

DK 666.151.2:666.163:666.157:666.1.056:666.246.2/.3:666.247.2/.3

Verfahren zur Beschichtung von Fensterscheiben mit Sonnen- und Wärmeschutzschichten

Von Hans-Joachim Gläser, Beverungen

(Mitteilung der Firma INTERPANE Entwicklungs- und Beratungsgesellschaft, Lauenförde)

(Eingegangen am 24. Juli 1980)

Es wird ein Überblick über die Herstellungsverfahren von Sonnen- und Wärmeschutzschichten für Fensterscheiben gegeben. Die z. Z. angewendeten Verfahren lassen sich in chemische und Vakuum-Verfahren untergliedern. In beiden Verfahrensgruppen werden für den Beschichtungsprozeß unterschiedliche Beschichtungstechnologien angewendet. Es zeigt sich, daß mit den chemischen Verfahren im wesentlichen Sonnenschutzbeschichtungen ohne Wärmedämmwirkung, mit den Vakuumverfahren aber sowohl Sonnen- als auch Wärmeschutzschichten sowie Schichten mit gleichzeitiger Sonnen- und Wärmeschutzwirkung hergestellt werden können. Von hohem

Interesse sind in Zukunft Wärmeschutzschichten, für deren Herstellung sich mehr und mehr Vakuumbeschichtungsverfahren mit Kathodenzerstäubung durchzusetzen scheinen. Die Entwicklung der nächsten Jahre wird zeigen, ob die konventionelle Zerstäubungstechnik für die Herstellung dieser Schichten ausreichend ist oder ob sich die moderne Hochleistungszerstäubungstechnik mit größerer Anwendungsbreite durchsetzen wird. Für Großunternehmen der Isolierglasbranche bietet sich der Einsatz von halbkontinuierlich arbeitenden Durchlaufanlagen an, wohingegen chargenweise arbeitende Anlagen mehr für kleine und mittlere Unternehmen geeignet erscheinen.

Sun-shielding and heat-insulating coating techniques for window-panes

A review is given of the processes used in the production of sun-shielding and heat-insulating coatings for window-panes. The processes currently in use can be divided into two groups: chemical and vacuum. Different coating techniques are used in both groups. Chemical processes are more appropriate for the production of sun-shielding coatings without heat insulation but the vacuum processes can be used to produce both sun-shielding and heat-insulating coatings as well as coatings with a combined effect. Of prominent future interest are heat-insulating coatings, for the production of which cathode

sputtering-vacuum deposition processes appear to be found more and more acceptance. Developments in the coming years will show whether the conventional sputtering technique is sufficient for the production of these coatings, or if the modern, high rate sputtering technique of wider applicability will become generally accepted. For large firms producing insulating glass the use of semi-continuous plants is most appropriate, whereas batch production plants seem to be more suitable for small and medium-sized firms.

Procédés de revêtement des vitres avec des couches antisolaires et isolantes thermiques

Un aperçu des procédés de revêtement des vitres avec des couches antisolaires et isolantes thermiques est donné. Les procédés employés actuellement peuvent être reparté en deux groupes, respectivement des procédés chimiques et des procédés à vide. Des différentes techniques de revêtement sont utilisées pour les deux méthodes. Il est démontré qu'avec les procédés chimiques on produit principalement des couches antisolaires sans effect d'isolation thermique, tandis qu'avec les procédés à vide des couches antisolaires et isolantes thermiques sont obtenues, ainsi que des couches qui sont en même temps antisolaires et isolantes thermiques. Des couches isolantes thermi-

ques, pour lesquelles on emploie de plus en plus des techniques de pulvérisation cathodique, gagneront d'importance dans le futur. Le développement des années à venir démontrera si les techniques de pulvérisation conventionnelle seront satisfaisantes ou si on s'orientera plus vers l'emploi d'une technique de pulvérisation à magnétron avec champ d'application plus étendu. Les grandes entreprises du secteur du vitrage isolant se dirigeront plutôt vers l'utilisation des installations semi-continues, alors que des dispositifs à charge sembleront plus adaptés pour les petites et moyennes entreprises.

Auf Grund der erheblichen Energieverteuerung ist der Einsatz von energiesparenden Verglasungen in Gebäuden und teilweise auch in Fahrzeugen von hohem volkswirtschaftlichen Interesse. Infolge der hohen Durchlässigkeit für Sonnenstrahlen haben Klarglasverglasungen, wie z. B. konventionelle Zweifachisolierscheiben, Sonnenkollektorwirkung, d. h. sie führen zu einer erheblichen Wärmebelastung der Gebäude bei Sonneneinstrahlung, die insbesondere bei Großobjekten energieaufwendige Klimaanlage notwendig macht. Bei niedrigen Außentemperaturen und geringer oder fehlender Sonneneinstrahlung, wie dies im Winter und hier besonders abends und nachts der Fall ist, werden heute

Fenster mit hoher Wärmedämmung, d. h. mit niedrigem k-Wert, gefordert.

Sowohl die Sonnenschutz- als auch die Wärmedämmeigenschaften der Fensterscheiben können durch Dünnschichtbeschichtungen erheblich verbessert werden. Aus diesem Grund ist in den letzten Jahren eine Reihe von Verfahren für die Aufbringung geeigneter Dünnschichtbeschichtungen auf großflächigen Glasscheiben erprobt worden. Dabei zeigte sich, daß die technischen Eigenschaften der zu beschichtenden Glasplatten, speziell die Großflächigkeit, die chemische Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften, die anwendbaren Verfahren sehr einschränken.

Tabelle 1. Übersicht über Sonnen- und Wärmeschutzschichten

Funktion der Beschichtung:	Sonnenschutzschichten ohne Wärmedämmwirkung			Wärmeschutzschichten ohne wesentliche Sonnenschutzwirkung		Sonnen- und Wärmeschutzschichten
	reflektierende Oxidschichten (Lichtteiler)	absorbierende Oxidschichten	absorbierende Metall- oder Halbleiterschichten	Halbleiterschichten	dünne selektive Metallschichten	selektive Metallschichten
Schichtmaterial:	TiO ₂ , Bi ₂ O ₃ ,	Mischoxide auf der Basis Co, Fe, Cr, Ni; TiO ₂ : Pd, TiO ₂ : Au	Cr (Chromoxid), Ni, NiCr, Titan, Edelstahl, spezielle Legierungen, Si. (Beschichtungen teilweise mit Silicium- oder Titanoxidschutzschicht)	In ₂ O ₃ : Sn, SnO ₂ : Sb und F, Cd ₂ SnO ₄ : In oder Al	Au, Ag, Cu mit Haft- und Schutzschichten aus Wismut- oder Titanoxid	Au, Ag, Cu mit Haft- und Schutzschichten aus Wismutoxid, Titanoxid, ZnS und NiCr

Im folgenden soll ein Überblick über die heute bei Gebäude- und Fahrzeugverglasungen eingesetzten Sonnen- und Wärmeschutzschichten und deren Herstellungsverfahren gegeben werden. Die physikalischen Grundlagen der angewendeten Beschichtungstechnologien sind in der einschlägigen Literatur [1 und 2] beschrieben. Auf sie wird hier nur insoweit eingegangen, wie dies für die Unterscheidung der einzelnen Verfahren notwendig ist. Es sollen jedoch einige verfahrenstechnische Besonderheiten aufgezeigt werden, die für die großflächige Glasbeschichtung charakteristisch sind.

1. Sonnen- und Wärmeschutzschichten

Unter Sonnenschutzschichten versteht man transparente Schichten, die die einfallenden Sonnenstrahlen (Wellenlängenbereich 300 bis 2500 nm) durch überhöhte Reflexion oder Absorption dämpfen. Scheiben mit hinreichend mechanisch und chemisch stabilen Sonnenschutzbeschichtungen sind grundsätzlich auch als Einscheibenverglasung einsetzbar.

Wärmeschutzschichten haben demgegenüber die Eigenschaft, daß sie für Sonnenstrahlen, insbesondere im sichtbaren Bereich (Wellenlängenbereich 350 bis 750 nm), hochtransparent und gleichzeitig für Wärmestrahlen (Wellenlängenbereich 3 bis 50 µm) hochreflektierend sind. Diese Schichten haben somit optische Filterwirkung. Hohes Reflexionsvermögen für Wärmestrahlen ist physikalisch gleichbedeutend mit niedrigem Emissionsvermögen. Die Wärmeschutzwirkung dieser Schichten beruht daher auf Unterdrückung des Strahlungsaustausches im Bereich der Wärmestrahlung. Dies ist am wirkungsvollsten in Verbindung mit einer Mehrscheiben-

anordnung, wenn die Beschichtung auf mindestens einer der sich gegenüberliegenden Scheibenflächen angeordnet ist.

Man kann die Sonnen- und Wärmeschutzschichten nach ihrer Funktion in folgende drei Gruppen aufteilen (Tabelle 1):

1. Sonnenschutzschichten ohne Wärmedämmwirkung,
2. Wärmeschutzschichten ohne wesentliche Sonnenschutzwirkung,
3. Schichten mit gleichzeitiger Sonnen- und Wärmeschutzwirkung.

Da alle Beschichtungen infolge Absorption oder Reflexion auf Sonnenlicht mehr oder weniger dämpfend wirken, sind Wärmeschutzschichten ohne jegliche Sonnenschutzwirkung nicht realisierbar.

Die bei Fensterverglasungen eingesetzten Sonnenschutzschichten ohne Wärmedämmwirkung können wiederum in drei Untergruppen gegliedert werden:

- a) überwiegend reflektierende Oxidschichten, sogenannte Lichtteiler, z. B. auf der Basis von Titan- oder Wismutoxid;
- b) überwiegend absorbierende Oxidschichten auf der Basis von Chrom-, Kobalt-, Eisen- und Nickeloxid oder auf der Basis von Titanoxid mit eingelagerten Gold- oder Palladiumatomen;
- c) überwiegend absorbierende Metall- oder Halbleiterschichten, z. B. auf der Basis von Chrom, Nickel, Titan, Nickelchrom, Edelstahl, speziellen Metallegierungen oder Silicium.

