

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C03C 17/245

C03C 17/30

B05D 5/00

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 94101575.0

[45] 授权公告日 2002 年 8 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1089320C

[22] 申请日 1994.2.16

[21] 申请号 94101575.0

[30] 优先权

[32] 1993.2.16 [33] US [31] 017930

[73] 专利权人 PPG 工业俄亥俄公司

地址 美国俄亥俄

[72] 发明人 P·R·阿西 D·S·道森

D·E·莱考克 G·A·纽曼

J·F·索普科

R·L·斯图尔特-戴维斯

审查员 阎 娜

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

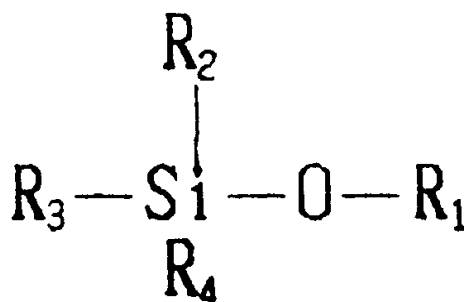
代理人 徐汝巽

权利要求书 3 页 说明书 31 页 附图页数 4 页

[54] 发明名称 涂覆玻璃的方法和设备

[57] 摘要

涂覆玻璃带的设备,在涂覆装置的两侧的不同距离处有排气装置。涂覆装置上、下游的玻璃带部分暴露于从涂覆装置来的涂料蒸气不同的时间。涂料混合物包括含锡前体和含硅前体,含硅前体有如下的结构一种催速剂(例如含磷母体)可与含金属前体一起使用以增涂料的沉积速率。沉积于玻璃基体上的涂层随着自玻璃-涂料界面的距离而变化的氧化硅和氧化锡的重量比区域,距界面最远涂层表面以氧化锡为主。涂层中的区域给涂层提供了不同的折光指数以消除彩虹并给玻璃涂制品以中性色。用磷做催速剂时,结晶性降低,因此而减少或消除涂层朦胧。



ISSN 1008-4274

权利要求书

1. 一种涂覆移动基体以提供随着从基体—涂料界面的距离增加而有连续变化的化学组成的涂层的方法，该方法包括下列步骤：

将蒸气涂料组合物对准基体表面上的第一预定位置；

在第一方向沿基体表面的第一区域移动第一部分的蒸气；在相对于第一方向的第二方向沿基体表面的第二区移动第二部分蒸气；

将第一部分涂料组合物保持在基体表面上的时间长于第二部分涂料组合物蒸气保持在基体表面的第二区的时间以涂覆基体。

2. 权利要求1的方法，其中蒸气涂料组合物至少有两个含金属的前体。

3. 权利要求2的方法，其中的基体是玻璃基体。

4. 权利要求3的方法，其中含金属的前体之一是选自锡、钛、钨、锑的金属。

5. 权利要求2的方法，该方法进一步包括在第一预定位置一侧并与之相距的第二预定位置和与第一、第二预定位置（第二预定位置在第一、第三预定位置之间）相距的第三预定位置。

6. 权利要求5的方法，其中基体的涂覆是在一有非氧化气氛的室中进行的，并进一步包括提供一惰性气体帘以阻止非氧化气氛进入预定的位置，其中惰性气体帘和其间的预定位置限定涂覆

位置。

7. 权利要求6的方法，其中所说的室含可氧化的熔融金属浴；基体是支承在熔融金属上的玻璃带，向前移动通过室和涂覆位置。

8. 权利要求2的方法，其中所说的维持步骤的完成是在所说的第一预定位置的每一侧提供排气装置，其中的一个排气装置距第一预定位置的距离为“X”，另一排气装置距第一预定位置的距离为“Y”， $X/Y > 1$ 。

9. 权利要求3的方法，其中的一个含金属的前体是含至少一个硅—氧键的含硅前体。

10. 权利要求9的方法，其中所说的涂覆步骤包括将含硅前体与一催速剂混合以增加氧化硅在玻璃基体上的涂料沉积速率。

11. 权利要求2的方法，其中至少一个含金属的前体是含硅前体。

12. 一种涂覆设备，该设备包括：

向玻璃表面涂覆蒸气的装置；

相距于蒸气涂覆装置一侧的第一排气装置；

相距于蒸气涂覆装置另一侧的第二排气装置，与蒸气涂覆装置和第一排气装置对齐；

安置所说第一和第二排气装置与所说的涂覆装置互相间的位置，使第一排气装置与蒸气涂覆装置间的距离限定为“X”，第二排气装置与蒸气涂覆装置间的距离限定为“Y”，“X”和“Y”值不相同。

