertoida vastaaviksi piioksideikseen ja voidaan käyttää sekoitettuna metallia sisältäviin edeltäjäyhdisteisiin halutun pohjapinnoitekerroksen muodostamiseksi alustalle, esim. lasialustalle, ts. sekaoksidia olevan pohjapinnoitekerroksen muodostamiseksi, jolla on oksidisuhde, joka soveltuu halutun taitekertoimen tuottamiseen.

Tekniikkaan perehtyneen etsiessä piitä sisältävää edeltäjäyhdistettä piioksidipinnoitteen muodostamiseen hän ei normaalisti valitsisi edeltäjäyhdistettä, jossa on Si-O-sidos, koska se on eräs vahvimmista luonnon sidoksista murrettavaksi, kuten mineraalisen kvartsin (SiO_2) stabiilisuus osoittaa. Tämän vuoksi Si-O-sidoksen murtaminen edeltäjäyhdisteessä ja sen uudelleenjärjestäminen verkkohilaksi, joka sisältää pinnoitteeseen haluttuja piioksidisidoksia, on vaikeaa, esim. siloksaanisidos vaatii korkean lämpötilan ja/tai pitkiä ajanjaksoja vastaavan piioksidipinnoitteen muodostamiseen. Tästä syystä tekniikkaan perehtynyt ei odottaisi piitä

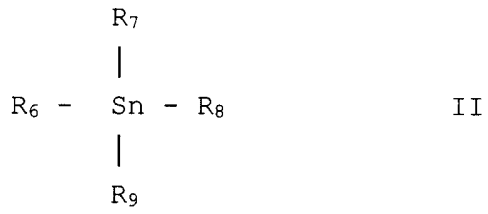
sisältävien edeltäjäyhdisteiden, joilla on siloksaanirakenne, olevan hyödyllisiä piioksidipinnoitteen muodostamisessa liikkuvalle alustalle.

On kuitenkin määritetty, että jos yhdiste, joka sisältää Si-O-sidoksen, sisältää myös ainakin yhden spesifisen funktionaalisen ryhmän, sellaisen piitä sisältävän edeltäjäyhdisteen reaktiivisuus, jossa on Si-O-sidos, ja sen vuoksi sen pinnoitteenmuodostusnopeus kasvaa, vaikka sidoslujuudet eivät näyttäisi osoittavan mitään merkittävää muutosta sen pinnoitteenmuodostuskäyttäytymisessä. Funktionaalisia ryhmiä, jotka kykenevät antamaan Si-O-sidoksen sisältävälle, piitä sisältävälle edeltäjäyhdisteelle kyvyn konvertoitua piioksidipinnoitteeksi, ovat vety, halogeenit, vinyylit ja a-klooratut alkyylit. Piitä sisältävän edeltäjäyhdisteen reaktiivisuutta voidaan sitten räätälöidä funktionaalisten ryhmien sopivalla valinnalla. Piitä sisältävää edeltäjäyhdistettä ei ole rajoitettu sisältämään vain edellä määriteltyjä substituentteja. Sikäli kuin yksi tai useampia edellä määritellyistä funktionaalisista ryhmistä on läsnä piitä sisältävässä edeltäjäyhdisteessä, jossa on Si-O-sidos, muita ryhmiä, kuten alkyylejä ja muita seuraavassa tarkemmin määriteltyjä substituentteja voi myös olla läsnä ilman merkittävää haitallista vaikutusta piitä sisältävän edeltäjäyhdisteen kokonaisreaktiivisuuteen. Sopivia yhdisteitä on kuvattu yksityiskohtaisesti US-patenttissa 5 356 718.

Tyypillisiä yhdisteitä, joita on käytetty tämän keksinnön toteutuksessa, ovat tetrametyylisyklotetrasiloksaani, tetrametyylidisiloksaani ja trietoksisilaani. Tyypillisiä yhdisteitä, joita voidaan käyttää tämän keksinnön toteutuksessa, niihin kuitenkaan rajoittumatta ovat metyylidimetoksisilaani, dimetyylimetoksisilaani, trimetoksisilaani, dimetyylikloorimetoksisilaani, metyyliklooridimetoksisilaani, klooritrimetoksisilaani, diklooridimetoksisilaani, trikloorimetoksisilaani, trietoksisilyyliasety-

leeni, trimetyylipropynyylisilaani, tetrametyylidisiloksaani, tetrametyylidiklooridisiloksaani, tetrametyylisyklotetrasiloksaani, trietoksisilaani, klooritrietoksisilaani, pentakloorietyylitrietoksisilaani ja vinyylitrietoksisilaani.

