



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 10 2007 007 755 A1 2008.08.14

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2007 007 755.8

(22) Anmeldetag: 13.02.2007

(43) Offenlegungstag: 14.08.2008

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C09D 1/00** (2006.01)

*C09D 5/18* (2006.01)

*C09D 5/38* (2006.01)

*B05D 3/02* (2006.01)

(71) Anmelder:

**Bayerisches Zentrum für Angewandte  
Energieforschung e.V., 97074 Würzburg, DE**

(72) Erfinder:

**Manara, Jochen, Dr., 97074 Würzburg, DE;  
Arduini-Schuster, Mariacarla, 97273 Kürnach, DE;  
Reidinger, Matthias, 91245 Simmelsdorf, DE;  
Scherdel, Christian, 97230 Estenfeld, DE**

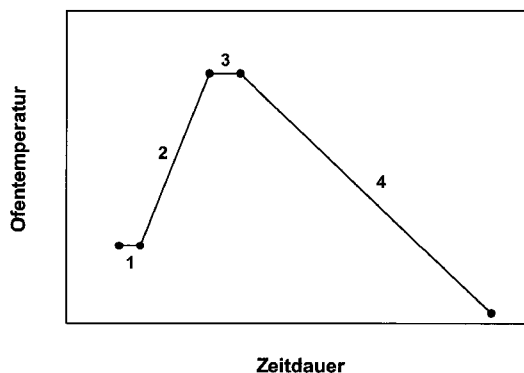
**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung einer niedrigemittierenden Metalloxid-Beschichtung**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer niedrigemittierenden Beschichtung (low-e Beschichtung) auf Metalloxid-Basis, die mittels eines Sol-Gel-Prozesses und eines erfindungsgemäßen Heizschemas aufgebracht wird.

Die low-e Beschichtung zeichnet sich dadurch aus, dass sie bei Raumtemperatur einen geringen thermischen Emissionsgrad von 0,2 und darunter aufweist. Außerdem ist die Beschichtung im visuellen Spektralbereich weitgehend transparent, d. h. der visuelle Transmissionsgrad liegt oberhalb von 0,8.

Beschichtet werden überwiegend Glas, glasierte Materialien, Keramiken und allgemein Materialien, die Temperaturen von bis zu 450°C aushalten.



## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer niedrigemittierenden Beschichtung (low-e Beschichtung) auf Metalloxid-Basis, die mittels eines Sol-Gel-Prozesses und einem erfindungsgemäßen Heizschema aufgebracht wird. Die low-e Beschichtung zeichnet sich dadurch aus, dass sie bei Raumtemperatur einen geringen thermischen Emissionsgrad aufweist. Außerdem ist die Beschichtung im visuellen Spektralbereich weitgehend transparent, d. h. es handelt sich um eine transparente leitfähige Beschichtung (TCO: transparent conductive Oxide), die einen geringen Emissionsgrad im Infraroten mit einem hohen Transmissionsgrad im Sichtbaren verbindet. Dies ist auf die halbleitenden Eigenschaften des dotierten Metalloxids zurück zu führen.

[Stand der Technik]

**[0002]** Bereits bei Raumtemperatur liegt der Anteil der Wärmestrahlung an der gesamten Wärmeübertragung zwischen Oberflächen in der gleichen Größenordnung wie der Anteil der Konvektion. Die Reduktion des Emissionsgrades führt zu einer Verminderung des gesamten Wärmeübergangs, da der Anteil des Gesamtwärmetransports durch Infrarotstrahlung verringert wird. Beispielsweise bedeutet dies, dass durch den Einsatz von low-e Beschichtungen der Wärmedurchgangskoeffizient (U-Wert) einer Verglasung erheblich gesenkt werden kann.

**[0003]** Gläser und andere nichtmetallische Substanzen besitzen in der Regel einen hohen Emissionsgrad im infraroten Spektralbereich. Dies bedeutet, dass diese elektrisch nichtleitenden Materialien einen hohen Anteil der Wärmestrahlung aus der Umgebung absorbieren. Gleichzeitig strahlen sie, entsprechend ihrer Temperatur, auch eine große Wärmemenge an die Umgebung ab.