Die Wärmeschutzschichten ohne wesentliche Sonnenschutzwirkung sind in Halbleiterschichten und selekti-

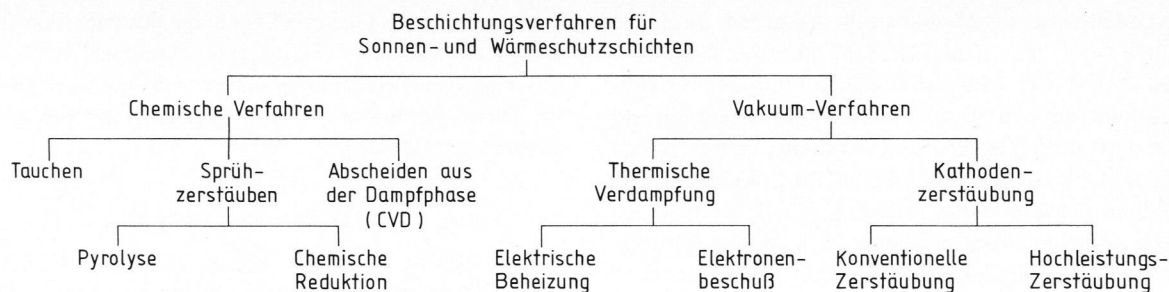


Bild 1. Übersicht der Beschichtungsverfahren für Sonnen- und Wärmeschutzschichten.

ve Metallschichten unterteilt. Bei den Halbleiterschichten handelt es sich um Beschichtungen auf der Basis von Zinn-, Indium-, Cadmiumoxid [3] oder Cadmiumstannat [4]. Diese Schichten sind schon seit längerer Zeit in Entwicklung. Die besten technischen Werte sind mit Schichten auf der Basis von Indiumoxid erzielt worden. Mit dieser Beschichtung ist maximal ein Infrarotreflexionsvermögen von 90 % möglich, wobei der Lichttransmissionsgrad in Isolierglasordnung maximal 75 % betragen kann [5]. Bis heute können jedoch Halbleiterschichten noch nicht industriell auf großflächige Glasscheiben mit ausreichender Qualität aufgebracht werden.

Bei den selektiven Metallschichten handelt es sich um Beschichtungen auf der Basis von Gold, Silber und Kupfer [6]. Von diesen drei Möglichkeiten werden bis heute jedoch nur Schichten auf der Basis von Gold mit einer Schichtdicke von 6 bis 10 nm und einem Lichttransmissionsgrad in Isolierglasordnung von 60 bis 65 % großtechnisch hergestellt [7]. Schichten auf der Basis von Silber und Kupfer befinden sich noch in der Entwicklung. Diese Schichten müssen aus Gründen der chemischen Beständigkeit in Schutzschichten eingebettet werden, was die Beschichtungsverfahren erheblich kompliziert und verteuert. Die Untersuchung der optischen Eigenschaften der selektiven Metallschichten [8] hat ergeben, daß mit Silberbeschichtungen die besten technischen Werte zu erzielen sind. Mit Dreifachschichtsystemen auf der Basis von Silber ist bei einem Infrarotreflexionsvermögen von etwa 90 % ebenfalls ein Lichttransmissionsgrad in Isolierglasordnung von 75 % zu erreichen. Die zweitbesten technischen Werte liefern Dreifachschichten auf der Basis von Gold. Die schlechtesten technischen Werte ergeben Mehrfachschichten auf der Basis von Kupfer. Diese Qualitätsabstufung der drei möglichen selektiven Beschichtungen ist im Absorptionsverhalten dieser Metalle im Bereich des sichtbaren Lichtes begründet.

Die Schichten mit gleichzeitiger Sonnen- und Wärmeschutzwirkung bestehen ebenfalls aus Schichtsystemen auf der Basis der drei selektiven Metallschichten Gold, Silber und Kupfer, wobei jedoch durch geeignete Mehrschichtenanordnung der Strahlungstransmissionsgrad dieser Schichten gegenüber den Wärmeschutzbeschichtungen herabgesetzt ist, ohne daß dabei das Infrarotreflexionsvermögen wesentlich verändert wird. Verglasungen

mit diesen Schichten haben im letzten Jahrzehnt eine wesentliche Rolle bei der Reduzierung der Klimatisierungskosten von Großobjekten, z. B. Verwaltungsbauten, Krankenhäusern, Schulen usw., gespielt. Sie werden in Zukunft sicher noch an Bedeutung gewinnen, da es mit diesen Beschichtungen möglich ist, die Fensterscheibe hinsichtlich ihrer Energiebilanz, d.h. Energiegewinn durch Sonneneinstrahlung und Energieverlust durch Auskühlung, optimal an die Klimaverhältnisse des jeweiligen Einsatzortes anzupassen.

2. Beschichtungsverfahren

Bild 1 zeigt eine Übersicht der heute für die Herstellung von Sonnen- und Wärmeschutzschichten auf Fensterscheiben eingesetzten Beschichtungsverfahren. Man erkennt, daß die Beschichtungsverfahren in chemische Verfahren und Vakuuumverfahren gegliedert werden können. Den chemischen Verfahren ist gemeinsam, daß der Beschichtungsprozeß unter Normaldruck durch chemische Umsetzung auf der zu beschichtenden Glasoberfläche stattfindet. Die Vakuuumverfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß im Vakuum in dampfförmigen Zustand versetzte Materialien auf der Glasoberfläche kondensieren.

2.1. Chemische Beschichtungsverfahren

Die chemischen Beschichtungsverfahren können wiederum in Tauchverfahren, Sprühzerstäubungsverfahren und Verfahren mit Abscheiden aus der Dampfphase untergliedert werden.

2.1.1. Tauchverfahren

Beim Tauchverfahren werden die zu beschichtenden Glasscheiben in ein Bad mit einer Lösung einer metallorganischen Verbindung getaucht und anschließend langsam herausgezogen. Dabei bleibt auf beiden Glasoberflächen ein dünner hydrolysierbarer Flüssigkeitsfilm haften. Durch eine anschließende Wärmebehandlung in einem Ofen bei 350 bis 450 °C wird der Flüssigkeitsfilm in einen Metalloxidfilm umgewandelt, der auf der Scheibenoberfläche fest haftet. Eine Beschreibung des Verfahrens liegt in [9] vor.

Die Gleichmäßigkeit und Schichtdicke des Flüssigkeitsfilms und damit letztlich auch die Gleichmäßigkeit

und Schichtdicke des Metalloxidfilms werden durch die Parameter Ziehgeschwindigkeit, Eintauchwinkel und Konzentration der Tauchlösung bestimmt. Das Verfahren erscheint einfach; es stellt jedoch hohe Ansprüche an die Klimatisierung der Produktionsräume, da mit hydrolysierbaren Flüssigkeiten gearbeitet wird. Außerdem ist bei diesem Verfahren die gleichmäßige Benetzung der Scheibenoberfläche entscheidend. Aus diesem Grunde müssen an die Qualität der Glasoberfläche besondere Anforderungen gestellt werden.

Als Tauchlösung wird vornehmlich die metallorganische Titanverbindung $TiCl_2(C_2H_5O)_2$ eingesetzt. Diese Verbindung ist hydrolysiert, wobei sich polykondensiertes Titan bildet. Durch Temperung bei Temperaturen von 350 bis 450 °C entsteht Titanoxid, wobei die Titanoxidmoleküle miteinander vernetzen.

Mit dem Tauchverfahren werden heute großtechnisch Sonnenschutzschichten ohne Wärmedämmwirkung auf der Basis reiner oder mit Palladium oder Gold dotierter Titanoxidschichten hergestellt [10]. Die reinen Titanoxidschichten wirken bei geeigneter Schichtdicke als Lichtteiler, d. h. Transmissions- und Reflexionsvermögen betragen etwa 50 %, die Absorption ist vernachlässigbar klein. Die Sonnenschutzwirkung beruht also auf überhöhter Reflexion der Sonnenstrahlen. Durch den Palladium- oder Goldzusatz wird das Absorptionsvermögen erhöht. Die mit dem Tauchverfahren hergestellten Schichten sind in der Regel mechanisch und chemisch stabil und können deshalb in Verbindung mit Einscheibenverglasung verwendet werden. Mit den z. Z. eingesetzten Produktionsanlagen können pro Jahr etwa 200 000 m² Fensterscheiben beschichtet werden. Bisher ist es aber noch nicht gelungen, mit diesem Verfahren großtechnisch Wärmeschutzschichten auf der Basis von Indiumoxid, Zinnoxid oder Cadmiumstannat herzustellen.

2.1.2. Sprühverfahren

Für die Beschichtung von Flachglas werden zwei Sprühverfahren eingesetzt. Ihnen ist gemeinsam, daß die

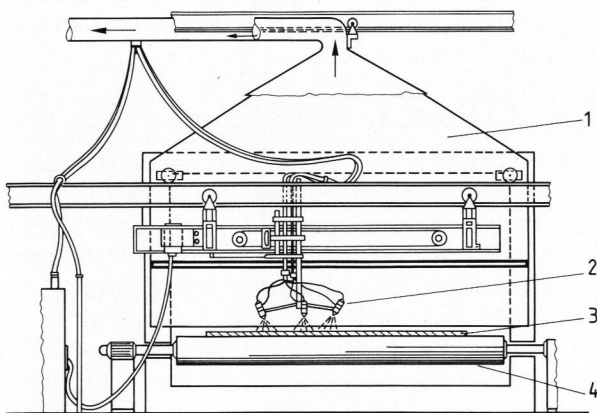


Bild 2. Schematische Darstellung einer Sprühvorrichtung für das Pyrolyseverfahren [11].

- | | |
|----------------------|---------------------------------|
| 1: Absaugvorrichtung | 3: zu beschichtende Glasscheibe |
| 2: Sprühvorrichtung | 4: Rollenband |

zu beschichtende Glasoberfläche mit Beschichtungsflüssigkeit besprüht wird. Sie unterscheiden sich durch den anschließenden Schichtbildungsprozeß, nämlich entweder durch thermische Zersetzung (Pyrolyse) oder durch chemische Reduktion.

2.1.2.1. Pyrolyseverfahren

Bei diesem Verfahren werden auf 260 bis 580 °C heiße Glasscheiben in einer Sprühkammer unter Luftatmosphäre geeignete Lösungen aufgesprüht. Als Sprühlösungen werden entweder wäßrige oder organische Lösungen von Metallsalzen oder organische Lösungen von metallorganischen Verbindungen eingesetzt, die sich beim Auftreffen auf den Glasscheiben thermisch zersetzen. Dabei kommt es zur Bildung und zum Niederschlag der entsprechenden Metalloxide.