Metallia sisältäviä edeltäjäyhdisteitä, joita voidaan käyttää sekoitettuna edellä määriteltyihin piitä sisältäviin edeltäjäyhdisteisiin sekaoksidien kemiallisessa höyrykerrostuksessa lasialustalle, ovat metallia sisältävät edeltäjäyhdisteet, jotka ovat höyrystettävissä noin 260 °C:ssa tai sen alapuolella ja jotka reagoivat happea sisältävän kaasun kanssa muodostaen vastaavia metallioksideja. Edullisesti, muttei keksintöä rajoittavasti yhdisteitä, joita voidaan käyttää, ovat organometalliyhdisteet, jotka sisältävät metalleja, joita ovat, niihin kuitenkaan rajoittumatta, titaani, vanadiini, kromi, mangaani, rauta, koboltti, nikkeli, kupari, sinkki, gallium, germanium, arseeni, seleeni, yttrium, sirkonium, niobi, molybdeeni, kadmium, rodium, rutenium, palladium, iridium, antimoni, telluuri, tantaali, wolframi, platina, lyijy, vismutti, alumiini ja tina. Näistä metalliyhdisteistä tinayhdisteet ovat kaikkein edullisimpia. Esimerkkejä tässä hyödyllisistä tinayhdisteistä ovat ne, jotka seuraava rakennekaava II määrittelee:



II

jossa R_6, R_7, R_8 ja R_9 voivat olla samoja tai erilaisia ja niihin kuuluvat, niihin kuitenkaan rajoittumatta halogeenit, edullisesti Cl tai F, alkyyliradikaalit, joissa on

1 - 10, edullisesti 1 - 4 hiiliatomia, kuten $-CH_3$, aryyliryhmät, joissa on 6 - 11, edullisesti 6 - 9 hiiliatomia, kuten $-C_6H_5$. Tämän keksinnön toteutuksessa mitä tahansa muuta orgaanista tai epäorgaanista funktionaalista ryhmää voidaan käyttää edellyttäen, että tuloksena olevan yhdisteen höyrynpaine on vähintään 70 Pa alle noin 260 °C:ssa.

Edellä määriteltyjä piitä sisältäviä edeltäjäyhdisteitä mukaan luettuna ne, joissa on Si-O-sidos, voidaan käyttää yksin tai niitä voidaan käyttää sekoitettuna edellä selostettuihin organometalliyhdisteisiin vastaavien yksittäisten tai sekaoksidien kemiallisessa höyrykerrostuksessa lasialustalle. Kuitenkin, kun piitä sisältävää edeltäjäyhdistettä käytetään yksin tai sekoitettuna muihin metallia sisältäviin edeltäjäyhdisteisiin yksittäisten tai sekaoksidien kemiallisessa höyrykerrostuksessa liikkuvalle alustalle, esim. lasinauhan pinnoituksessa, joka etenee pitkin sulaa metallikylpyä tai kuljettimella, on toivottavaa, että piioksidin kerrostumisnopeus on riittävä pinnoittamaan liikkuvan lasialustan. Esimerkiksi jos etenevää lasinauhaa pinnoitettaessa piioksidin kerrostumisnopeus on suhteellisen alhainen, lasinauhan nopeutta on laskettava. Tarkemmin sanoen noin 1 200 Å paksun pinnoitteen kerrostamiseksi lasinauhalle, joka liikkuu linjanopeudella yli noin 7,62 m/min, kemiallisissa höyrykerrostusprosesseissa käytettyjen, piitä sisältävien edeltäjäyhdisteiden kaikkien luokkien kerrostumisnopeutta on edullista nostaa tasaisen pinnoitteen saavuttamiseksi.

On tunnistettu lukuisia materiaaleja, joita voidaan käyttää piioksidien kerrostumisnopeuden kiihdyttämiseen niiden edeltäjäyhdisteistä. Jokaisen kiihdyttimen tyyppi ja funktionaalisuus riippuvat jossain määrin niistä piitä sisältävistä edeltäjäyhdisteistä, joiden kanssa sitä käytetään. On määritetty yhdistelmiä tietylle pinnoitetulle tuotteelle ja prosessille, jota käytetään halutun pinnoitteen, erityisesti tämän keksinnön sekaoksidien

kerrostamiseen. Edelleen on määritetty, että edeltäjäyhdisteiden ja kiihdyttimien tiettyjen yhdistelmien välillä tapahtuu synergistinen vaikutus, joka johtaa pinnoitteen morfologian edulliseen muuttumiseen ja hallintaan.