**[0004]** Der Emissionsgrad einer metallischen oder halbleitenden Oberfläche korreliert mit der elektrischen Leitfähigkeit. Die freien Ladungsträger bewirken eine Reflexion der einfallenden elektromagnetischen Strahlung. Aus einer hohen elektrischen Leitfähigkeit resultiert daher ein hoher Reflexionsgrad und damit verbunden auch ein geringer Emissionsgrad. Im Gegensatz zu Metallen können Halbleiter auch bei größerer Schichtdicke im Sichtbaren transparent sein. Dies liegt in der Bandstruktur der Halbleiter begründet. Im sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich können durch einfallende Photonen keine Anregungen der Energieniveaus stattfinden. Die Grenzwellenlänge bis zu der ein Halbleiter transparent ist, wird als Plasmawellenlänge bezeichnet und hängt im Wesentlichen von der Ladungsträgerdichte des Halbleiters ab, die über dessen Dotierung gezielt eingestellt werden kann. Ab der Plasmawellenlänge fällt der Transmissionsgrad stark ab, wäh-

rend der Reflexionsgrad stark zunimmt. Eine Zunahme des Reflexionsgrades ist, wie bereits gesagt, mit einer Abnahme des Emissionsgrades verbunden.

**[0005]** Bei Wärmeschutzverglasungen wird normalerweise eine Plasmawellenlänge von 2,5  $\mu\text{m}$  angestrebt, so dass die Solarstrahlung durch die Scheibe gelangen und das Gebäude erwärmen kann, während nur wenig Wärme bei Raumtemperatur aus dem Gebäude an die Umgebung abgestrahlt wird. Bei Sonnenschutzverglasungen verschiebt man die Plasmawellenlänge zu kürzeren Wellenlängen hin, so dass weniger Solarstrahlung in das Gebäude gelangen kann. Gleichzeitig wird auch bei Sonnenschutzverglasungen eine geringere Wärmemenge an die Umgebung abgestrahlt.

**[0006]** Darüber hinaus ist eine selektive Beschichtung wünschenswert, die neben einem geringen Emissionsgrad im Infraroten einen hohen Transmissionsgrad im Sichtbaren aufweist. Dadurch kann bei transparenten Materialien die Durchsicht erhalten werden und bei opaken Materialien die Farbe.

**[0007]** Zur Reduktion des Wärmetransports durch Verglasungen werden spezielle low-e Beschichtungen eingesetzt. Dabei handelt es sich in der Regel um transparente metallische Beschichtungen.

**[0008]** Hierzu werden hinreichend dünne Metallfilme (z. B. Silber) auf Glas aufgebracht, die im solaren und/oder sichtbaren Spektralbereich transparent und gleichzeitig im infraroten Wellenlängenbereich hochreflektierend sind.

**[0009]** Die Aufbringung erfolgt in der Form so genannter Soft- oder Hard-Coatings. Die Soft-Coatings werden in einem Vakuumprozess aufgebracht (z. B. PVD oder Sputterprozess) und erreichen Emissionsgrade von weniger als 0,03. Da es sich hierbei allerdings um mechanische Beschichtungsprozesse handelt, weisen die Schichten eine relativ niedrige Abrieb- und Kratzfestigkeit auf. Ein weiterer Nachteil ist die geringe Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit der Metalle. Die Hard-Coatings – häufig auf Metalloxid-Basis – werden dagegen auf das noch heiße Glassubstrat aufgebracht und sind daher deutlich stabiler. Diese erreichen aber wiederum nur Emissionsgrade von minimal 0,15.

**[0010]** Transparente Schichten auf metallischer Basis sind nur bei kleinen Schichtdicken transparent, während halbleitende Schichten auch bei größeren Schichtdicken noch einen hohen Transmissionsgrad im Sichtbaren aufweisen. Die Empfindlichkeit metallischer Schichten gegenüber Oxidation und Korrosion ist gerade bei dünnen metallischen Schichten relativ hoch, insbesondere die Oxidationsprozesse erhöhen den Emissionsgrad erheblich. Im Gegensatz dazu weisen Metalloxidbeschichtungen mit halbleitenden

Eigenschaften, bei denen es sich ja bereits um Oxide handelt, eine starke Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit auf.