13. 权利要求12的涂覆设备，其中 X/Y 比是在约1.2—50的范围。

14. 一种涂覆设备，该设备包括：

包括向基体涂覆蒸气的喷嘴的设备，喷嘴有一喷口；

具有在蒸气涂覆装置一侧并与之相距的口的第一排气装置；

具有在蒸气涂覆装置另一侧并与之相距的第二排气装置，并与所说的蒸气涂覆装置对齐；

安排所说第一和第二排气装置的装置，所说蒸气涂覆装置相对于基体表面使所说的蒸气涂覆装置的所说开口的表面和所说第一排气装置的所说开口的距离不同于所说的第二排气装置和基体间的距离。

15. 一种涂覆设备，该设备包括：

向基体涂覆蒸气的装置；

在蒸气涂覆装置一侧并与之相距的第一排气装置；

在蒸气涂覆装置另一侧并与之相距的第二排气装置，并与所说的蒸气涂覆装置和所说的第一排气装置对齐；

控制所说蒸气涂覆装置和所说第一、第二排气装置的流量容积的装置，使所说蒸气涂覆装置的流量容积不同于至少一个所说排气装置的流量容积。

说明书

涂覆玻璃的方法和设备

本发明涉及一种或多种金属氧化物在基体(例如玻璃)上的化学蒸气沉积,也涉及用于制备含氧化硅的涂料组合物的含硅前体和由此制得的产品,例如涂膜玻璃。

本技术领域已知,当透明金属氧化物薄膜(如氧化锡)沉积在玻璃基体上时,由于金属氧化物和玻璃基体之间的折光指数的差,涂膜玻璃基体在可见光谱内的光折射是不一致的。此外,金属氧化物涂层的厚度不均匀时,涂层则趋于显示出复杂的色干涉效应,常称之为虹彩,这种虹彩效应在大多数的建筑学应用上使涂膜玻璃在美学上无法接受。因此提出了用各种方法以掩盖这种虹彩效应和/或减降低反射能力。

将金属氧化物和玻璃基体间的折光指数差异降至最小或者消除其差异的一种技术公开于美国专利、No, 3, 378, 396 (Zaromb), 此技术是在氧化气氛中(例如, 空气)同时分别将氯化锡溶液和四氯化硅溶液喷在静止的加热的玻璃件上进行玻璃基体的涂覆, 玻璃件的热量将金属氯化物热转化成金属氧化物, 逐渐改变互相间的喷雾比以改变涂料中金属氧化物的重量百分比。所得到的涂料沿其厚度有连续改变的组成, 即近玻璃一涂料界面的涂料以氧化硅占优势; 距玻璃一涂料界面最远的涂层表面以氧化锡占优势,

其中间的涂料由不同百分重量的氧化硅和氧化锡组成, Strong的题为“玻璃高反射和低反射膜的实际应用”(Practical Applications of High - and Low-Reflecting Film on Glass), Le Journal de Physique et Le Radium Vol. 11, July 1950, PP 441-443叙述了类似于 Zaromb 的降低涂覆制品虹彩的涂覆技术。

使用 Zaromb 方法涂覆移动基体的技术公开于美国专利Nos. 4, 206, 252 and 4, 440, 882。二者专利进一步叙述了在Zaromb的第一涂层类型上沉积由掺氟的氧化锡组成的第二涂层。

Gordon 在美国专利 Nos. 4, 187, 336 和 4, 308, 316 中公开了降低玻璃基体上氧化锡涂层的彩虹的方法, 该方法是在氧化锡层和玻璃之间加入一中间涂层, 中间涂层的厚度和折光指数满足下述光学方程式: 中间涂层的折光指数 = 玻璃基体折光指数的平方根 $\times$ 氧化锡层的折光指数。

美国专利Nos. 4, 377, 613和4, 419, 386 (Gordon) 叙述在玻璃基体和氧化锡之间提供两层中间层以减少玻璃基体上氧化锡膜产生的虹彩, 接近玻璃基体表面的中间层有高折光指数, 距玻璃基体较远并接近氧化锡膜的层有较低的折光指数。