Kiihdyttimet, joita voidaan käyttää tämän keksinnön toteutuksessa piioksidin kerrostumisnopeuden nostamiseen yksin tai yhdessä toisen oksidin, esim. tinaoksidin kanssa, voidaan määritellä seuraavasti:

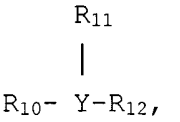
(1) Lewis-hapot, kuten trifluorietikkahappo ja kloorivetyhappo.

(2) Lewis-emäkset, kuten NaOH, NaF, CH_3OH, CH_3OCH_3 ja $S(CH_3CH_2)_2$.

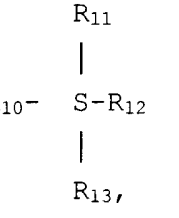
(3) Vesi.

(4) Typen, fosforin, boorin ja rikin yhdisteet, joilla on seuraavat rakennekaavat:

(a)

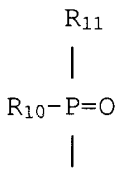


(b)



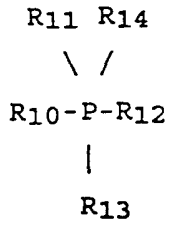
(c) R_{10}-S-R_{11}

(d)



ja

(e)



joissa Y on valittu ryhmästä, johon kuuluvat typpi, boori ja fosfori ja R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13} ja R_{14} on valittu seuraavasta funktionaalisten ryhmien luettelosta, joista ryhmistä käytetään jäljempänä nimitystä ryhmä F:

vety;

halogeenit, edullisesti Cl;

alkenyyli- tai substituoidut alkenyyliradikaalit, joissa on 2 - 10, edullisesti 2 - 4 hiiliatomia, kuten $-CH=CH_2$;

perhalogenoidut alkyyli- tai substituoidut alkyyliradikaalit, joissa on 1 - 10, edullisesti 1 - 4 hiiliatomia, kuten $-CClH_2$, tai halogenoidut alkyyli-tai substituoidut alkyyliradikaalit, joissa on 1 - 10, edullisesti 1 - 4 hiiliatomia, kuten $-CCl_2CH_2CH_3$;

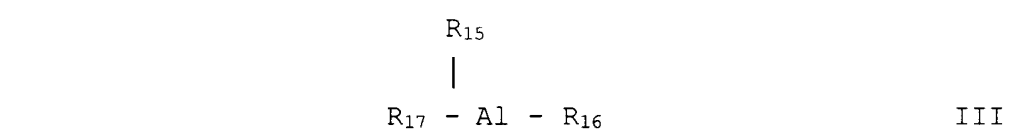
asyylioksiradikaalit, joissa on 1 - 10, edullisesti 1 - 4 hiiliatomia, kuten $-OCOCH_3$;

alkynyyli- tai substituoidut alkynyyliradikaalit, joissa on 2 - 10, edullisesti 2 - 4 hiiliatomia, kuten $-C\equiv CH$;

alkyyli- tai substituoidut alkyyliradikaalit, joissa on 1 - 10, edullisesti 1 - 4 hiiliatomia,

kuten $-CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$;
aryyli- tai substituoidut aryyliradikaalit, joissa on 6 - 10, edullisesti 6 - 9 hiiliatomia, kuten $-C_6H_4CH_3$;
alkoksidi- tai substituoidut alkoksidiradikaalit, joissa on 1 - 10, edullisesti 1 - 4 hiiliatomia, kuten $-OCH_2CH_2CH_3$;
joissa mainitut substituentit on valittu edellä selostetusta ryhmästä E, ja joista yhdisteistä esimerkkejä ovat, niihin kuitenkaan rajoittumatta trietyylifosfiitti, trimetyylifosfiitti, trimetyyliboraatti, PF_5, PCl_3, PBr_3, PCl_5, BCl_3, BF_3, $(CH_3)_2BBr$, SF_4 ja HO_3SF. Tämän keksinnön toteutuksessa on käytetty trietyylifosfiittia.