**[0011]** Die oben genannten Glasbeschichtungsverfahren sind kostenintensiv und bedeuten einen relativ hohen apparativen Aufwand. Eine Möglichkeit zur Herstellung der gewünschten Beschichtungen auf Metalloxidbasis bietet die Sol-Gel Technik. Mit dem Sol-Gel Verfahren kann eine hohe Kratz- und Abriebfestigkeit erreicht werden, da hier eine erhöhte Anhaftung an das Substrat erreicht wird. Die Eigenschaften der low-e Schicht sowie die Dotierung des Metalloxids lassen sich durch eine definierte Variation der Zusammensetzung des Sols gezielt einstellen.

**[0012]** Beim Sol handelt es sich um eine kolloidale Suspension von Festkörperpartikeln in einem Lösungsmittel, wobei das Sol im hier relevanten Fall in der Regel aus Metallsalzen oder Metallalkoholaten als Vorstufenverbindungen besteht. Als Gel wird ein dreidimensionales Netzwerk dieser Nanopartikel bezeichnet, das eine weiche Konsistenz und einen noch erheblichen Anteil an Lösungsmitteln aufweist. Beim Sol-Gel Prozess handelt es sich schließlich um ein nasschemisches Verfahren, bei dem sich durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen Cluster bilden, die sich zu einem Gel zusammen lagern. Neben dieser Festlegung werden häufig auch Sole aus redispersierten Nanopulvern und Hybridbeschichtungen zur Sol-Gel Technologie gezählt.

**[0013]** Hinsichtlich der Art der Aufbringung des Sols auf das Substrat besteht eine große Flexibilität. Möglich sind beispielsweise Aufbringungen mittels Rakeln, Fluten (Flogt Coating), Schleudern (Spin-Coating), Tauchziehen (Dip-Coating), Sprühen (Spray-Coating), Roller-Coating, etc., die alle unter Luftatmosphäre durchgeführt werden können.

**[0014]** Die Gelschicht muss abschließend noch einem Heizprozess unterworfen werden, um das restliche Lösungsmittel auszutreiben und um die Funktionsschicht mit den gewünschten Eigenschaften zu erzeugen.

**[0015]** Das Sol-Gel Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass damit große Substratflächen relativ preisgünstig und mit relativ geringem technischem Aufwand beschichtet werden können, allerdings konnten auf diese Weise nur relativ hohe Emissionsgrade erzielt werden. Bisher war es jedoch nicht möglich mit einem Sol-Gel-Verfahren Emissionsgrade unter 0,4 im Infraroten bei einem Transmissionsgrad von über 0,8 im Sichtbaren zu erzielen.

[Aufgabe der Erfindung]

**[0016]** Ziel ist es, die Herstellung einer stabilen

low-e Beschichtung mit einem geringen thermischen Emissionsgrad, insbesondere etwa 0,2 oder darunter, mittels eines Sol-Gel-Verfahrens zu erreichen. Der visuelle Transmissionsgrad soll dabei mehr als 0,8 betragen. Da die Verwendung von TCOs auf Metalloxidbasis die Wärmeabstrahlung einer Oberfläche deutlich reduziert und überdies einen hohen Lichttransmissionsgrad aufweist, werden diese Materialien für das Sol-Gel-Verfahren eingesetzt.

**[0017]** Als Beschichtungsmaterial können Metalloxide, wie beispielsweise ITO (Zinn dotiertes Indiumoxid), FTO (Fluor dotiertes Zinnoxid) oder ATO (Antimon dotiertes Zinnoxid) eingesetzt werden, die halbleitende Eigenschaften besitzen. Es bietet sich auch die Verwendung weiterer Materialien an, wie CdO, ZnO, Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>(CTO) usw., die undotiert oder mit verschiedenen Substanzen dotiert sein können, wie z. B. Al:ZnO (Aluminium dotiertes Zinkoxid).

**[0018]** Die Vorteile von Metalloxidbeschichtungen, die mittels Sol-Gel Technik aufgebracht werden, liegen in der Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit sowie in der hohen mechanischen Stabilität und Abriebfestigkeit.