Das Pyrolyseverfahren wird zur Beschichtung von großflächigen Glasscheiben heute vornehmlich in Verbindung mit dem Floatglasherstellungsprozeß am Anfang des Kühlkanals eingesetzt [11], um die Wärme des frisch geformten Glasbandes als Prozeßwärme für die Schichtbildung auszunutzen. In Bild 2 ist eine Sprühvorrichtung schematisch dargestellt. Sie enthält Sprühdüsen, in diesem Fall drei, die mit Hilfe einer Transportvorrichtung senkrecht zur Transportrichtung der Glasscheiben hin- und herbewegt werden. Die Lösungen werden mit Druckluft oder einem geeigneten Trägergas aufgesprüht. Wichtig ist, daß die Sprühvorrichtung thermisch so abisoliert ist, daß die Beschichtungsflüssigkeit auf die Glasscheiben trifft, bevor das Lösungsmittel völlig verdampft ist bzw. die Salze oder metallorganischen Verbindungen sich zersetzt haben. Vor und hinter der Sprühvorrichtung befinden sich Absaugvorrichtungen für die Entfernung überschüssiger Sprühlösung oder Reaktionsdämpfe.

Für die Gleichmäßigkeit der Beschichtung ist eine Reihe von Parametern wichtig, unter anderen:

- die chemische Natur der aufgesprühten Lösung,
- die Temperatur der Sprühlösung,
- die Konstruktion der Sprühpistole,
- der Abstand und Winkel der Sprühpistole zur Glasscheibe,
- die Sprühgeschwindigkeit,
- die Transportgeschwindigkeit der Glasscheibe,
- die Temperatur und die Temperaturgleichmäßigkeit der Glasscheibe,
- die Art der Absaugung vor und hinter der Sprühvorrichtung.

Es ist naheliegend, die Wärme des frisch geformten Glasbandes als Prozeßwärme für die Schichtbildung auszunutzen. Aus diesem Grunde haben in den vergangenen Jahren fast alle namhaften Glashütten der Welt z. T. mit erheblichem finanziellen Aufwand versucht, dieses Beschichtungsverfahren in Verbindung mit dem Floatglasherstellungsprozeß einzuführen. Es zeigte sich jedoch, daß es sehr schwierig ist, insbesondere dicke Schichten mit ausreichender Gleichmäßigkeit herzustellen. Zwar

produziert man heute in Verbindung mit dem Floatglasherstellungsprozeß etwa 70 nm dicke Mischoxidschichten auf der Basis von Kobalt, Chrom, Eisen und Nickel mit hoher Gleichmäßigkeit, aber hierbei handelt es sich um Sonnenschutzschichten mit überwiegendem Absorptionscharakter ohne Wärmedämmwirkung (Tabelle 1). Das angestrebte Ziel, das großtechnische Aufbringen von mindestens 300 nm dicken Zinnoxidwärmeschutzschichten mit einem Infrarotreflexionsvermögen von etwa 80 % konnte jedoch bisher mit diesem Verfahren nicht erreicht werden. Bei den Versuchen ergab sich eine Reihe von schwerwiegenden Problemen, die u. a. in der chemischen Zusammensetzung des Glases begründet sind und die bis heute nicht überwunden werden konnten.

Die mit dem Pyrolyseverfahren hergestellten Oxidschichten sind in der Regel mechanisch und chemisch stabil und können ebenfalls auf Einscheibenverglasung eingesetzt werden. Die Beschichtungskapazität in Verbindung mit dem Floatglasherstellungsprozeß beträgt pro Jahr einige Mio. Quadratmeter.

2.1.2.2. Chemisches Reduktionsverfahren

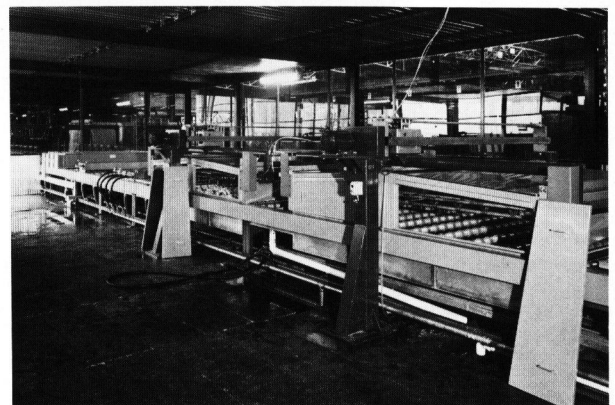
Das Sprühverfahren mit Schichtbildung durch chemische Reduktion wird seit mehreren Jahrzehnten in der Glasindustrie für die Belegung großflächiger Silberspiegel angewendet. Seit einigen Jahren wird es jedoch auch für die Herstellung transparenter Beschichtungen für Fensterverglasungen eingesetzt. Auch bei diesem Verfahren werden Lösungen auf die zu beschichtende Glasoberfläche aufgesprüht. Der Unterschied zum Pyrolyseverfahren besteht jedoch darin, daß die Lösungen auf raumtemperierte oder leicht erwärmte Glasscheiben aufgebracht werden und die Schichtbildung durch Reduktion des in Wasser gelösten Metallsalzes mit Hilfe der gleichzeitig aufgesprühten Reduktionslösung erfolgt. Zur Beschichtung laufen die Scheiben auf einem horizontalen Rollenband durch hintereinander geschaltete Sprühzonen. Die Anzahl der Sprühzonen wird durch die Anzahl der aufgetragenen Schichten bestimmt. Die einzelnen Sprühzonen sind mit Sprühvorrichtungen analog der in Bild 2 dargestellten ausgerüstet. Bei der Beschichtung von Glasscheiben ist es notwendig, in einer vorgeschalteten Sprühzone die zu beschichtenden Oberflächen durch Besprühen mit einer Zinnchloridlösung zu sensibilisieren. Für den Fall, daß Kobalt-, Nickel- oder Eisenschichten aufgebracht werden sollen, wird weiterhin empfohlen, nach der Sensibilisierung in einer weiteren Sprühzone die Oberfläche durch Besprühen mit einer Palladiumchloridlösung zu aktivieren. Durch diese Behandlung wird die Aktivierungsenergie für den Reduktionsprozeß an einigen Punkten auf der zu beschichtenden Glasoberfläche erniedrigt, an denen die Schichtbildung dann beginnt. Nach der letzten Sprühzone durchlaufen die beschichteten Scheiben eine Wasch- und anschließend eine Trockenzone. In Bild 3 ist eine Silberspiegel-Belegeanlage gezeigt, wie sie analog auch für die Herstellung transparenter Schichten eingesetzt wird.

Die Gleichmäßigkeit der Beschichtung wird auch bei diesem Verfahren durch eine Reihe von Faktoren bestimmt, unter anderen durch:

- a) die chemische Natur der eingesetzten Sprühlösungen, insbesondere deren pH-Wert;
- b) die Temperatur der aufgesprühten Sprühlösungen;
- c) die Art der Scheibenvorbereitung (Sensibilisierung und Aktivierung);
- d) die Sprühvorrichtung;
- e) die Aufsprühgeschwindigkeit;
- f) die Temperatur der zu beschichtenden Glasscheibe.

Mit dem chemischen Reduktionsverfahren wurden in der Vergangenheit transparente Goldschichten und werden heute noch transparente Kupfer-, Silber- und Nickelschichten hergestellt. Rezepturen für die Herstellung dieser Schichten sind in [12, 13 und 14] beschrieben. Die erzeugten Schichten sind in der Regel sehr dick und haben einen Lichttransmissionsgrad unter 30 %. Es ist mit diesem Verfahren bisher nicht gelungen, dünne Schichten mit einem Lichttransmissionsgrad über 50 % mit ausreichender Gleichmäßigkeit herzustellen. Bei der Untersuchung der Schichten zeigt sich, daß sie mehr oder weniger Inselstruktur haben. Diese Inselstruktur tritt um so deutlicher in Erscheinung, je dünner die Schichten sind; sie ist im Schichtbildungsprozeß begründet.

Die mit dem chemischen Reduktionsverfahren hergestellten Gold-, Silber- und Kupferschichten haben Sonnenschutz- und Wärmedämmeigenschaften, die Nickelschichten jedoch nur Sonnenschutzigenschaften (Tabelle 1). Die Schichten sind mechanisch und chemisch so stabil, daß sie in Verbindung mit Isolierscheiben, geschützt im Zwischenraum, eingesetzt werden können.



Waschzone Versilberung Verkupferung
Zinnsalzauffrag

Bild 3. Silberspiegel-Belegeanlage nach dem chemischen Reduktionsverfahren¹⁾.

¹⁾ Werksfoto der Eugen Klöpffer GmbH & Co., Dortmund. Für die freundliche Genehmigung zur Veröffentlichung des Fotos wird der Eugen Klöpffer GmbH & Co. bestens gedankt.

Wegen des niedrigen Lichttransmissionsgrades sind die Schichten in unseren Breiten nur in Sonderfällen einsetzbar. Beschichtungsanlagen auf der Basis des chemischen Reduktionsverfahrens können eine Produktionskapazität pro Jahr bis zu etwa 1,5 Mio. m² haben.

2.1.3. Verfahren mit Abscheiden aus der Dampfphase

In der angelsächsischen Literatur wird die Beschichtung durch Abscheiden aus der Dampfphase „Chemical Vapour Deposition“ oder kurz „CVD“ genannt. Das Verfahren wird schon seit einigen Jahren für die Herstellung von Halbleiter-Bauelementen auf der Basis von Silicium industriell eingesetzt [15]. Seit neuestem wird es jedoch auch für die Beschichtung großflächiger Glasscheiben angewendet [16].

Das CVD-Verfahren hat sehr viel Ähnlichkeit mit dem Pyrolyseverfahren. Auch bei dem CVD-Verfahren erfolgt die Schichtbildung durch Umsetzung des Beschichtungsmaterials an der heißen Glasoberfläche. Im Gegensatz zum Pyrolyseverfahren läßt man jedoch beim CVD-Verfahren mit Hilfe eines Trägergases gasförmiges oder dampfförmiges Beschichtungsmaterial über die zu beschichtende Glasoberfläche streichen. Dabei kommt es zur thermischen Zersetzung, gegebenenfalls auch zur chemischen Reaktion gleichzeitig einströmender Gase oder Dämpfe, und zur Schichtbildung. Das Verfahren wird ebenfalls in Verbindung mit dem Floatglasherstellungsprozeß angewendet, jedoch wie in Bild 4 zu erkennen ist, am Ende der Zinnbadzone, d. h. auch hier wird die Wärme des frisch geformten Glasbandes als Prozeßwärme für die Schichtbildung ausgenutzt. Das Verfahren ist in [17] ausführlich beschrieben.