(5) Alumiinin yhdisteitä, joilla on seuraava rakennekaava III, voidaan käyttää piitä sisältävien edeltäjäyhdisteiden kerrostumisnopeuden kiihdyttämiseen yksin tai yhdessä muiden metallia sisältävien edeltäjäyhdisteiden kanssa ("muihin metallia sisältäviin edeltäjäyhdisteisiin" ei sisälly, kuten voidaan arvioida, alumiinia sisältäviä edeltäjäyhdisteitä):



III

jossa R_{15}, R_{16} ja R_{17} ovat samoja tai eri ryhmiä ja on valittu seuraavasta ryhmästä G:
vety;
halogeenit, edullisesti Cl;
$-O-R_{17}$, jossa R_{17} on lineaarinen, haarautunut tai substituoitu alkyyliradikaali, jossa on 1 - 10, edullisesti 1 - 4 hiiliatomia substituenttien ollessa valittu edellä selostetusta ryhmästä E;

$-S-R_{18}$, jossa R_{18} on vastaava kuin edellä määritelty R_{17};

$-NH_2$;

$R_{19}-N-R_{20}$, jossa R_{19} ja R_{20} ovat lineaarisia tai haarautuneita alkyyliryhmiä tai substituoituja alkyyliryhmiä, joissa on 1 - 10, edullisesti 1 - 4 hiiliatomia, substituenttien ollessa valittu edellä selostetusta ryhmästä E (paitsi fosfiiniryhmistä, kuten $-PH_2$); ja

NR_{21}, jossa R_{21} muodostaa syklisen ryhmän, jossa on 2 - 10, edullisesti 2 - 6 hiiliatomia, substituenttien ollessa valittu edellä selostetusta ryhmästä E (paitsi fosfiiniryhmistä).

(6) Otsoni.

Mekanismia, jolla tämän keksinnön kiihdyttimet lisäävät kerrostumisnopeutta, ei täysin ymmärretä. Komponenttien määrät, joita voidaan käyttää tämän keksinnön toteutuksessa, määritellään seuraavassa taulukossa 1.

Taulukko 1

	Mooliprosentti	
Yhdiste	Laaja alue	Edullinen alue
Metallia sisältävä edeltäjäyhdiste	0,005 - 5,0	0,1 - 2,0
Piitä sisältävä edeltäjäyhdiste	0,0001 - 5,0	0,05 - 2,0
Happea sisältävä kaasu	1,0 - 99,0	5,0 - 50,0
Kiihdytin	0,0001 - 10,0	0,01 - 2,0

Kun alusta 10 (kts. kuvio 1), esim. lasialusta saatetaan sekaoksidien, esimerkiksi piioksidin ja tinaoksidin seoksen kemialliseen höyrykerrostukseen kahden pohjapinnoitekerroksen 12 ja 14 saamiseksi sen pinnalle tämän keksinnön prosessin mukaisesti, pinnoitteelle 16 on

tunnusomaista, että sen kimaltelevuus pinnoitetussa tuotteessa on huomattavasti vähentynyt. Näissä kahdessa pohjapinnoitekerroksessa, jotka koostuvat oleellisesti piioksidista ja tinaoksidista, ensimmäinen pohjapinnoitekerros 12 lasin vieressä sisältää suuremman määrän piioksidia kuin tinaoksidia kuin toinen pohjapinnoitekerros, jossa on suurempi määrä tinaoksidia, suuremman taitekertoimen saamiseksi. Ensimmäisen pohjapinnoitekerroksen taitekerroin on välillä noin 1,66 - 1,73, edullisemmin välillä noin 1,68 - 1,72 ja paksuus on välillä 400 - 600 Å, edullisesti 450 - 500 Å. Toisen pohjapinnoitekerroksen taitekerroin on välillä noin 1,76 - 1,83, edullisemmin välillä noin 1,78 - 1,82 ja paksuus on välillä 350 - 550 Å, edullisesti 400 - 500 Å. Metallioksidipinnoitteen, edullisesti tinaoksidin paksuus on vähintään noin 1 600 Å. Tämän jälkeen tinaoksidipinnoitteen 16 paksuutta voidaan lisätä pinnoitetun tuotteen emissiokyvyn pienentämiseksi. Tinaoksidipinnoitteen 16 edullinen paksuusalue on noin 2 600 - 3 600 Å, edullisemmin 3 000 - 3 400 Å ja edullisimmin noin 3 200 Å. Tinaoksidipinnoite 16 on edullisesti dopattu fluorilla emissiokyvyn optimoimiseksi millä tahansa annetulla paksuudella.