**[0019]** Die zu beschichtenden Substrate sind Glas, glasierte Materialien und Keramiken. Auch Metalle können mit den korrosionsbeständigen Metalloxidschichten belegt werden. Im Allgemeinen können alle Substrate beschichtet werden, die eine Prozesstemperatur von mindestens 450°C aushalten.

**[0020]** Um nach der „nassen“ Beschichtung der Substrate das restliche Lösungsmittel aus dem Gel auszutreiben und um die Funktionsschicht mit den gewünschten Eigenschaften zu erzeugen, muß das Gel abschließend noch einem definierten Heizprozess unter vorgegebener Gasatmosphäre unterworfen werden. Nur mit diesem speziellen, erfindungsgemäßen Ausheizverfahren können die gewünschten Eigenschaften der Metalloxidbeschichtung, d. h. Emissionsgrade von 0,2 und kleiner erreicht werden.

**[0021]** Als besonders günstig erweist sich folgendes Verfahren zur Erzielung einer niedrigemittierenden Beschichtung mit den oben beschriebenen Eigenschaften: Zunächst wird ein entsprechendes Sol auf Metalloxidbasis (z. B. ITO) benötigt. Dieses Sol wird z. B. mittels Tauchziehen (Dip-Coating) auf ein Glassubstrat aufgebracht. Das beschichtete Glas muss anschließend zur vollständigen Austreibung des Lösungsmittels und zur endgültigen Schichtausbildung einem vorgegebenen Temperaturprogramm sowie einer definierten Gasatmosphäre unterworfen werden.

**[0022]** Die Zusammensetzung des Ausgangs-Sols kann variieren, je nach gewünschter Dicke und Zusammensetzung der Metalloxidschicht (z. B. Dotierung, Material). Im Falle einer ITO-Beschichtung

(Zinn dotiertes Indiumoxid) können die Ausgangsmaterialien beispielsweise Indium, Indiumnitrat, Indiumchlorid oder ITO-Pulver sein. Bei Verwendung nanoskaliger ITO-Pulver liegt das ITO bereits in der später benötigten Form vor und muss nicht erst erzeugt werden. Die Verwendung von Indium bzw. Indiumnitrat erleichtert dagegen die Aufbringung des Sols auf das Substrat. Indiumnitrat lässt sich auch aus Indium und Salpetersäure herstellen. Indiumnitrat kann z. B. in Ethanol und Aceton gelöst werden. Acetylaceton und Essigsäure dienen dabei als Stabilisatoren bzw. Komplexbildner. Die Dotierung kann durch die Zugabe von Zinnchlorid erfolgen. Von Vorteil ist die Verwendung von ITO (Zinn-dotiertes Indiumoxid) mit einer Konzentration zwischen 8 Gew.-% und 12 Gew.-% im Sol bei einem Dotierungsverhältnis In:Sn zwischen 95:5 und 70:30. Sehr gute Ergebnisse erhält man bei einer Konzentration von 10 Gew.-% und einem Dotierungsverhältnis von 80:20.

**[0023]** Bei Substraten aus Glas oder mit glasierter Oberfläche empfiehlt es sich, vorher eine Silicaschicht auf das Glas aufzubringen, die als Schutzbarriere dient, da sie das Eindringen von Ionen aus dem Glas (z. B.  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$ ) in die Metalloxidschicht verhindert. Diese Ionen können als Störstellen die Funktionsfähigkeit der low-e Schicht negativ beeinflussen.

**[0024]** Es können – je nach gewünschter Schichtdicke – eine oder mehrere Schichten des Sols aufgebracht werden. Jede einzelne (noch nasse) Schicht wird jeweils einem Heizprozess in Normalatmosphäre unterworfen (siehe [Fig. 1](#)) werden, um die Kristallisation zu ITO zu erreichen. Bei diesem „Zwischenheizen“ wird das Substrat bei erhöhter Temperatur getrocknet (1), danach langsam auf eine höhere Temperatur aufgeheizt (2), anschließend bei dieser höheren Temperatur gehalten (3) und abschließend langsam auf Raumtemperatur abzukühlen (4). Insbesondere ist folgendes Heizschema von Vorteil: Für die Trocknungsphase (1) eine Zeit von 15 min bis 25 min bei einer Temperatur von 140°C bis 160°C; für die Aufheizphase (2) 60 min bis 70 min auf 450°C bis 500°C; für die Haltephase 20 min bis 40 min bei 450°C bis 500°C; und für die Abkühlphase auf Raumtemperatur mindestens 4 Stunden (um Spannungsrisse zu vermeiden).