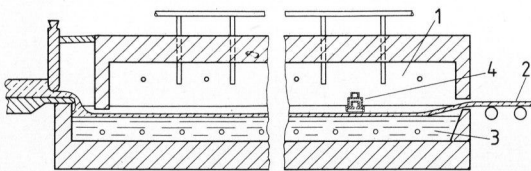


Bild 4. Schematische Darstellung des CVD-Verfahrens für großflächige Beschichtungen in Verbindung mit dem Floatglasherstellungsprozeß [17].

- 1: Badzone des Floatglasherstellungsprozesses
2: Glasband
3: Zinnbad
4: Verteiler des Beschichtungsgases

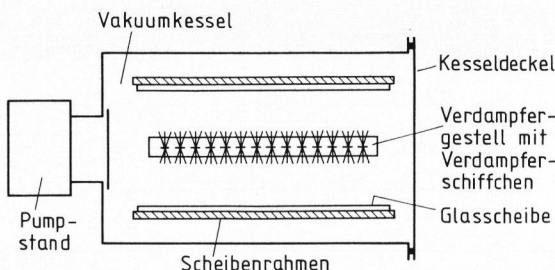


Bild 5. Schematische Darstellung der Beschichtungsanlage zum chargenweise arbeitenden, statischen Aufdampfverfahren.

Zur Erzielung gleichmäßiger Beschichtungen auf großflächigen Glasscheiben kommt es entscheidend darauf an, daß das Beschichtungsmaterial durch einen geeigneten Verteiler in der richtigen Konzentration gleichmäßig in Kontakt mit der zu beschichtenden heißen Glasoberfläche tritt. Außerdem spielen wie beim Pyrolyseverfahren die Temperatur und die Temperaturgleichmäßigkeit der zu beschichtenden Glasscheibe eine wesentliche Rolle. Bei der z. Z. hergestellten Beschichtung handelt es sich um eine Sonnenschutzschicht ohne Wärmedämmwirkung auf der Basis von Silicium (Tabelle 1) mit einer Schichtdicke von etwa 30 nm. Die Beschichtung ist chemisch und mechanisch hinreichend stabil, so daß sie auf Einscheibenverglasung eingesetzt werden kann. Die Beschichtungskapazität des CVD-Verfahrens in Verbindung mit dem Floatglasherstellungsprozeß beträgt pro Jahr einige Mio. Quadratmeter.

Mit dem CVD-Verfahren können prinzipiell auch Wärmeschutzschichten auf der Basis von Halbleitersdioxid-schichten hergestellt werden. Großtechnisch wird es hierfür jedoch noch nicht eingesetzt. Vermutlich ist auch die Abscheidungsrate des CVD-Prozesses für diese Beschichtung zu gering, um wirtschaftlich wirksame Wärmeschutzschichten herzustellen. Da außerdem diese Beschichtungen auf Glasscheiben mit einer Temperatur über 500 °C aufgebracht werden müssen, um ein ausreichendes Infrarotreflexionsvermögen zu erzielen, ist mit den gleichen Schwierigkeiten auf Grund der chemischen Zusammensetzung des Glases zu rechnen, wie sie auch beim Pyrolyseverfahren aufgetreten sind.

2.2. Vakuumverfahren

Allen Vakuumbeschichtungsverfahren – in der angelsächsischen Literatur auch „Physical Vapour Deposition“ oder kurz „PVD“ genannt – ist die Überführung von festen Beschichtungsmaterialien unter Vakuum in den dampfförmigen Zustand mit anschließender Kondensation auf der zu beschichtenden Glasoberfläche gemeinsam. Die Verfahren unterscheiden sich in der Technologie, wie die festen Materialien in den dampfförmigen Zustand überführt werden. Die für die großflächige Glasbeschichtung angewendeten Verfahren können in (siehe Bild 1) Verfahren mit thermischer Verdampfung und Verfahren mit Kathodenzerstäubung untergliedert werden.

2.2.1. Verfahren mit thermischer Verdampfung

Bei den angewendeten Verfahren mit thermischer Verdampfung kann wiederum unterschieden werden zwischen Verdampfen durch elektrische Beheizung von Verdampferschiffchen und Verdampfen durch Elektrodenbeschuß.

2.2.1.1. Verdampfen durch elektrische Beheizung von Verdampferschiffchen

Das Verdampfen durch elektrische Beheizung von Verdampferschiffchen wird in zwei Varianten großtechnisch für die Beschichtung von Fensterscheiben einge-

setzt. Das eine Verfahren ist ein chargenweise arbeitendes, statisches Verfahren, das in [18] beschrieben ist. Bild 5 enthält die schematische Darstellung der Beschichtungsanlage zu diesem Verfahren. In einem Vakuumkessel sind senkrecht stehend ein Verdampfergestell und rechts und links davon in etwa 50 cm Abstand je ein Scheibenrahmen für die Halterung der zu beschichtenden Scheiben angeordnet. Während des Beschichtungsprozesses sind sowohl das Verdampfergestell als auch die Scheibenrahmen im Kessel fest positioniert. Aus diesem Grund wird das Verfahren auch als „statisch“ gekennzeichnet. Das Verdampfergestell ist gitterartig mit etwa 300 Verdampferschiffchen bestückt; es wirkt deshalb als Verdampferfeld. Verdampft wird nach beiden Seiten des Verdampfergestells gleichzeitig, und zwar quantitativ, d.h. für jede Charge müssen die Verdampferschiffchen mit einer ausgewogenen Materialmenge entsprechend der gewünschten Schichtdicke neu beladen werden. Die Verdampferschiffchen sind elektrisch in drei Gruppen aufgeteilt, die getrennt ansteuerbar sind, so daß Schichtsysteme mit bis zu drei unterschiedlichen Schichten aufgedampft werden können. Das Beschichtungsverfahren verläuft so, daß der Kessel nach dem Einfahren der beiden Scheibenrahmen und des Verdampfergestells auf Hochvakuum (etwa 10^{-5} mbar) evakuiert wird. Die Scheiben werden dann einem Glimmreinigungsprozeß bei erhöhtem Druck (etwa 10^{-2} mbar) unterzogen. Anschließend erfolgt der eigentliche Aufdampfprozeß unter Hochvakuumbedingungen (10^{-4} bis 10^{-5} mbar). Danach wird der Kessel belüftet, und sowohl die Scheibenrahmen als auch das Verdampfergestell werden außerhalb des Kessels für eine neue Charge vorbereitet.

Da die Verdampferschiffchen als punktförmige Dampfquellen wirken, ist es erstaunlich, daß die Überlagerung der Materialströme der großen Anzahl von Verdampferschiffchen überhaupt zu großflächigen, gleichmäßig dicken Schichten führt. Es zeigt sich jedoch, daß sogar Dreifachschichtsysteme mit ausgezeichneter Gleichmäßigkeit erzeugt werden können, wenn folgende Kriterien beachtet werden:

- die Konstruktion der Verdampferschiffchen,
- die Einwaage der Verdampferschiffchen in Abhängigkeit von der Positionierung im Verdampferfeld,
- eine geeignete Haftschrift zwischen Glas und der weiteren Schichtfolge,
- die Aufdampfgeschwindigkeit,
- der Hochvakuumdruck beim Aufdampfprozeß.

Mit dem Verfahren können sowohl Schichten mit ausschließlicher Sonnenschutzwirkung, z. B. auf der Basis von Nickel, Chrom, Titan, Nickel-Chrom oder speziellen Metallegierungen (Tabelle 1) als auch Schichten mit gleichzeitiger Sonnen- und Wärmeschutzwirkung z. B. auf der Basis der selektiven Metalle Gold, Silber und Kupfer aufgebracht werden. Insbesondere ist das Verfahren für die Herstellung von Dreifachschichtsystemen auf der Basis der selektiven Metallschichten geeignet, mit denen neben Sonnenschutz und Wärmedämmung Ent-

spiegelung (Transmissionserhöhung) oder architektonisch wirkungsvolle Farbgebung der Fensterscheiben erzielt wird [19]. Die Beschichtungen auf der Basis von Gold, Silber und Kupfer sind mechanisch und chemisch so stabil, daß sie in Verbindung mit Isolierscheiben geschützt im Zwischenraum eingesetzt werden können. Die Beschichtungskapazität der arbeitenden Anlagen beträgt pro Jahr etwa 50 000 m².

Das zweite Verfahren ist ein chargenweise arbeitendes, dynamisches Verfahren, das in [20] beschrieben ist. Der wesentliche Unterschied zum statischen Verfahren ist, daß bei diesem Verfahren Glasscheiben auf Scheibenrahmen zur Beschichtung horizontal über Verdampfungseinrichtungen geführt werden und daß aus den Verdampferschiffchen nicht quantitativ, sondern kontinuierlich verdampft wird. Da die Scheiben während des Beschichtungsprozesses bewegt werden, handelt es sich um ein „dynamisches Verfahren“. Die Beschichtungsanlage zu diesem Verfahren ist in Bild 6 schematisch dargestellt. Sie besteht im wesentlichen aus einem Eingang- und Ausgangsspeicher mit zwischengeschalteter Bedampfungskammer. Die Bedampfungskammer ist mit drei hintereinander angeordneten Verdampfungseinrichtungen bestückt, mit denen bis zu drei unterschiedliche Schichten aufgebracht werden können. Die Verdampfungseinrichtungen bestehen aus länglichen Schiffchen mit automatischer Zuführung des Bedampfungsmaterials. Zur Entfernung der adsorbierten Wasserhaut werden die Scheiben und Scheibenrahmen vor dem Einlaß in den Eingangsspeicher in einem Vormagazin auf etwa 200 °C erwärmt. Das Beschichtungsverfahren geht so vonstatten, daß der Eingangsspeicher vom Vormagazin aus mit horizontal übereinander angeordneten Scheibenrahmen gefüllt und dann die Anlage auf Hochvakuum evakuiert wird. Anschließend werden die Rahmen zur Beschichtung einzeln hintereinander durch die Bedampfungskammer zum Ausgangsspeicher transportiert, wo sie wie im Eingangsspeicher übereinander horizontal liegend abgestapelt werden. Zum Entladen und erneutem Beladen wird die gesamte Anlage belüftet. Da die Glasscheiben horizontal liegend durch die Anlage transportiert werden, ist

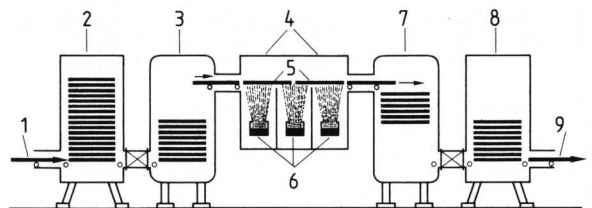


Bild 6. Schematische Darstellung der Beschichtungsanlage zum chargenweise arbeitenden, dynamischen Aufdampfverfahren [20].