总的说来, 上述专利, 除美国专利Nos. 4, 206, 252和4, 440, 882外, 叙述涂覆静止玻璃基体, 叙述用金属氧化物涂覆运动的玻璃基体公开于上述的美国专利Nos, 4, 206, 252 和 4, 440, 882 (Gordon) 和美国专利No, 4, 853, 257 (Henery) 和美国专利No, 4, 386, 117 (Gordon) 中。

在美国专利Nos, 4, 206, 252和4, 440, 882中, 运动的热玻璃带用含金属化合物的涂料组合 物涂覆其表面, 那些化合物再转变成相应的金属氧化物。

美国专利No, 4, 853, 257公开了在玻璃带上沉积低发射率的薄膜, 其方法是将蒸气形式的含金属的涂料反应物涂在玻璃带的上表面, 玻璃带支承在非氧化气氛中的熔融金属浴上, 载气、未反应的涂料组合物和分解的副产物经排气口从涂覆区除去, 排气口在涂料反应物涂覆玻璃带的位置的两侧等距处。

美国专利No, 4, 386, 117公开了在玻璃基体上沉积混合金属氧化物的方法, 是将气体混合物沉积在运动的玻璃带上, 然后在气体混合物进入涂覆区的入口的等距离的两处将气体从涂覆区排除。

虽然上述专利的设备和方法就希望达到的目的来说是可接受的, 但当用这些设备和方法将Zaromb涂料涂于运动的加热玻璃基体时(例如支承在非氧化气氛的熔融浴上的玻璃带)则是有限制的。因此, 提供在运动的加热基体上沉积Zaromb涂料的设备和方法以及用于制备涂料的含金属的前体是很有必要的。

现有在快速运动〔如600英寸(15.24m)/分〕玻璃带上涂覆蒸气的涂覆系统的局限之一是蒸气涂料混合物没有足够的时间在玻璃带上沉积到一可接受厚度, A. K. Hochburg和D. L. O'Meara的题为“The LPCVD Silicon Oxide Films Below 700° F(400°C) From Liquid Sources”的文章, J. Electrochem. Soc, Vol. 136,

No. 6, June 1989, Electrochemical Society, Inc. 版, pps 1843 和1844, 叙述了用亚磷酸三甲基酯来加速温度低于750° F (400°C) 下的涂料沉积, Dr. A. Hochburg和Dr. B. Gelernt的 "User's Guide For: Glass Deposition with LTO-410™ Source Material", Schumacher of Carlsbad, California 1990版, 叙述了LTO-410法在加入亚磷酸三甲基酯时没有得到有意义的变化。

虽然其中教导了催速剂的使用, 但没有教导在高温(例如高于750° F (400°C))时这种催速剂是有益的。因此, 为涂覆系统提供在温度高于约1000° F (536°C)下工作的催速剂将是有利的。

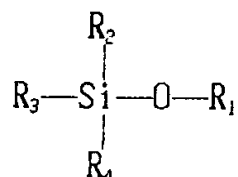
本发明涉及涂覆运动基体(例如支承在熔融金属一如锡上的并在其上移动的玻璃带)使其上有随着从玻璃-涂层界面的距离增加而连续改变化学组成的薄膜或涂层的方法, 该方法包括下述步骤: 在玻璃带的表面上涂覆含金属和含锡的前体的蒸气涂料组合物; 在第一方向沿带表面的第一区域移动第一部分蒸气、在第二相反方向沿第二区域移动第二部分蒸气并保持涂料组合物的第一部分在第一区域上的时间长于的第二部分涂料组合物 在第二区域上的时间以便在距涂料-玻璃界面的距离增大时给玻璃带上的涂料提供有变化组成的金属氧化物。

另外, 本发明也涉及实施本方法的设备。本发明设备的一个具体实施方案包括将混合的含金属的前体涂覆在基体(例如, 支承在熔融锡浴上的玻璃带)上的装置。 在其一侧上距蒸气涂覆装置一定距离处有第一排气装置, 在另一侧有第二排气装置, 并与