**[0025]** Nach dem Auftrag aller Einzelschichten und zur endgültigen Ausbildung der genannten Eigenschaften (low-e, Stabilität) ist ein spezielles, erfindungsgemäßes Heizprogramm („Endheizen“) unter definierten Gasatmosphären notwendig ([Fig. 2](#)):

– Zunächst erfolgt eine Aufheizung des beschichteten Substrats (5) unter einer oxidierenden Atmosphäre auf eine definierte Temperatur, um die Bildung des Metalloxids zu unterstützen. Dies kann Sauerstoff oder Luft sein. (Bevor die Gasatmosphäre ausgetauscht wird, wird der Ofen gegebenenfalls kurz mit Argon gespült.)

– Anschließend begünstigt eine weitergehende Aufheizung auf eine höhere Temperatur (6) unter einer reduzierenden Atmosphäre (z. B. eine wasserstoffhaltiges Gas oder Argon-Wasserstoff) und der Verbleib unter diesen Bedingungen (7) das Entfernen von überzähligem Sauerstoff sowie die Bildung von Sauerstofffehlstellen.

– Entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften der Schicht hat die abschließende geregelte Abkühlphase auf Raumtemperatur (8) unter Inertgasatmosphäre, vorzugsweise eine Kohlendioxidatmosphäre. Dadurch wird die Leitfähigkeit erhöht und damit verbunden der Emissionsgrad im Infraroten vermindert, wobei die Transmission im Sichtbaren erhalten bleibt.

**[0026]** Um Spannungsrisse in Substrat und Beschichtung zu vermeiden sind folgende Heizraten für den Endheizprozess von Vorteil: unter oxidierender Atmosphäre wird mit einer Heizrate von etwa 5°C pro Minute von Raumtemperatur auf 250°C bis 350°C aufgeheizt; nach kurzem Spülen mit Argon wird unter reduzierender Atmosphäre mit einer Heizrate von etwa 5°C pro Minute auf die Endtemperatur von 450°C bis 500°C aufgeheizt und das Substrat 10 min bis 30 min unter diesen Bedingungen belassen; das langsame Abkühlen unter Kohlendioxidatmosphäre auf Raumtemperatur erfolgt während mindestens 4 Stunden.

**[0027]** Die Erhöhung der Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen unter Anwesenheit von Kohlendioxid wird z. B. bei Gassensoren auf ITO-Basis ausgenutzt [Patel N.G., Makhija K.K., Panchal C.J.: Fabrication of carbon dioxide gas sensors and its alarm system using indium tin Oxide (ITO) thin films. *Sensors and Actuators B* 21 (1994) 193-197].

**[0028]** Die Wirkung des Kohlendioxids lässt sich dadurch erklären, dass es zum einen weder oxidierend noch reduzierend wirkt, so dass beide oben beschriebenen Prozesse durch die Anwesenheit von Kohlendioxid gestoppt werden. Zum anderen lagern sich Kohlendioxid-Moleküle an Zinnatome an, die sich an der Oberfläche befinden, wodurch die Leitfähigkeit erhöht wird [Thorton E.W., Harrison P.G.: Part 1. – Surface Hydroxyl Groups and the Chemisorption of Carbon Dioxide and Carbon Monoxide an Tin(IV) Oxide. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 71 (1975) 461-472].

Ausführungsbeispiel:

**[0029]** Als konkretes Ausführungsbeispiel sei hier die Beschichtung eines Glassubstrates mit einem ITO-Sol aufgeführt, das eine Konzentration von 10 Gew.-% bei einem Dotierungsverhältnis In:Sn von 80:20 aufweist. Zunächst werden 8,522 g Indiumnitrat in reichlich Lösungsmittel vollständig unter ständigem Rühren aufgelöst, das aus Ethanol und Aceton

im Volumenverhältnis 1:1 besteht. Dieser Vorgang kann einige Stunden bis mehrere Tage dauern. Der Lösung werden dann ebenfalls unter ständigem Rühren im Abstand von 15 min 4,904 ml Acetylaceton und 2,726 ml Essigsäure als Komplexbildner beige-mischt. Nach weiteren 30 min Rühren werden 2.485 g Zinn(IV)-Chlorid-Pentahydrat zur Einstellung der Dotierung zugefügt. Nach weiteren 60 min Rühren wird schließlich 25%-ige Ammoniaklösung hinzu gegeben, bis die Lösung einen pH-Wert von 1,5 aufweist. Das Sol altert nun ungefähr 20 h an Luft (ohne Rühren). Gegebenenfalls muss abschließend das Sol durch Beigabe von Lösungsmittel (Ethanol und Aceton im Volumenverhältnis 1:1) auf 50 g aufgefüllt werden. Das fertige Sol sollte bis zur Verwendung luft- und lichtdicht aufbewahrt werden.

schichtung auf dem Glassubstrat, nach der die Probe folgendem Heizschema unterworfen wird: 20 min bei 150°C, Aufheizen auf 480°C in 66 min, 30 min bei 480°C, Abkühlen auf 20°C über einen Zeitraum von etwa 5 Stunden. Nach dem Heizprozess wird die Probe dann, entsprechend der obigen Beschreibung, mit der ITO-Beschichtung versehen.

**[0030]** Mit diesem ITO-Sol können nun eine oder mehrere Beschichtungen auf Glassubstrate mittels Tauchziehen bei einer Ziehgeschwindigkeit von 20 cm/min aufgebracht werden. Nach jeder Einzelschicht wird die Probe folgendem Heizschema unterworfen: 20 min bei 150°C, Aufheizen auf 480°C in 66 min, 30 min bei 480°C, Abkühlen auf 20°C über einen Zeitraum länger als 4 Stunden. Die Dicke der ITO-Schicht kann dabei über die Zahl der Einzelschichten variiert werden. Es sollten 4 Schichten aufgebracht werden; danach wird die Probe dem Endheizprogramm unterworfen: Aufheizen von 20°C auf 300°C in 54 min unter Sauerstoffatmosphäre, weiteres Aufheizen von 300°C auf 480°C in 42 min unter Argon-Wasserstoff-Atmosphäre (95% Argon, 5% Wasserstoff), 15 min bei 480°C unter Argon-Wasserstoff-Atmosphäre (95% Argon, 5% Wasserstoff), Abkühlen auf 20°C über einen Zeitraum von etwa 5 Stunden unter Kohlendioxidatmosphäre.

**[0031]** Die Gesamtschichtdicke der low-e Schicht soll etwa 0,3 µm bis 0,4 µm betragen. Der Emissionsgrad liegt hier bei 0,2.

**[0032]** Vor der Beschichtung mit dem ITO-Sol, wird das Glassubstrat gegebenenfalls mit einer ebenfalls im Sol-Gel-Verfahren hergestellten Silica-Schicht als Barriere versehen. Für die Herstellung von 120 ml Silica-Sol verfährt man wie folgt: 26,00 ml Tetraethylorthosilicat mit 50,75 ml 1-Propanol unter ständigem Rühren mischen. Nach 10 min Rühren werden 0,45 ml 1-molare Salzsäure beige-mischt. Nach weiteren 60 min Rühren werden 4,25 ml destilliertes Wasser zugegeben. Nach erneutem 150 min Rühren wird schließlich 37,5 ml 2-Butanol beige-fügt. Nach weiteren 30 min Rühren altert das Sol dann 16 h an Luft (ohne Rühren). Das fertige Sol sollte wiederum bis zur Verwendung luft- und lichtdicht aufbewahrt werden.