- | | |
|--|--|
| 1: Einlaß des gereinigten Flachglases | 5: zu bedampfendes Flachglas |
| 2: Vormagazin, dient gleichzeitig zum Ausheizen des Flachglases | 6: Verdampfer, geregelt in Abhängigkeit z. B. von der Transmission |
| 3: Hochvakuumspeicher, Eingang | 7: Hochvakuumspeicher, Ausgang |
| 4: Bedampfungskammer zum Aufbringen von drei Schichten, Druck $p \approx 1,3 \cdot 10^{-4}$ mbar | 8: Speicher |
| | 9: zur Weiterverarbeitung |

wegen Bruchgefahr nur die Beschichtung von Scheiben mit begrenzten Abmessungen möglich. Hierdurch wird das Verfahren sehr eingeschränkt.

Die Gleichmäßigkeit der Beschichtung wird auch bei dieser Technologie im Prinzip durch die gleichen Kriterien bestimmt wie beim statischen Verfahren. Da kontinuierlich aufgedampft wird, werden jedoch hohe Anforderungen an die Messung und Regelung der Aufdampftrate und an die Technik der Verdampferanlagen gestellt.

Mit dem Verfahren können prinzipiell die gleichen Materialien aufgedampft werden wie mit dem statischen Verfahren. Großtechnisch werden jedoch im wesentlichen Sonnenschutzschichten mit gleichzeitiger Wärmedämmwirkung auf der Basis von Kupfer mit Siliciumoxid-Schutz- und Haftsichten hergestellt (Tabelle 1). Diese Schichten sind ebenso nur in Verbindung mit Isolierscheiben geschützt im Zwischenraum anwendbar. Die Beschichtungskapazität der z. Z. industriell eingesetzten Anlage beträgt pro Jahr etwa 50 000 m².

2.2.1.2. Verdampfen durch Elektronenbeschuß

Auch auf der Grundlage des Verdampfens durch Elektronenbeschuß ist eine Verfahrensentwicklung für die Beschichtung großflächiger Glasscheiben durchgeführt worden. Bei dieser Technologie wird das Beschichtungsmaterial mit Hilfe einer sogenannten Elektronenkanone durch einen Elektronenstrahl quasi punktförmig erhitzt und auf diese Weise in den dampfförmigen Zustand versetzt. Gegenüber dem Verdampfen aus Schiffchen hat dieses Verfahren den Vorteil, daß keine chemische Reaktion zwischen den Verdampferschiffchen und dem Beschichtungsmaterial stattfindet und somit eine Reihe von Beschichtungen durchgeführt werden kann, die mit der Schiffchenverdampfung nicht möglich sind.

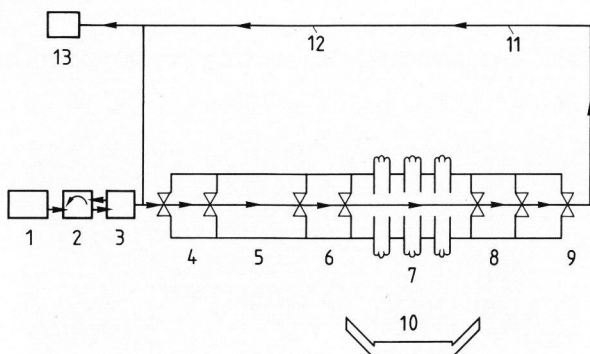


Bild 7. Schematische Darstellung des Verfahrens mit halbkontinuierlich arbeitender Durchlaufanlage auf der Basis des Verdampfens durch Elektronenbeschuß [21].

- | | |
|---|------------------------|
| 1: Waschmaschine | 7: Beschichtungskammer |
| 2: Kipptisch | 8: Isolationskammer |
| 3: Beladestation | 9: Ausgangskammer |
| 4: Eingangskammer | 10: Schaltpult |
| 5: Glimmkammer | 11: Endkontrolle |
| 6: Isolationskammer mit Heizvorrichtung | 12: Rücktransportband |
| | 13: Entladestation |

Das großtechnisch eingesetzte Verfahren mit halbkontinuierlich arbeitender Durchlaufanlage ist in [21] beschrieben und in Bild 7 schematisch dargestellt. Die zu beschichtenden Scheiben durchlaufen nach der Reinigung auf Scheibenrahmen aufgespannt paarweise senkrecht stehend:

- a) die Eingangskammer, mit der die Scheiben in die unter Vakuum stehende Anlage eingeschleust werden;
- b) die Glimmkammer, in der die Scheiben einer Glimmreinigung unterzogen werden;
- c) die Hochvakuumisolationenkammer, in der die Scheiben gleichzeitig etwas angewärmt werden;
- d) die eigentliche Beschichtungskammer, in der unter Hochvakuum (etwa 10^{-5} mbar) die Scheiben von der Kammerwand her mit dreireihig nebeneinander angeordneten Verdampferquellen beschichtet werden, während sie mit konstanter Geschwindigkeit an den Verdampferquellen vorbeilaufen;
- e) die nachgeschaltete Hochvakuumisolationenkammer;
- f) die Ausgangskammer, mit der die Scheiben wiederum in den Außenraum ausgeschleust werden.

Danach werden die Scheibenrahmen entladen und gelangen wieder zur Beladestation. Das Verfahren wird deshalb „halbkontinuierlich“ genannt, weil die Scheibenpaare zwar nacheinander, d. h. kontinuierlich mit konstanter Geschwindigkeit die Beschichtungskammer, jedoch taktweise alle übrigen Kammern der Anlage durchlaufen. Mit der Anlage können maximal drei Schichten hintereinander aufgebracht werden. Der Beschichtungsprozess läuft vollautomatisch ab.

Das aufwendigste Anlagenteil sind die drei Verdampferreihen zu beiden Seiten der Beschichtungskammer. Jede Verdampferreihe besteht aus vier Verdampferquellen mit drei Elektronenkanonen, für deren Betrieb jeweils 50 kW elektrische Leistung benötigt werden. Die Anlage ist insgesamt also mit 72 Elektronenkanonen bestückt, für die eine Gesamtanschlußleistung von 3,6 MW benötigt wird.

Beim Betrieb der Anlage hat sich gezeigt, daß es äußerst schwierig ist, durch Verdampfen mit Elektronenbeschuß gleichmäßig dicke, halbdurchlässige, d. h. relativ dünne, Metallschichten herzustellen. Diese Technologie eignet sich mehr für die Aufbringung sehr dicker Schichten, da die Aufdampfraten sehr hoch und sehr schwierig zu regeln sind. Ein weiterer Nachteil der Technologie ist, daß der Verlust an Beschichtungsmaterial sehr groß ist.

Das Verfahren wird bis heute nur von einem Unternehmen angewendet. Es werden mit ihm Sonnenschutzschichten ohne Wärmedämmwirkung auf der Basis von Chrom und Chromoxid (Tabelle 1) mit einem maximalen Lichttransmissionsgrad von 30 % hergestellt. Mit der Anlage können auch gleichzeitig Siliciumoxid-Schutzschichten aufgebracht werden, durch die die Chrombeschichtung mechanisch und chemisch stabil und damit in Ver-

bindung mit Einscheibenverglasung einsetzbar wird. Die Beschichtungskapazität der Anlage beträgt pro Jahr etwa 1 Mio. m².

2.2.2. Verfahren mit Kathodenzerstäubung

Bei der Kathodenzerstäubung erfolgt das Verdampfen des Beschichtungsmaterials durch Energiezufuhr infolge Impulsübertragung. Das Beschichtungsmaterial wird mit Hilfe eines elektrischen Gleichstromfeldes durch Gasionen, vornehmlich Argonionen, aus einer Gasentladung bombardiert, wobei aus dem Oberflächenbereich Materie in Form von Atomen oder Molekülen abgelöst wird. Auf diese Weise entsteht ebenfalls ein Materialdampf, der auf der zu beschichtenden Oberfläche kondensiert. Das Beschichtungsmaterial befindet sich auf den sogenannten Kathoden, von denen es kontinuierlich abgetragen wird.

Für die Beschichtung großflächiger Glasscheiben sind chargenweise arbeitende Anlagen und halbkontinuierlich arbeitende Durchlaufanlagen entwickelt worden. Bei den chargenweise arbeitenden Anlagen werden längliche Kathoden während des Beschichtungsprozesses in 3 bis 12 cm Abstand an den zu beschichtenden Scheiben vorbeigeführt. Die Kathoden sind senkrecht zur Bewegungsrichtung angeordnet. Bei den halbkontinuierlich arbeitenden Durchlaufanlagen hingegen werden mit umgekehrter Kinematik die Scheiben während des Beschichtungsprozesses an den länglichen Kathoden vorbeigeführt. In beiden Fällen handelt es sich also um dynamische Verfahren. Ein statisches Zerstäubungsverfahren mit Kathoden, die die zu beschichtenden Scheiben überdecken, kann aus physikalischen und technischen Gründen bei der großflächigen Beschichtung nicht eingesetzt werden. Der Vorteil der Kathodenzerstäubung ist, daß das Beschichtungsmaterial kontinuierlich und über die Länge der Kathoden gesehen gleichmäßig und kontrolliert abgetragen werden kann und somit Schichten reproduzierbar mit hoher Gleichmäßigkeit aufgebracht werden können. Die Kathodenzerstäubung zeichnet sich weiterhin dadurch aus, daß der Verlust an Beschichtungsmaterial sehr gering ist.

Für die Beschichtung großflächiger Glasscheiben werden heute zwei Zerstäubungstechnologien eingesetzt, und zwar (Bild 1) die konventionelle Kathodenzerstäubung und neuerdings auch die Hochleistungs-Kathodenzerstäubung.