On määritetty, että kun sekaoksidien kemiallinen höyrykerrostus suoritetaan lisäten yhtä tai useampia kiihdyttimiä, esim. fosforin, alumiinin tai boorin yhdisteitä, pieni määrä perusatomia, esim. fosforia, alumiinia tai booria löytyy dispergoituneena pinnoitteesta. Fosforin, alumiinin ja/tai boorin läsnäolo pinnoitteessa vaikuttaa tuloksena olevan pinnoitteen morfologiaan pienentämällä kiteisyyttä (lähestyen nollaprosenttista kiteisyyttä), mikä pienentää valonsirontaominaisuuksia, jotka voidaan havaita sameutena. Kerrokseen liittyneen fosforin, alumiinin tai boorin määrä on prosessimuuttujien funktio. Tämän keksinnön toteutuksessa lasinauhaa, joka

liikkui nopeuksilla välillä 4,25 - 18 m/min ja jonka lämpötila oli välillä 637 - 660 °C, pinnoitettiin kaasuseoksella, jossa oli fosforiyhdistettä kiihdyttimenä; kiihdyttimen moolijae oli 0,01 - 0,5. 1 - 12 atomiprosenttia fosforia löydettiin dispergoituneena pinnoitteeseen. Tämä menetelmä pitää sisällään yli 0 ja korkeintaan 15 atomiprosentin kiihdytinmäärän käytön, edullisen alueen ollessa 1 - 5 atomiprosenttia.

Seuraavien esimerkkien pinnoitetut tuotteet valmistettiin liikkuvalle lasinauhalle käyttäen menetelmää ja laitteistoa, jotka on esitetty US-patentissa 5 356 718, jonka paljastukset liitetään viitteenä tähän esitykseen. Tässä menetelmässä lasi kulki kahden pinnoituslaitteen alitse. Ensimmäisessä pinnoituslaitteessa oli kaksi pinnoitusvyöhykettä, jotka kerrostivat kaksi pinnoitekerrosta, jotka molemmat koostuivat tinaoksidin ja piioksidin seoksesta ja joilla kummallakin oli asianmukainen taitekerroin ja paksuus. Toinen pinnoituslaite kerrosti fluorilla dopattua tinaoksidia kahden tina- ja piioksidiseoskerroksen pinnalle. Seuraavissa esimerkeissä fluorilla dopatut tinaoksidipinnoitteet kerrostettiin US-patenttijulkaisun nro 4 853 257 ohjeiden mukaisesti.

Piitä sisältävät ja metallia sisältävät edeltäjäyhdisteet, joita käytettiin seuraavien esimerkkien tina- ja piioksidien seoksen kerrostamiseen, olivat monobutyylitinatrikloridi ja tetraetoksisilaani. Vettä ja trietyylifosfiittia käytettiin kiihdyttiminä. Ensimmäisen pinnoituslaitteen ensimmäinen pinnoitusvyöhyke kerrosti sekaoksidipinnoitteen, joka koostui tinaoksidista ja piioksidista. Fosforia sisältyi myös kalvon koostumukseen seurauksena sen osasta kerrostumisnopeutta kiihdyttävänä aineena. Ensimmäisen pinnoituslaitteen toinen pinnoitusvyöhyke kerrosti sekaoksidia, joka koostui jälleen tinaoksidista ja piioksidista, mutta jossa oli suurempi määrä tinaoksidia ja jolla oli vastaavasti korkeampi taitekerroin. Tina- ja

piioksidien seosten pinnoitekerrosten taitekertoimet ja paksuudet määritettiin muuttuvakulmaisella spektroskooppisella ellipsometrialla (VASE) lasille erikseen kerrostetuista pinnoitekerroksista. Tina- ja piioksidien seosten taitekertoimet ja paksuudet monikerroksisessa pinnoitetussa tuotteessa säädettiin tilastollisesti käyttäen tuloksia, jotka saatiin lasille erikseen valmistetuista ja sen pinnalla analysoiduista pinnoitekerroksista. Värin kylläisyyskerroin määritettiin käyttäen Hunterin menettelyä.