蒸气 涂覆装置对齐。第一排气装置与第二排气装置至蒸气涂覆装置的距离是不同的。

本发明还涉及透明基体,例如其上有混合金属氧化物(例如氧化硅和氧化锡)组成的涂层的玻璃基体。涂料组合物有随着自玻璃—涂料界面的距离增加而连续变化的氧化硅/氧化锡比,例如基本上所有的氧化硅在玻璃—涂料界面,基本上所有的氧化锡在涂层的表面上。在玻璃—涂料界面和涂层表面之间有最小的固定氧化硅/金属氧化物比的层(如果有的话),并且当含磷、硼和/或铝的化合物被用作催速剂以增加涂料沉积速率和控制涂料形态时,在涂料中分散着小量的磷、硼和/或铝。

本发明还涉及具有下述结构式的含硅前体的蒸气涂料组合物:



式中 R_1 选自烷基和链烯基; R_2 是使硅化合物具有易于转变成氧化硅的能力的功能基,包括氢、卤素、链烯基和卤化的烷基; R_3 是提供多个硅原子的化合物的桥连基,包括—S—和—N—基; R_4 完成了骨架硅原子的键结合。

本发明还涉及具有混合的含金属前体(例如含锡和含硅前体)的涂料组合物。硅金属前体可包括上述含 $\begin{array}{c} | \\ -Si-O- \end{array}$ 的化合物和能增加涂料化合物反应速率的催速剂,催速剂包括路易斯酸和路易斯碱。

图1是具有本发明特征的涂覆基体，是用本发明的设备、方法和涂料获得的。

图2是涂覆系统的纵剖面图，它有两个涂覆站，其中之一包括有本发明特征的多个涂覆区的涂覆设备。

图3是有本发明特征的有一个涂覆区的类似于图2设备的纵剖面图。

图4表示梯度涂覆和按本发明方法沉积的扩展和改进的梯度涂层。

图5是按本发明方法的自玻璃基体计算的涂覆设备的高度产生的效果和涂料沉积中有氧化锡／氧化硅比的载体流的效果。

图6是使用本发明催速剂对膜厚度的效应。

对于具体实施方案的描述，现在参看图1，图1是有本发明特征的涂覆制品10，是用本发明的设备、方法和涂料制备的。一般说来，制品10包括一基体12，例如塑料和／或透明或有色的玻璃，具有涂层14，它有连续变化的折光指数使呈现最小的色反射，最好是其辐射率低于未涂基体。下面要讨论的基体是玻璃基体，涂层14一般是由氧化硅和金属氧化物如氧化锡混合物组成。如上述的Zaromb法，涂层14随着与玻璃—涂料界面16的距离的增加而有连续改变的组成。一般说来，靠近界面16时，涂层以氧化硅为主，在其另一面18处（即远距玻璃—涂料界面的涂层面上），涂料组成以氧化锡为主，以氧化锡为主的区域按制品用途的要求可连续有一个氧化锡为主的厚度。例如，当要求制品有高辐射率时（例如

接近于玻璃基体的辐射率)，以氧化锡为主的区域较薄；要求制品有较低的辐射率时，以氧化锡为主的区域较厚。氧化锡区可以掺杂以氟或锑(如美国专利Nos. 3, 677, 814所述)以进一步降低辐射率。界面16和涂层表面18之间随着自玻璃—涂料界面16的距离的增加，涂层14由连续变化的氧化硅和氧化锡量组成的。换言之，距玻璃—涂料界面的距离增加时，涂层14中每一连续变化的组成的相继区域的氧化锡／氧化硅重量百分比不同于前一区域的重量百分比，并且通常此比率随着距玻璃—涂料界面16的距离增加而趋于增加，虽然不限于本发明。涂层的表面18是以氧化锡为主的，即最外区域的氧化硅的重量百分趋于零，氧化锡的重量百分趋于100。

虽然涂层14的讨论是用氧化锡和氧化硅，但本发明并不限于此。从下面的讨论可知，任何的两种或多种金属氧化物均可用于本发明的实践中。

图1的涂覆制品10是用图2所示的涂覆系统19生产的，现对图3中的涂覆设备20进行讨论以更好地认识图2中的涂覆系统19的特征，图3中的设备20可用于在玻璃基体12上沉积上面所讨论的类型的非均匀涂层。如图2一样，图3的基体12是玻璃带22或其切块。

在图3中，涂覆设备20是以任何方便的方式安装在玻璃带22的上方并与玻璃带有一定距离，玻璃带是支承在盛于有非氧化气氛室中的熔融金属池或浴24上的(未示出，例如美国专利No. 4, 853, 257所述类型的室，在此供参考)。如图3所示，玻璃带22