2.2.2.1. Konventionelle Kathodenzerstäubung

Die konventionelle Kathodenzerstäubung ist eine der ältesten Beschichtungstechnologien für die Herstellung von Sonnen- und Wärmeschutzschichten auf Fensterscheiben. Die erste Beschichtungsanlage dieser Art war eine chargenweise arbeitende Anlage (siehe Bild 5 in [23]) auf der Grundlage der von Holland [22] vorgeschlagenen Sektor-Kathodenanordnung. Sie war so konzipiert, daß während des Beschichtungsprozesses die zu

beschichtenden Glasscheiben horizontal liegend über V-förmige Kathodenplatten rotierten. Die Produktionsversuche ergaben jedoch, daß mit dieser Verfahrenstechnik aus verschiedenen Gründen keine gleichmäßigen Schichten auf großflächigen Glasscheiben hergestellt werden können. Aus diesem Grunde wurde die Anlage entsprechend den gesammelten Erfahrungen umgebaut [24]. Das Anlagenkonzept wurde später weiterentwickelt (Bild 8). Mit dieser chargenweise arbeitenden Beschichtungsanlage (Bild 9) werden heute großtechnisch Sonnen- und Wärmeschutzschichten auf Fensterscheiben aufgebracht. Es können mit ihr bis zu 12 Scheibenrahmen mit aufgespannten Scheiben gleichzeitig beschichtet werden. Ein Nachteil dieser Anlage ist jedoch,

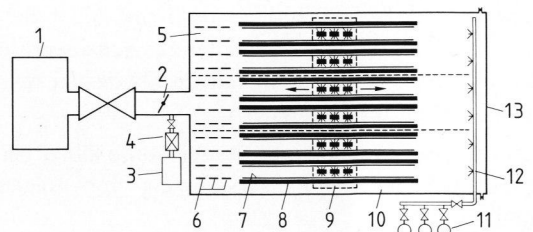


Bild 8. Schematische Darstellung der chargenweise arbeitenden Beschichtungsanlage mit konventioneller Kathodenzerstäubung [6].

- | | |
|--|--|
| 1: Pumpensatz | 8: Scheibenrahmen |
| 2: Drosselklappe | 9: Kathodentransportvorrichtung mit Kathodensätzen |
| 3: Turbomolekularpumpensatz | 10: Vakuumschmelzofen |
| 4: Drucktransformator mit Massenspektrometer | 11: Vorratsflaschen für Zerstäubungsgas |
| 5: Einbrennzone | 12: Zerstäubungsgaseinlaß |
| 6: Einbrennblende | 13: Kesseldeckel |
| 7: Glasscheibe | |

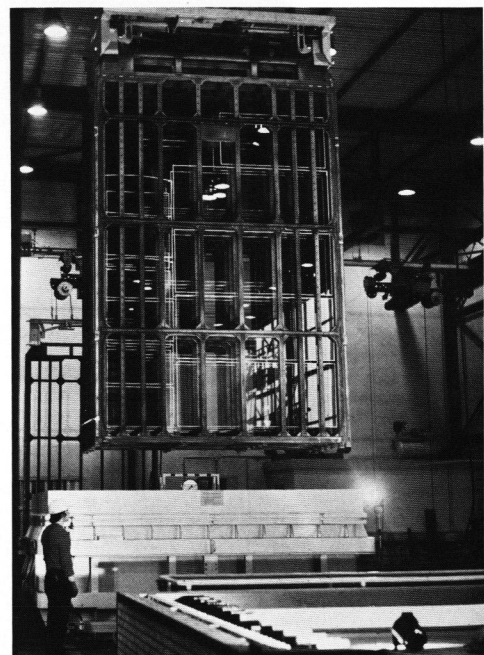


Bild 9. Chargenweise arbeitende Beschichtungsanlage mit konventioneller Kathodenzerstäubung [6].

daß die Scheibenrahmen mit einem Kran senkrecht in den Vakuumkessel eingebracht werden müssen, was sehr aufwendig und zeitraubend ist. Es lag deshalb nahe, das Anlagenkonzept beim Bau einer weiteren Anlage um 90° zu drehen, so daß nun die Chargierung in einfacher Weise horizontal durchgeführt werden kann. Dieser weiterentwickelte Anlagentyp ist in [6 und 25] beschrieben. Das Beschichtungsverfahren verläuft bei diesem Anlagenkonzept so, daß die senkrecht angeordneten Scheibenrahmen mit den aufgespannten Scheiben in den Vakuumkessel eingebracht werden und dann der Kessel auf den Beschichtungsdruck von etwa 10^{-2} mbar evakuiert wird. Anschließend wird das Zerstäubungsgas, vornehmlich Argon, eingelassen und die Kathoden durch Vorzerstäuben gegen Blenden gereinigt. Danach erfolgt die Beschichtung der Scheiben, indem die Kathoden passagenweise an den Scheiben vorbeigeführt werden. Durch die Anzahl der Passagen wird die Schichtdicke bestimmt. Nach der Beschichtung wird der Kessel belüftet, die Scheibenrahmen werden herausgenommen und außerhalb des Kessels für eine neue Charge vorbereitet.

Die Gleichmäßigkeit der Beschichtung hängt bei der konventionellen Kathodenzerstäubung von folgenden Parametern ab:

- dem Druck des Zerstäubungsgases;
- dem Restanteil des Zerstäubungsgases;
- dem Abstand zwischen zu beschichtender Scheibenoberfläche und Kathode;
- der elektrischen Spannung, mit der die Zerstäubung betrieben wird;
- der Geschwindigkeit der Kathodenbewegung.

Die chargenweise arbeitende Beschichtungsanlage auf der Basis der konventionellen Kathodenzerstäubung eignet sich insbesondere für die Aufbringung von Beschichtungsmaterial mit hoher Zerstäubungsrate. Hierzu zählen insbesondere die für Sonnen- und gleichzeitig Wärmeschutz geeigneten selektiven Metallschichten Gold, Silber und Kupfer (Tabelle 1) sowie Wismutoxid und teiloxydiertes Indium [26], wobei die Oxide reaktiv, d. h. durch Zerstäuben der Metalle in sauerstoffhaltiger

Atmosphäre [27], aufgebracht werden. Zuerst wurden mit diesen Anlagen Sonnenschutzschichten mit gleichzeitiger Wärmedämmwirkung auf der Basis von Gold und Wismutoxid hergestellt. In den letzten Jahren werden die Anlagen jedoch verstärkt für die Herstellung von hochtransparenten Wärmeschutzschichten, ebenfalls auf der Basis von Gold und Wismutoxid (Haftschicht) [7], eingesetzt. Neuerdings ist es auch gelungen, Wärmeschutzschichten auf der Basis von Kupfer mit einer Wismutoxidschutzschicht herzustellen. Alle Beschichtungen sind nur in Verbindung mit Isolierscheiben, d. h. geschützt im Zwischenraum, einsetzbar. Die teiloxydierten Indiumschichten eignen sich nicht als Wärmeschutzschichten [28].

Das Anlagenkonzept hat den Vorteil, daß gleichzeitig mehrere nebeneinanderstehende Glasscheiben beschichtet werden können, wodurch der Nachteil der relativ geringen Zerstäubungsrate bei der konventionellen Zerstäubung abgeschwächt wird. Mit den Anlagen können auf der Basis von Gold je nach Anzahl und Größe der Scheibenrahmen pro Jahr 200 000 bis 750 000 m² wärmeschutzbeschichtete Scheiben hergestellt werden.

Auf der Grundlage der konventionellen Kathodenzerstäubung ist auch eine halbkontinuierlich arbeitende Durchlaufanlage entwickelt worden, die in [18] beschrieben ist. Das Prinzip der Beschichtungskammer ist in Bild 10 dargestellt. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß mehrere senkrecht angeordnete Scheibenrahmen mit den aufgespannten zu beschichtenden Scheiben in eine Eingangskammer eingebracht werden, die dann evakuiert wird. Zur Beschichtung durchlaufen die Scheibenrahmen hintereinander einzeln die Beschichtungskammer und gelangen von dort in die Ausgangskammer, aus der sie dann gemeinsam wieder ausgeschleust werden. Die Beschichtungskammer bleibt während des Ein- und Ausschleusprozesses unter Vakuum. Die Gleichmäßigkeit der Beschichtung wird bei dieser Beschichtungsanlage von den gleichen Parametern bestimmt wie bei der eben beschriebenen chargenweise arbeitenden Anlage.

Der Vorteil der Anlage ist, daß die Kathoden immer unter Vakuum bleiben. Dadurch können Metalle beschichtet werden, die an Luft in einer sehr dünnen Oberflächenschicht oxidieren, z. B. Nickelchrom, und die deshalb mit den chargenweise arbeitenden Anlagen nur nach einem langwierigen Vorzerstäubungsprozeß beschichtbar sind. Der Nachteil ist jedoch, daß von den Scheibenrahmen an Luft eine Menge Wasserdampf adsorbiert wird, der unter Vakuum langsam desorbiert und die metallische Beschichtung leicht oxidierbarer Metalle sehr erschwert. Aus diesem Grunde müssen vor der Beschichtung dieser Metalle die Scheibenrahmen durch Tempern oder intensive Glimmreinigung entwässert werden, was sehr aufwendig ist.

Mit der Anlage werden heute großtechnisch im wesentlichen Silberschichten mit Haft- und Schutzschichten aus Nickelchrom aufgebracht, die während einer

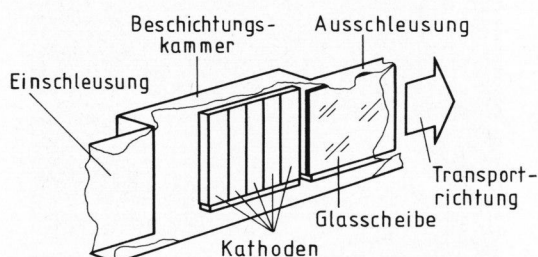


Bild 10. Schematische Darstellung der Beschichtungskammer zur halbkontinuierlich arbeitenden Durchlaufanlage mit senkrecht angeordneten Kathoden [18].

Passage hintereinander aufgestäubt werden. Die Schichten haben Sonnen- und gleichzeitig Wärmeschutzwirkung (Tabelle 1) und können nur in Verbindung mit Isolierscheiben eingesetzt werden. Für hochtransparente Wärmeschutzbeschichtungen eignet sich die Schichtkombination nicht, da die Nickelchromschicht stark absorbierend wirkt. Ursprünglich war geplant, daß die aufgestäubten Schichten in der gleichen Beschichtungskammer mit einer Spezialglasschutzschicht durch Verdampfen mit Elektronenbeschuß abgedeckt werden. Die Kombination von Zerstäuben und Aufdampfen in einer Beschichtungskammer hat sich jedoch in der Praxis nicht bewährt. Mit der z. Z. großtechnisch eingesetzten Anlage können pro Jahr etwa 100 000 m² Fensterscheiben mit dem Dreifachschichtsystem auf der Basis von Silber und Nickelchrom hergestellt werden.