Yhtälöä ($\sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$), jota tähän tekniikkaan perehtyneet tavallisesti käyttävät tuotteen värin havaittavuuden määrittämiseen, Hunter selostaa teoksessa Food Technology, osa 32, sivut 100 - 105, 1967 ja teoksessa The Measurement of Appearence, Wiley and Sons, New York, 1975. Pinnoitetulla lasituotteella, jonka Hunter-arvo on 12 tai pienempi, ei katsota olevan mainittavaa havaittavaa väriä. Kaikissa seuraavissa esimerkeissä värin kylläisyyskerroin oli selvästi kynnysarvon 12 alapuolella.

Tämä keksintö on tarkemmin arvioitavissa ja käsitettävissä seuraavien erikoisesimerkkien kuvauksesta.

Esimerkki I

Lasialusta, joka oli 4,8 mm paksu ja noin 657 °C:n lämpötilassa, saatettiin peräkkäin kosketukseen höyrymuodossa olevien pinnoitusreagenssien kanssa kantokaasuna olevassa ilmassa kolmen tämän keksinnön mukaisen pinnoitekerroksen kerrostamiseksi. Ensimmäisen reagenssihöyryseoksen, joka koostui piitä sisältävästä pinnoitusreagenssista, 0,6 mooliprosentista tetraetoksisilaania (TEOS), ja tinaa sisältävästä pinnoitusreagenssista, 0,271 mooliprosentista monobutyylitinakloridia (MBTC), annettiin 181 °C:n höyrylämpötilassa reagoida termisesti lasin pinnalla. Ensimmäinen seos sisälsi lisäksi 0,201 mol-% vettä ja 0,241 mol-% trietyylifosfaattia (TEP) kiihdyttimenä ensimmäisen piioksidi/tinaoksidipinnoitekerroksen muodos-

tamiseksi lasin pinnalle, jonka kerroksen taitekerroin oli 1,663 ja paksuus 540 Å. Toisen reagenssihöyryseoksen, joka koostui piitä sisältävästä pinnoitusreagenssista, 0448 mooliprosentista TEOS:a, ja tinaa sisältävästä pinnoitusreagenssista, 0,401 mooliprosentista MBTC:a, annettiin 133 °C:n höyrylämpötilassa reagoida termisesti ensimmäisen pinnoitekerroksen päällä. Toinen seos sisälsi lisäksi 0,375 mol-% vettä ja 0,132 mol-% TEP-kiihdytintä toisen piioksidi/tinaoksidipinnoitekerroksen kerrostamiseksi, jonka taitekerroin oli 1,795 ja paksuus 450 Å. Lopuksi 3 055 Å paksu fluorilla dopattu tinaoksidipinnoite kerrostettiin monobutyylitinakloridin ja trifluorietikkahapon höyryseoksesta. Lopullisen pinnoitetun tuotteen emissiokyky oli 0,212 ja värin kylläisyyskerroin 5,90.

Esimerkki II

Valmistettiin pinnoitettu tuote kuten esimerkissä I lukuunottamatta seuraavaa. Lasialusta oli 3,3 mm paksu ja pintalämpötila oli 661 °C. Ensimmäisessä seoksessa TEOSpitoisuus oli 0,333 mol-%, MBTC-pitoisuus oli 0,284 mol-%, TEP-pitoisuus oli 0,417 mol-%, vesipitoisuus oli 0,803 mol-% ja höyryn lämpötila oli 126 °C. Toisessa seoksessa TEOS-pitoisuus oli 0,59 mol-%, MBTC-pitoisuus oli 0,763 mol-%, TEP-pitoisuus oli 0,169 mol-%, vesipitoisuus oli 0,703 mol-% ja höyryn lämpötila oli 125 °C. Ensimmäisen piioksidi/tinaoksidikerroksen taitekerroin oli 1,675 ja paksuus 475 Å. Toisen piioksidi/tinaoksidikerroksen taitekerroin oli 1,786 ja paksuus 450 Å. Fluorilla dopatun tinaoksidipinnoitteen paksuus oli 2 815 Å. Pinnoitetun tuotteen emissiokyky oli 0,225 ja värin kylläisyyskerroin oli 4,00.