自左向右在涂覆设备20下移动，即通过涂覆位置。应该知道，本发明是不限于盛熔融金属池的室(未示出)的，也不限于非氧化气氛。具有任何类型的气氛的室设计以及实施本发明特征的移动热基体通过涂覆设备的其他方法都可用于本发明的实践。

一般说来，并且不限于本发明，带22的厚度为约0.08英寸至约0.50英寸(约2—13mm)，移动速度为每分钟约为700—100英寸(约17.80—2.54m)。熔融的锡浴24的温度约为1000° F—2000° F(约538°C—1094°C)。

设备20包括一延伸的涂覆装置25，其两旁各有一个延伸的排气装置28和26和示于图3中排气装置两外侧的延伸排放装置31和32。此处所用“延伸的”一词意即涂覆装置、排气和排放装置伸展覆盖着带宽，即横向于带22的运动。排放装置31和32提供了惰性气体帘以阻止涂覆区(涂覆区即排放装置31和32之间的区域)来的涂覆蒸气进入室气氛和阻止室气氛进入涂覆区。可以理解，涂覆区和室气氛的分离是因为涂覆区的气氛(将于下面讨论)是氧化气氛，而室气氛(如已讨论的)是非氧化气氛，在本发明实践中的惰性气体是氮。

本发明的排气设备26和28距涂覆装置不是等距离的。更具体地说，玻璃带自左向右移动(如图3所示)，排气装置28比26更接近涂覆装置25。用这样不等距的安置，涂覆蒸气与带表面接触不同的时间长度。所以，在其他所有参数(例如玻璃温度，涂覆装置与玻璃带表面的距离和排气压力)均相等时，玻璃带在排气装

置26和涂覆装置25之间通过时，比之在25和28之间通过时，带上将沉积更厚的涂层。本发明的这一特征在讨论图2所示的涂覆系统时将能更好地被理解。

如已理解，排放装置31和32、排气装置26和28以及涂覆装置25的设计是不限于本发明的。本发明已用有延长口36的排气装置26和28连接到收集槽38，以及用有延长口50的排放装置31和32连接到排放槽46进行了实践。惰性气体沿口50有均匀的压加和恒定的速度以提供一惰性气体帘，它的一部分流入室(未示出)气氛，另一部分流向相邻的排气装置26和28(如图3所示)

涂覆装置25包括一排放槽56。涂覆蒸气由延长口58出槽56，喷向在口58下面通过的玻璃带22的表面。涂覆蒸气沿口58的长度有均匀的压力和恒定的速度，其压力足以使涂覆蒸气的一部分流向上游、一部分流向下游，如图3所示。

对于宽度约为160英寸(4.06m)的玻璃带，一般由每一排放装置31和32导入的氮量为每分钟约20—300标准立方英尺。如已了解，氮流速并不限于本发明，但它足以提供涂覆区和槽气氛分隔所用的惰性气体帘。

排气装置26和28的口36以及调节排气压力以分别消耗自附近排放装置31和32来的惰性气体和一部分从涂覆区来的涂覆蒸气。如图3所见及上所讨论，排气装置26距涂覆装置的距离比28更远。用这种安排并保持每个排气装置的压力相等，则涂覆蒸气在玻璃带22从排气装置26向涂覆装置25移动时比从涂覆装置向排气装置

28移动时的驻留时间大些。

虽然上述的不对称装置是优选的，但因为其简单性，本发明不应太受约束，因为此处的发现在于这一事实：涂覆装置的不同侧的涂覆蒸气有不同的驻留时间改变了涂层的最后组成。因此，适合于得到这种效果的设备和方法都可以使用。已经确定，如上所述的以不对称安排的排气装置的相同效果也可用对称安排的排气装置来达到，例如调节排气装置26和28的延伸口36的相互高度或水平和相对于玻璃带的高度或水平。改变涂覆蒸气驻留时间的另一方法是改变排气装置26和28的流量比。

仅为说明，在涂覆装置25与排气装置26、28对称情况下的实例中，将26的压力降至低于28时，其结果是涂覆装置25和排气装置26之间的涂覆蒸气驻留时间大于25和28之间的蒸气驻留时间。