**[0033]** Die Beschichtung mit Silica-Sol erfolgt ebenfalls mittels Tauchziehen bei einer Ziehgeschwindigkeit von 14 cm/min. Es erfolgt genau eine Silica-Be-

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- Patel N.G., Makhija K.K., Panchal C.J.: Fabrication of carbon dioxide gas sensors and its alarm system using indium tin Oxide (ITO) thin films. Sensors and Actuators B 21 (1994) 193-197 **[0027]**
- Thorton E.W., Harrision P.G.: Part 1. – Surface Hydroxyl Groups and the Chemisorption of Carbon Dioxide and Carbon Monoxide an Tin(IV) Oxide. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I 71 (1975) 461-472 **[0028]**

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung einer niedrigemittierenden Beschichtung aus Metalloxid auf Basis eines Sol-Gel-Prozesses, gekennzeichnet dadurch, dass eine oder mehrere Schichten Metalloxid-Sol auf ein Substrat aufgebracht werden, wobei nach jeder Einzelbeschichtung ein Zwischenheizprozess unter Luft stattfindet und dass nach dem letzten Zwischenheizprozess in einem Endheizprozess das Substrat mit allen Schichten unter oxidierender Atmosphäre auf höhere Temperatur aufgeheizt wird, anschließend unter reduzierender Atmosphäre auf eine noch höhere Endtemperatur aufgeheizt wird und diese Bedingung eine Weile aufrechterhalten wird und abschließend während der Abkühlphase einer Inertgasatmosphäre ausgesetzt wird.

2. Verfahren zur Herstellung einer niedrigemittierenden Beschichtung gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass der Zwischenheizprozess folgendes Heizschema (**Fig. 1**) aufweist: Für die Trocknungsphase (1) eine Zeit von 15 min bis 25 min bei einer Temperatur von 140°C bis 160°C; für die Aufheizphase (2) 60 min bis 70 min auf 450°C bis 500°C; für die Haltephase 20 min bis 40 min bei 450°C bis 500°C; und für die Abkühlphase auf Raumtemperatur mindestens 4 Stunden.

3. Verfahren zur Herstellung einer niedrigemittierenden Beschichtung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Endheizprozess folgendes Schema aufweist: unter oxidierender Atmosphäre wird mit einer Heizrate von etwa 5°C pro Minute das beschichtete Substrat von Raumtemperatur auf 250°C bis 350°C aufgeheizt; anschließend unter reduzierender Atmosphäre mit einer Heizrate von etwa 5°C pro Minute auf die Endtemperatur von 450°C bis 500°C aufgeheizt und das Substrat 10 min bis 30 min unter diesen Bedingungen belassen; das Abkühlen unter Inertgasatmosphäre auf Raumtemperatur erfolgt während mindestens 4 Stunden.

4. Verfahren zur Herstellung einer niedrigemittierenden Beschichtung gemäß Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat aus Glas, glasiertem Material, Keramik oder Metall besteht.

5. Verfahren zur Herstellung einer niedrigemittierenden Beschichtung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass auf das Substrat vor der Beschichtung mit niedrigemittierendem Material eine Silica-Schicht aufgetragen wird.

6. Verfahren zur Herstellung einer niedrigemittierenden Beschichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Metalloxid um ITO (Zinn-dotiertes Indiumoxid) handelt, mit einer Konzentration zwischen 8 Gew.-% und

12 Gew.-% im Sol und einem Dotierungsverhältnis In:Sn zwischen 95:5 und 70:30.

7. Verfahren zur Herstellung einer niedrigemittierenden Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass während des Endheizprozesses die oxidierende Atmosphäre eine Sauerstoffatmosphäre ist und dass die reduzierende Atmosphäre eine wasserstoffhaltige Atmosphäre ist.

8. Verfahren zur Herstellung einer niedrigemittierenden Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Abkühlphase des Endheizprozesses unter einer Kohlendioxidatmosphäre stattfindet.

9. Niedrigemittierende Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 hergestellten Verfahren.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