Esimerkki III

Valmistettiin pinnoitettu tuote kuten esimerkissä I lukuunottamatta seuraavaa. Lasialustalla oli sama paksuus kuin esimerkissä II ja pintalämpötila oli 659 °C. Ensimmäisessä höyryseoksessa pitoisuudet olivat 0,336 mol-% TEOS:a, 0,279 mol-% MBTC:a, 0,404 mol-% TEP:a ja 0,802

mol-% vettä ja höyryn lämpötila oli 142 °C. Toisessa höyryseoksessa pitoisuudet olivat 0,579 mol-% TEOS:a, 0,765 mol-% MBTC:a, 0,16 mol-% TEP:a, 0,703 mol-% vettä ja höyryn lämpötila oli 132 °C. Ensimmäisen piioksidi/tinaoksidikerroksen taitekerroin oli 1,685 ja paksuus 507 Å. Toisen piioksidi/tinaoksidikerroksen taitekerroin oli 1,801 ja paksuus 441 Å. Fluorilla dopatun tinaoksidipinnoitteen paksuus oli 3 030 Å. Pinnoitetun tuotteen värin kylläisyyskerroin oli 5,80 ja emissiokyky 0,218.

Patenttivaatimukset

1. Neutraali, alhaisen emissiokyvyn pinnoitettu tuote, joka käsittää

a) läpinäkyvän alustan, jonka taitekerroin on välillä noin 1,5 - 1,6,

b) metallioksidipinnoitekerroksen, jonka taitekerroin on vähintään 1,86 ja paksuus riittävä pinnoitetun alustan emissiokyvyn laskemiseksi pinnoittamattoman alustan emissiokyvyn alapuolelle, t u n n e t t u siitä, että tuote käsittää

c) ensimmäisen läpinäkyvän pinnoitevälikerroksen, jonka taitekerroin on välillä noin 1,66 - 1,73 ja paksuus on välillä noin 400 - 600 Å, ja

d) toisen läpinäkyvän pinnoitevälikerroksen, jonka taitekerroin on välillä noin 1,76 - 1,83 ja paksuus on välillä noin 350 - 550 Å.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tuote, t u n n e t t u siitä, että metallioksidipinnoitekerros on tinaoksidia.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen tuote, t u n n e t t u siitä, että tinaoksidi on doopattu fluorilla pinnoitetun tuotteen emissiokyvyn alentamiseksi.

4. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen tuote, t u n n e t t u siitä, että metallioksidipinnoitteen paksuus on vähintään 1 600 Å, edullisesti välillä noin 2 600 - 3 600 Å, kaikkein edullisimmin välillä 3 000 - 3 400 Å.

5. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen tuote, t u n n e t t u siitä, että ensimmäisen läpinäkyvän pinnoitevälikerroksen taitekerroin on välillä noin 1,68 - 1,72.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen tuote, t u n n e t t u siitä, että ensimmäisen läpinäkyvän pinnoitevälikerroksen paksuus on välillä noin 450 - 550 Å.

7. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen tuote, t u n n e t t u siitä, että toisen pinnoitevälikerroksen taitekerroin on välillä noin 1,78 - 1,82.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen tuote, t u n n e t t u siitä, että toisen pinnoitevälikerroksen paksuus on välillä noin 400 - 500 Å.

9. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen tuote, t u n n e t t u siitä, että ensimmäinen ja/tai toinen läpinäkyvä pinnoitevälikerros koostuu piioksidin ja tinaoksidin seoksesta.

10. Menetelmä alustan pinnoittamiseksi neutraalin, alhaisen emissiokyvyn pinnoitetun tuotteen aikaansaamiseksi, t u n n e t t u siitä, että

a) kerrostetaan läpinäkyvälle alustalle, jonka taitekerroin on välillä noin 1,5 - 1,6, ensimmäinen läpinäkyvä pinnoitevälikerros, jonka taitekerroin on välillä noin 1,66 - 1,73 ja paksuus on välillä noin 400 - 600 Å,

b) kerrostetaan mainitulle ensimmäiselle pinnoitevälikerrokselle toinen läpinäkyvä pinnoitevälikerros, jonka taitekerroin on välillä noin 1,76 - 1,83 ja paksuus on välillä noin 350 - 550 Å, ja

c) kerrostetaan mainitulle toiselle pinnoitevälikerrokselle läpinäkyvä metallioksidipinnoite, jonka taitekerroin on vähintään 1,86 ja paksuus riittävä pinnoitetun alustan emissiokyvyn alentamiseksi pinnoittamattoman alustan emissiokyvyn alapuolelle.