现参考图2，用涂覆系统19来涂敷图1所示的涂覆制品10的涂层14，涂覆系统19包括涂覆站59(涂敷在组成上成梯度的涂层)和涂覆站60(增加涂层14表面18占主要部分的氧化锡区的厚度)(见图1)。涂覆站59包括涂覆装置61、62和64，排气装置66、68、70和72，排放装置31和32。涂覆站60不限于本发明，但用于本发明实践中的涂覆站是美国专利No. 4, 853, 257公开的涂覆设备，在此提出作为参考。排放装置31的口50与排放装置32的口50的距离约为25英寸(63.5cm)；排气装置66的口74与排放装置32的口50的距离为22-1/2英寸(57cm)；涂覆装置61的口76与排放装置32的口50的距离约为20英寸(51cm)；排气装置68的口78与排放装置32的

口50的距离约为71-1/2英寸(44.5cm)；涂覆装置62的口80与排放装置32的口50的距离约为12-1/2英寸(32cm)；排气装置70的口82与排放装置32的口50的距离约为10英寸(25.4cm)；涂覆装置64的口84与排放装置32的口50的距离约为5英寸(12.7cm)；排气装置72的口86与排放装置32的口50的距离约为2-1/2英寸(6cm)。涂覆站60与排放装置32的距离约为6英尺(1.8m)。

口50、74、76、78、80、82、84、86以方便的方式置于玻璃带22上表面上方约0.2英寸(0.5cm)(见图2)。口50的长度约25英寸(64cm)，口74、78、82、86的长度约为25英寸(64cm)，口76、80、84的长度约为21英寸(53.34cm)、口50的宽度约为0.125英寸(0.32cm)，口74、78、82、86的宽度约为0.250英寸(0.64cm)，口76、80、84的宽度约为0.06英寸(0.15cm)。氮和涂覆蒸气的流率为约350—700SLPM(标准升/分钟)，排气流率为约357—770SLPM。玻璃带的速度为约200—700英寸/分钟(5.08—17.78m/min)。出入涂覆站59和60的玻璃带的温度约为1170—1250° F(635—675°C)。

涂覆系统19，特别是涂覆站59以及使用该系统的方法对于由含硅和金属前体混合物的涂杆的化学蒸气沉积(CVD)以提供图1中的制品10是特别有效的。

在下面的讨论中，涂层14是用在氧存在下于约750—1500° F(约400°C—815°C)的温度范围内能够挥发并能转变成其相应的氧化物的含锡前体和含硅前体的混合物制备的。应该知道，本发明是限于于此的，含其他金属的前体是可以用于上面所述的设备和

涂覆方法的。

可用于本发明实践中的硅的例子包括(但不限于)四乙氧基硅烷、硅烷、二乙基硅烷、二叔丁氧基二乙酰氧基硅烷以及美国专利No. 3,378,396(Zaromb)和美国专利Nos. 4,187,336, 4,308,316, 4,377,613, 4,419,386, 4,206,252, 4,440,822, 和4,386,117中讨论的硅化合物, 在此提出作为参考。

已经用于本发明实践的化合物包括二乙基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷、二乙基二氯硅烷、四甲基环四硅氧烷和三乙氧基硅烷。

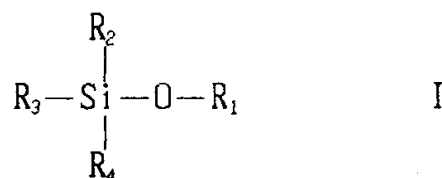
除上所讨论的含硅前体外, 本发明考虑用可以转变成其相应的硅氧化物和用于与含金属的前体相混合的含硅前体以在基体上形成所需要的涂层, 例如有所需混合氧化物梯度的涂层的玻璃基体。

当寻找含硅前体以形成氧化硅涂层时, 本领域的技术熟练者在正常情况下不会选择有Si—O键的前体, 因为这是在性质上最强的键, 已由矿物石英(SiO₂)的稳定性得到证实。因此, 要打开前体中的Si—O键并将其重新排列成涂料所要求的含氧化硅键的网络晶格是困难的。例如硅氧烷键要求高温和/或长的时间以形成相应的氧化硅涂层。因为这个原因, 本领域的技术熟练者不会用有硅氧烷结构的含硅前体在移动的基体上形成氧化硅涂层。