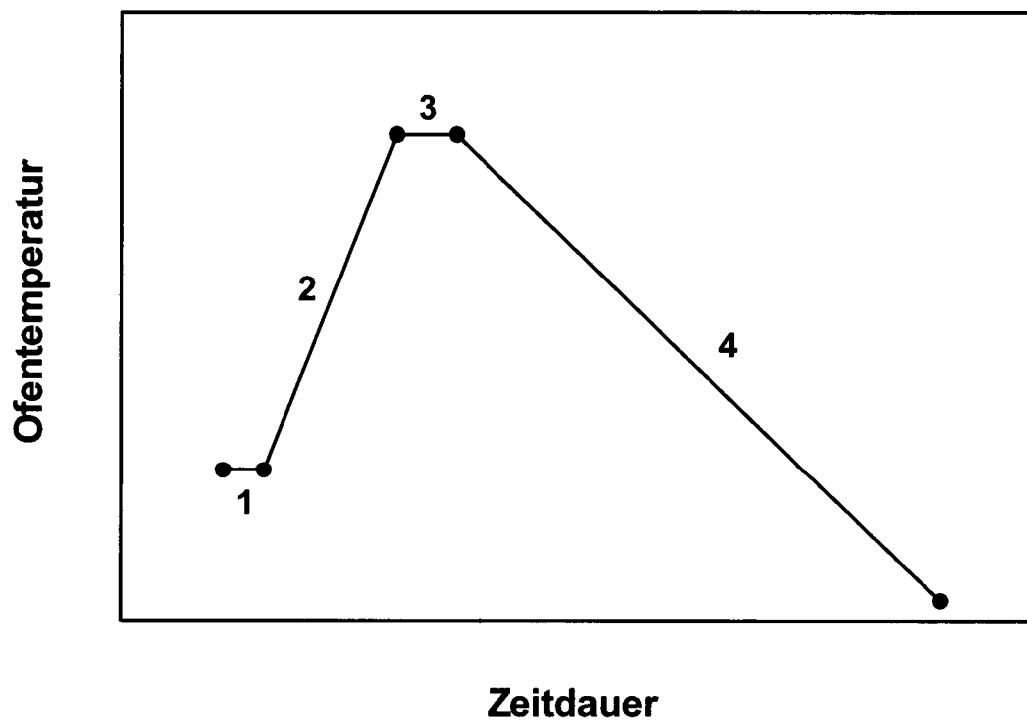


Fig. 1

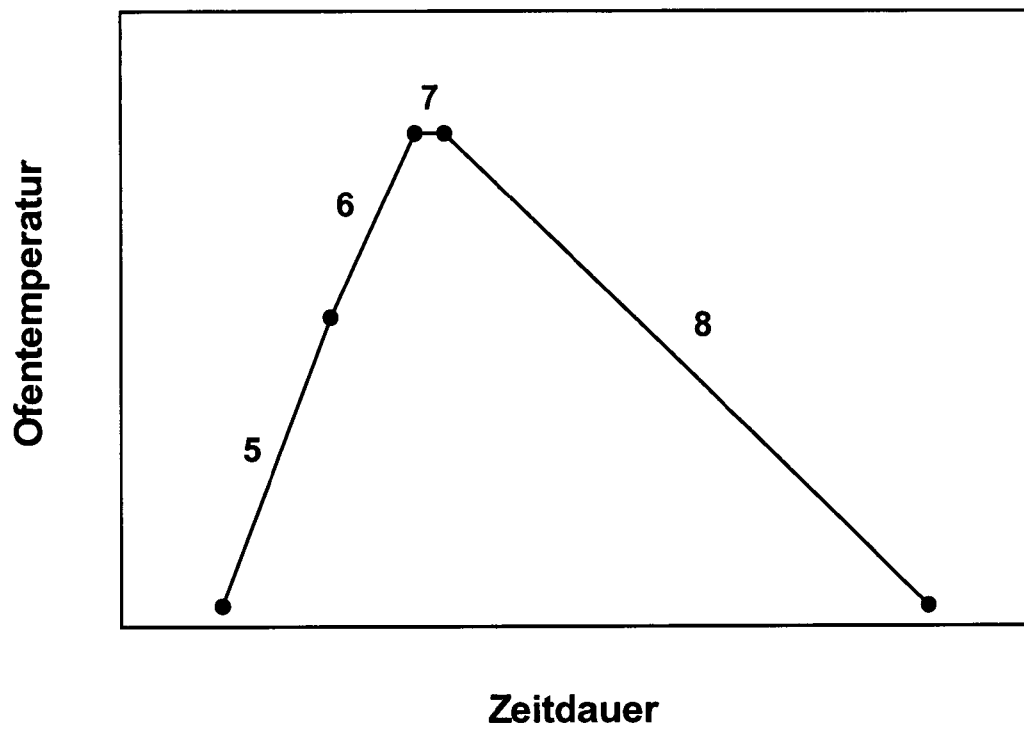


Fig. 2