Patentkrav

1. Belagd, neutral produkt med låg emissionsförmåga omfattande

a) ett transparent substrat med ett brytningsindex mellan ca 1,5 - 1,6,

b) ett metalloxidbeläggningsskikt med ett brytningsindex som är minst 1,86 och med en tillräcklig tjocklek för att sänka det belagda substratets emissionsförmåga under emissionsförmågan för ett icke belagt substrat, kännetecknad av att produkten omfattar

c) ett första transparent beläggningsmellanskikt med ett brytningsindex mellan ca 1,66 - 1,73 och med en tjocklek mellan 400 - 600 Å, och

d) ett andra transparent beläggningsmellanskikt med ett brytningsindex mellan ca 1,76 - 1,83 och med en tjocklek mellan 350 - 550 Å.

2. Produkt enligt patentkrav 1, kännetecknad av att metalloxidbeläggningsskiktet är tennoxid.

3. Produkt enligt patentkrav 2, kännetecknad av att tennoxiden är bestruken med fluor för att sänka den belagda produktens emissionsförmåga.

4. Produkt enligt något av föregående patentkrav, kännetecknad av att metalloxidbeläggningens tjocklek är minst 1 600 Å, förmånligt mellan ca 2 600 - 3 600 Å, allra förmånligast mellan 3 000 - 3 400 Å.

5. Produkt enligt något av föregående patentkrav, kännetecknad av att det första transparenta beläggningsmellanskiktets brytningsindex är mellan ca 1,68 - 1,72.

6. Produkt enligt patentkrav 5, kännetecknad av att det första transparenta beläggningsmellanskiktets tjocklek är mellan ca 450 - 550 Å.

7. Produkt enligt något av föregående patentkrav, kännetecknad av att det andra transparenta belägg-

ningsmellanskiktets brytningsindex är mellan ca 1,78 - 1,82.

8. Produkt enligt patentkrav 7, kännetecknad av att det andra transparenta beläggningsmellanskiktets tjocklek är mellan ca 400 - 500 Å.

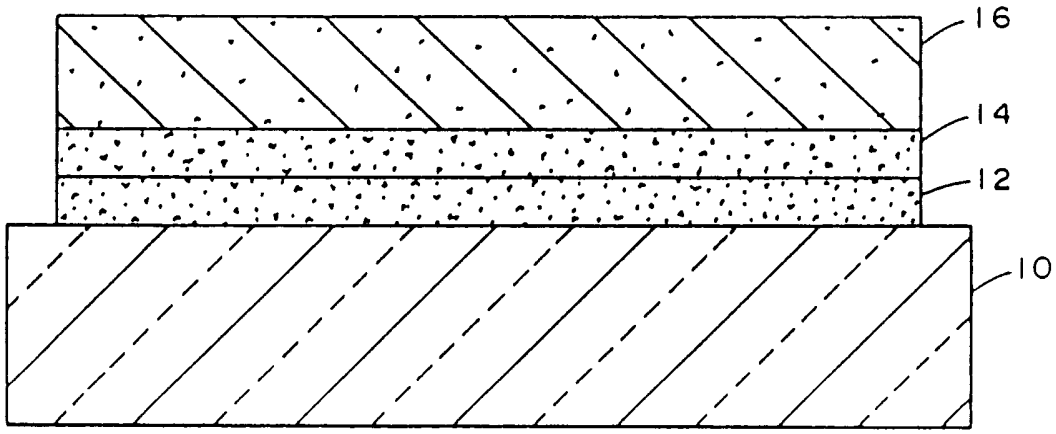
9. Produkt enligt något av föregående patentkrav, kännetecknad av att det första och/eller det andra transparenta beläggningsmellanskiktet består av en blandning av kiseloxid och tennoxid.

10. Förfarande för beläggning av ett substrat för att åstadkomma en belagd, neutral produkt med låg emissionsförmåga, kännetecknat av att

a) ett första transparent beläggningsmellanskikt med ett brytningsindex mellan 1,66 - 1,73 och med en tjocklek mellan 400 - 600 Å avlagras på ett transparent substrat med ett brytningsindex mellan 1,5 - 1,6

b) ett andra transparent beläggningsmellanskikt med ett brytningsindex mellan 1,76 - 1,83 och med en tjocklek mellan 350 - 550 Å avlagras på nämnda första beläggningsmellanskikt och

c) på nämnda andra beläggningsmellanskikt avlagras en transparent metalloxidbeläggning med ett brytningsindex som är minst 1,86 och med en tillräcklig tjocklek för att sänka det belagda substratets emissionsförmåga under emissionsförmågan för det icke belagda substratet.


16
14
12
10