Um die aufwendige Entwässerung der Scheibenrahmen zu vermeiden, wurde eine halbkontinuierlich arbeitende Durchlaufanlage auf der Basis der konventionellen Kathodenzerstäubung ohne Scheibenrahmen vorgeschlagen [29], die in Bild 11 schematisch dargestellt ist. Die Scheiben laufen bei dieser Anlage horizontal liegend über ein Rollenband von der Einschleuskammer zur Einlaufpufferkammer, von wo aus sie mit konstanter Geschwindigkeit durch hintereinander geschaltete Beschichtungskammern bis zur Auslaufpufferkammer transportiert werden. Von hier aus gelangen sie über die Ausschleuskammer wieder in den Außenraum. Wichtig ist, daß auch bei diesem Anlagenkonzept die Beschichtungskammern kontinuierlich unter Vakuum gehalten werden und daß vor und hinter den Beschichtungskammern sogenannte Isolationskammern angeordnet sind, durch die das Eindringen von Fremdgas in die Beschichtungskammern vermieden wird. Dem Nachteil dieses Anlagenkonzeptes, daß die Scheiben zur Beschichtung unter den Kathoden hergeführt werden und somit die zu beschichtende Scheibenoberfläche nach oben liegt und vor der Beschichtung durch Staub verunreinigt wird, kann durch geschickten Einlaß des Zerstäubungsgases entgegengewirkt werden. Ein schwerer wiegender Nachteil ist jedoch, daß für die technisch interessanten Dreifachschichtsysteme mit einer Oxid/Me-

tall/Oxid-Schichtfolge [8] wegen des unterschiedlichen Zerstäubungsgases, in dem diese Schichten aufgebracht werden müssen, drei hintereinander geschaltete Beschichtungskammern notwendig sind und deswegen die Anlagen je nach Scheibenabmessung bis zu 100 m lang und deshalb sehr aufwendig werden.

2.2.2.2. Hochleistungs-Kathodenzerstäubung

Infolge unterschiedlicher Bindungskräfte der Atome im Festkörpergitter ist bei der Kathodenzerstäubung die Zerstäubungsrate materialabhängig. Es gibt Materialien, und hierzu zählen u. a. wie im vorangehenden Kapitel schon erwähnt, die technisch interessanten selektiven Metalle Gold, Silber und Kupfer, deren Zerstäubungsrate bei konventioneller Zerstäubung hoch ist. Bei der Mehrzahl der Beschichtungsmaterialien ist die Zerstäubungsrate jedoch niedrig, so daß lange Beschichtungszeiten erforderlich sind und somit die Beschichtungsverfahren auf der Basis der konventionellen Kathodenzerstäubung nicht wirtschaftlich sind. In den letzten Jahren ist es jedoch gelungen, mit Hilfe von Magnetfeldern die Gasionenkonzentration für den Zerstäubungsprozeß erheblich zu erhöhen. Dadurch können bis zu einem Faktor 10 höhere Zerstäubungsraten gegenüber der konventionellen Kathodenzerstäubung erzielt werden, was die Wirtschaftlichkeit der Kathodenzerstäubungsverfahren deutlich verbessert. Man nennt die magnetfeldunterstützte Zerstäubung auch „Hochleistungs-Kathodenzerstäubung“ oder in der angelsächsischen Literatur auch „Magnetron Sputtering“. Die Technik ist in [30] ausführlich beschrieben.

Die Hochleistungs-Kathodenzerstäubungstechnik kann grundsätzlich in allen drei in Abschnitt 2.2.2.1. beschriebenen Anlagenkonzepten an Stelle der konventionellen Kathoden eingesetzt werden. Die Beschichtungsverfahren sowie die Vor- und Nachteile der einzelnen Anlagenkonzepte ändern sich hierdurch nicht. Die Hochleistungskathoden werden bis heute jedoch nur in halbkontinuierlich arbeitenden Durchlaufanlagen eingesetzt, und zwar sowohl mit senkrechter Kathodenanordnung, d. h. in Verbindung mit Scheiben, die mit

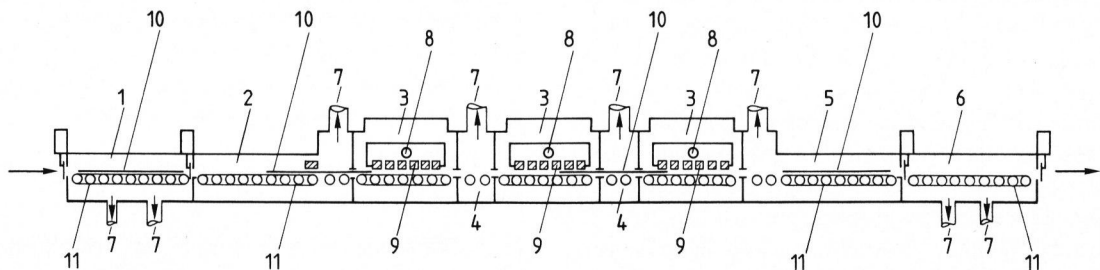


Bild 11. Schematische Darstellung der halbkontinuierlich arbeitenden Durchlaufanlage mit horizontal angeordneten Kathoden [29].

- | | | | |
|------------------------|------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| 1: Einschleuskammer | 4: Isolationskammer | 7: Vakuumpumpenanschluß | 10: Glasscheibe |
| 2: Einlaufpufferkammer | 5: Auslaufpufferkammer | 8: Zerstäubungsgaseinlaß | 11: horizontales Rollenband |
| 3: Beschichtungskammer | 6: Ausschleuskammer | 9: Kathode | |

senkrecht angeordneten Scheibenrahmen transportiert werden, als auch mit horizontaler Kathodenanordnung, d. h. mit Transport der zu beschichtenden Scheiben über ein horizontales Rollenband [31]. Der Zerstäubungsdruck ist bei der Hochleistungs-Kathodenzerstäubung in der Regel um eine Größenordnung niedriger als bei der konventionellen Zerstäubung (etwa 10^{-3} mbar).

Mit dem Verfahren werden z. Z. großtechnisch sowohl Sonnenschutzschichten auf der Basis von Edelstahl und Titan mit Titanoxidschutzschichten als auch Sonnenschutzschichten mit gleichzeitiger Wärmedämmwirkung auf der Basis von Kupfer, ebenfalls mit Titanoxidschutzschichten, hergestellt (Tabelle 1). In Entwicklung sind hochtransparente Wärmeschutzschichten auf der Basis von Kupfer mit Titanoxidschutzschichten. Die Schichten auf der Basis von Kupfer können nur in Verbindung mit Isolierscheiben geschützt im Zwischenraum eingesetzt werden, wohingegen die Edelstahl- und Titanbeschichtungen auch auf Einscheibenverglasungen anwendbar sind. Es wurden mit der Hochleistungs-Kathodenzerstäubungstechnik auch hochtransparente Wärmeschutzschichten auf der Basis von Indiumoxid entwickelt, jedoch sind die Herstellungskosten dieser Beschichtungen sehr hoch. Mit den halbkontinuierlichen Durchlaufanlagen können pro Jahr in der Größenordnung von 1 Mio. m^2 Fensterscheiben beschichtet werden.

3. Entwicklungstendenzen

Untersucht man die heute großtechnisch für die Beschichtung von Fensterscheiben eingesetzten Verfahren, so fällt auf, daß die chemischen Beschichtungsverfahren bis auf einige Produkte auf der Basis von Kupfer- und Silberschichten, die nur von einer Firma mit dem chemischen Reduktionsverfahren produziert werden, ausschließlich für die Herstellung von Sonnenschutzbeschichtungen ohne Wärmedämmwirkung eingesetzt werden. Da einerseits bei der Mehrzahl der Anlagen mit chemischen Beschichtungsverfahren die Produktionskapazität sehr hoch ist, andererseits jedoch reine Sonnenschutzbeschichtungen nur bei der Verglasung von Großprojekten wie Verwaltungsbauten, Schulen, Krankenhäusern usw. zur Reduzierung der Klimatisierungskosten eingesetzt werden, existiert auf dem Markt ein Überangebot dieser Scheiben. Ein weiterer Nachteil der chemischen Beschichtungsverfahren ist ihre geringe Flexibilität; sie arbeiten in der Regel nur wirtschaftlich, wenn ein Schichttyp kontinuierlich gefertigt wird. Die Beschichtung in Verbindung mit dem Floatglasherstellungsprozeß hat darüber hinaus den gravierenden Nachteil, daß zwei diffizile Produktionsprozesse gleichzeitig einwandfrei funktionieren müssen, um ein Produkt mit ausreichender Qualität herstellen zu können. Es verwundert deshalb nicht, daß die Entwicklung der chemischen Beschichtungsverfahren auf dem Gebiet der Sonnenschutzgläser z. Z. stagniert. In den letzten Jahren ist nur ein neues Produkt auf dem Markt erschienen, das

mit dem CVD-Verfahren auf der Basis einer Siliciumbeschichtung hergestellt wird.

Mit Vakuumbeschichtungsverfahren können demgegenüber alle in Tabelle 1 aufgeführten Funktionsschichten hergestellt werden. Aber auch hier ist inzwischen in der Produktparte Sonnenschutzgläser, im wesentlichen mit erhöhter Wärmedämmung, wegen des begrenzten Marktes und der vielen im Einsatz befindlichen Anlagen die Beschichtungskapazität größer als die Nachfrage. Es wird heute eine große Produktpalette dieser Gläser angeboten, die mit Vakuumbeschichtungsverfahren, insbesondere mit chargenweise arbeitenden Anlagen, hergestellt werden. Dies ist möglich, weil die chargenweise arbeitenden Anlagen in der Regel sehr flexibel sind, d. h. es können mit ihnen ohne große Umstellungen Aufträge von 100 bis 10 000 m^2 Umfang mit unterschiedlicher Beschichtung bezüglich Farbe und technischer Werte gefertigt werden. Gerade die große Farbpalette der Scheiben eröffnet dem Architekten zahlreiche Variationsmöglichkeiten bei der Fassadengestaltung. Darüber hinaus wird in Zukunft die Anpassung der technischen Werte an die Klimaverhältnisse des Einsatzortes der Verglasung an Bedeutung gewinnen, um einer ausgegogenen Energiebilanz möglichst nahezukommen. Aus diesem Grunde werden auch in Zukunft die chargenweise arbeitenden Vakuumbeschichtungsverfahren für die Herstellung von Sonnenschutzgläsern mit erhöhter Wärmedämmung, d. h. auf der Basis selektiver Metallschichten, eine wichtige Rolle spielen.

Gläser mit erhöhter Wärmeschutzwirkung ohne wesentlichen Sonnenschutzeffekt werden in den letzten Jahren aus Gründen der Energieverteilung im Wohnungsneubau und in der Altbauanierung gefordert. Hierfür werden Scheiben mit einer Standardbeschichtung benötigt, für die ein sehr großer Markt existiert und für deren Herstellung die chemischen Beschichtungsverfahren geradezu prädestiniert erscheinen. Leider hat jedoch die Entwicklung hochtransparenter Wärmedämmschichten mit chemischen Verfahren trotz intensiver Bemühungen bisher nicht zum Erfolg geführt. Für die Herstellung dieser Beschichtungen haben sich bisher Vakuumverfahren mit Kathodenzerstäubungstechnologie durchgesetzt.

Es werden heute verstärkt chargenweise arbeitende Anlagen eingesetzt, mit denen vornehmlich Wärmeschutzschichten auf der Basis von Gold hergestellt werden. Damit Wärmeschutzschichten im großen Umfang produziert werden können, muß die Beschichtung eine Reihe von Forderungen erfüllen, z. B.:

- a) sie muß auf technisch sauberen Scheiben möglich sein;
- b) die Schichten müssen abrieb- und waschfest sein;
- c) die Schichten müssen lagerfähig sein;
- d) die beschichteten Scheiben müssen mit den modernen Automaten zugeschnitten werden können;

e) die Schichten müssen vom Scheibenrand leicht entfernbar sein, damit eine einwandfreie Verklebung im Isolierglasverbund möglich ist, oder sie müssen mit den Isolierglasklebern kompatibel sein.

Daraus folgt, daß die Beschichtung in den modernen Isolierglasherstellungsprozeß voll integrierbar sein muß. Dies ist z. Z. nur mit Schichten auf der Basis von Gold möglich, wobei der hohe Preis des Goldes ein weitgehendes Recycling der Abfälle und des Ausschusses erfordert. In der Entwicklung sind z. Z. Wärmeschutzschichten auf der Basis von Silber und Kupfer, wobei mit Silberbeschichtungen die besten technischen Werte zu erzielen sind [8]. Dies bedeutet jedoch nicht, daß Kupferbeschichtungen technisch uninteressant sind. Ob sich die konventionelle oder die Hochleistungs-Kathodenzerstäubung durchsetzen wird, hängt von der Weiterentwicklung der Beschichtungsmöglichkeiten bei der konventionellen Kathodenzerstäubung ab. Da die Hochleistungs-Kathodenzerstäubung von Hause aus den Vorteil hoher Zerstäubungsraten hat, ist eine wirtschaftliche Beschich-

tung mit dieser Technologie weniger materialabhängig als mit der konventionellen Kathodenzerstäubung.

Sollte der derzeitige Trend zu den Wärmeschutzschichten auf der Basis der selektiven Metalle anhalten, so sind halbkontinuierlich arbeitende Durchlaufanlagen mit einer Beschichtungskapazität über 1 Mio. m²/a für Großhersteller von Isolierglas zu empfehlen. Diese Firmen haben auch das technische Personal für den Betrieb und den Unterhalt dieser relativ komplizierten Anlagen. Die chargenweise arbeitenden Anlagen eignen sich demgegenüber mehr für kleine und mittlere Isolierglashersteller. Diese Anlagen sind der Betriebsgröße des jeweiligen Anwenders einschließlich Entwicklungsmöglichkeiten anpaßbar. Die chargenweise arbeitenden Anlagen sind platzsparend, einfach in der Handhabung und haben eine große Produktionssicherheit. Beide Zerstäubungstechnologien (konventionelle und Hochleistungs-Kathodenzerstäubung) sind sowohl bei den chargenweise als auch bei den halbkontinuierlich arbeitenden Durchlaufanlagen einsetzbar.

4. Literatur

- [1] Maissel, L. I. und Glang, R. (Hrsg.): Handbook of thin film technology. New York: McGraw-Hill 1970.
- [2] Vossen, J. L. und Kern, W. (Hrsg.): Thin film processes. New York: Academic Press 1978.
- [3] Vossen, J. L.: Transparent conducting films. In: Hass, G.; Francombe, M. H. und Hoffmann, R. W. (Hrsg.): Physics of thin films. Vol. 9. New York: Academic Press 1977. S. 1–71.
- [4] Dislich, H.; Hinz, P. und Wolf, G.: Verfahren zur Herstellung von Cadmium-Stannat-Schichten auf Substraten, vorzugsweise auf Glas, in einem Tauchverfahren. DAS-Nr. 27 55 468. Kl. C 03 C, Gr. 17/22. Pat. ab 13. 12. 1977, DAS 31. 5. 1979.
- [5] Groth, R.: Untersuchungen an halbleitenden Indiumoxidschichten. phys. stat. sol. **14** (1966) S. 69–75.
- [6] Gläser, H.-J.: Sputtering plant for the deposition of Au, Ag and Cu films on glass sheets up to 3,00 by 4,00 meters. In: Dobrozemsky, R.; Rüdener, R.; Viehböck, F. P. u. a. (Hrsg.): Proc. 7th Internat. Vacuum Congress and 3rd Internat. Conf. on Solid Surfaces. Wien: 1977. S. 1575–1578.
- [7] Gläser, H.-J.: Verbesserung der Wärmedämmung bei Isoliergläsern. Glastechn. Ber. **50** (1977) S. 248–256.
- [8] Gläser, H.-J.: Improved insulating glass with low emissivity coatings based on gold, silver, or copper films embedded in interference layers. Glass Technol. (In Vorb.)
- [9] Schröder, H.: Oxide layers deposited from organic solutions. In: Hass, G. und Thun, R. E. (Hrsg.): Physics of thin films. Vol. 5. New York: Academic Press 1969. S. 87–141.
- [10] Klein, W.: Anwendung farbneutraler Reflexionsgläser im Hochbau. Glastechn. Ber. **51** (1978) S. 217–225.
- [11] Donley, H. E.; Rieser, R. G. und Wagner, W. E.: Coated glass sheet and method for making the same. US-Pat. — Nr. 3 660 061 v. 2. 5. 1972. [Ref. Offenlegungsschriften u. ausld. Pat. 1974, Nr. 1, S. P45.]
- [12] Miller, R. G.: Transparent copper coated glass articles and improved electroless method for producing said articles. US-Pat. — Nr. 3 457 138 v. 22. 7. 1969.
- [13] Miller, R. G. und Cavitt, R. L.: Electroless process for forming thin metal films. US-Pat. — Nr. 3 671 291 v. 20. 6. 1972.
- [14] Franz, H. und Crissman, L. B.: Catalytic sensitization of substrates for metallization. US-Pat. — Nr. 3 798 050 v. 19. 3. 1974.
- [15] Amick, J. A.; Schnable, G. L. und Vossen, J. L.: Deposition techniques for dielectric films on semiconductor devices. J. Vac. Sci. Technol. **14** (1977) S. 1053–1063.
- [16] Pilkington Brothers Ltd., St. Helens (England): Reflectafloat 33/52 (Silver). Glass Age **21** (1978) Nr. 3, S. 48.
- [17] Verfahren und Vorrichtung zum Überziehen von Flachglas mit einem gleichmäßigem Siliziumüberzug und dessen Verwendung. DBP. — Nr. 25 26 209. Kl. C 03 C, Gr. 17/22. Pat. ab 12. 6. 1975, ausgeg. 5. 4. 1979. [Ref. Glastechn. Ber. **53** (1980) Nr. 1, 80R0184.]
- [18] Kienel, G. und Walter, H.: Sputtering optical thin films on large surfaces. Research/Development Mag. **24** (1973) S. 49–53.
- [19] Groth, R.: Vakuumbeschichtete Sonnenschutzgläser für die Bauindustrie. Glastechn. Ber. **50** (1977) S. 239–247.
- [20] Schiller, S. und Becker, H.-J.: Oberflächenveredlung von Flachglas durch Aufbringung dünner Schichten. Technik **28** (1973) S. 257–261.
- [21] Grubb, A. D.: Design and operation of a large scale semicontinuous electron beam evaporator. J. Vac. Sci. Technol. **10** (1973) S. 53–57. [Ref. Glastechn. Ber. **47** (1974) 74R0950.]
- [22] Holland, L.: A new apparatus for cathodic sputtering. Nature **177** (1956) S. 1229.
- [23] Schiller, S.; Wenzel, B.; Effenberger, D. u. a.: Zur Anwendung der Bedampfungstechnik in der Flachglasindustrie. Silikatechn. **21** (1970) S. 40–44. [Ref. Glastechn. Ber. **44** (1971) R71-1316.]
- [24] Brichard, E.: Procédé et dispositif pour le recouvrement sous vide de matière en feuilles par volatilisation cathodique de la substance de recouvrement. Frz.-Pat. Nr. 1 425 640 v. 3. 2. 1965. [Ref. Glastechn. Ber. **40** (1967) S. P64.]
- [25] Gläser, H.-J. und Beckmann, H.: Vorrichtung zum Beschichten großflächiger Platten wie Glasscheiben, Keramik- oder Kunststoffplatten und dgl. mittels Kathodenzerstäubung. DBP. — Nr. 2 116 190. Kl. C 23 C, Gr. 15/00. Pat. ab 2. 4. 1971, ausgeg. 30. 8. 1979. [Ref. Glastechn. Ber. **53** (1980) Nr. 6, 80R1216.]

- [26] Gläser, H.-J.: Hochtransparente Leitgläser für Flüssigkristallzellen. *Glastechn. Ber.* **50** (1977) S. 266–270.
- [27] Heller, J.: Reactive sputtering of metals in oxidizing atmospheres. *Thin Solid Films* **17** (1973) S. 163–176.
- [28] Gläser, H.-J.: Entwicklung eines industriellen Verfahrens zur Herstellung von In_2O_3 -Beschichtungen für die Verbesserung des k-Wertes von Isolierscheiben. Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben des BMFT, Förderungskennzeichen ET 5001A. 1977.
- [29] Gläser, H.-J.: Vorrichtung zum kontinuierlichen, einseitigen Beschichten von Platten, wie Glasscheiben, Keramik- oder Kunststoffplatten und dgl. mittels Kathodenzerstäubung. DAS-Nr. 21 14 470. Kl. C 23 C, Gr. 15/00. Pat. ab 25. 3. 1971, DAS 13. 2. 1975.
- [30] Waits, R. K.: Planar magnetron sputtering. *J. Vac. Sci. Technol.* **15** (1978) S. 179–187.
- [31] Airco-Temescal, Berkeley (USA): Airco-Temescal's new glass coating plant. 80R1596