但是已经确定, 如果有Si—O键的化合物也有至少一个特定的功能基, 有Si—O键的含硅前体的反应性将会增加, 并且因此

其涂层形成速度将会增加，即使在涂层形成形为中键强度似乎不指示任何明显的改变。能够使含Si—O键的含硅前体具有易于转变成氧化硅涂料的功能基包括氢、卤素、乙烯基和 α -氯代烷基。然后含硅前体的反应性可用选择适合的功能基来得到。本发明的含硅前体不限于仅在其上有上所限定的取代基。只要一个或多个上面所限定的功能基存在于有Si—O键的含硅前体，也可以有其他基团(如下面较充分限定的烷基和其他取代基)存在而不明显影响含硅前体的总反应性。

有Si—O键的化合物可参考下面的式I结构而例证：



式中的 R_1 选自下面的A组基团，由不含氧以形成过氧化键的化合物组成：

含1—10个碳原子，优选1—4个碳原子的烷基或取代烷基，如 $-\text{CH}_3$ ， $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ；

含1—10个，优选1—4个碳原子的卤代或多卤代烷基，如 $-\text{CCl}_3$ ， $-\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$ 和 $-\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CCl}_3$ ；

含2—10个，优选2—4个碳原子的链烯基或取代链烯基如 $-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 和 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ；

含2—10个，优选2—4个碳原子的炔基或取代炔基，如 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ 和 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ ；

含6—11个，优选6—9个碳原子的芳基或芳烷基或取代芳基

或芳烷基, 如 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 和 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$;

式中的 R_2 是与Si原子形成键的功能基, 该键易于热断裂, 例如在约 $200-800^\circ\text{F}$ (约 $93.5-445^\circ\text{C}$) 的温度下, 优选约 $400-700^\circ\text{F}$ (约 $205-370^\circ\text{C}$) 的温度下断裂。能够使含硅前体具有易于转变成氧化硅涂层的 R_2 功能基选自下面的B组基团:

氢;

卤素, 最好是氯;

链烯基或取代链烯基, 如A组中 R_1 所限定的;

一卤代烷基或多卤代烷基, 以及炔基或取代炔基, 如A组中 R_1 所限定的;

式中的 R_3 是提供多硅原子化合物的桥连基, R_3 选自下面的C组基团:

$-\text{S}-$;

$-\text{N}-\text{R}_5$, 其中 R_5 是含1—10个, 优选1—4个碳原子的烷基或取代烷基, 如 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$;

$-\text{N}-$;

$-\text{P}-\text{H}$;

$-\text{P}-\text{R}_5$, 其中 R_5 的定义如上;

$-\text{P}-$;

$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ (-\text{C}-)_n \\ | \\ \text{H} \end{array}$, 其中 n 为1—10, 优选1—4;

式中的 R_4 完成骨架硅原的键合， R_4 选自A组和B组以及下面的D组基团：

含1—10个，优选1—4个碳原子的烷氧基或取代烷氧基，如— OCH_2CH_3 ；含1—10个，优选1—5个碳原子的烷基或取代烷基，如— CH_2CH_3 ；

— CN ；

— OCN ；

— PH_2 ；

烷基磷和二烷基磷，其中的烷基有1—10个，优选1—4个碳原子，如— $PHCH_3$ 和— $P(CH_2CH_3)_2$ 。

上述A、B、C组的取代基可选自下面的E组：

含1—10个，优选1—4个碳原子的烷氧基，如— $OCH_2CH_2CH_2CH_3$ ；

含1—10个，优选1—4个碳原子的烷基，如— $CH_2CH_2CH_3$ ；

卤素或含0—10个，优选0—4个碳原子的卤代烷基，如 Cl 或— CCl_3 ；

含2—10个，优选2—4个碳原子的链烯基，如— $CH=CH_2$ ；

含2—10个，优选2—4个碳原子的炔基，如— $C\equiv CH$ ；

含6—11个，优选6—9个碳原子的芳基或芳烷基，如— C_6H_5 ；

— CN ；

— OCN ；

磷、烷基磷或二烷基磷基，其中的烷基有1—10个，优选1—4个碳原子，如— PH_2 ，— $PHCH_3$ ，— $P(CH_2CH_3)_2$ ；

—OH。

从基本结构I可以形成许多化合物，要求含单个硅原子的分子时， R_3 可选自A、B或D组。要求多硅原子的化合物时， R_3 是桥连基；在多硅原子分子的情况下， R_3 直接与两个硅原子连接。当多硅原子分子是环状时，在任一硅原子上都不存在 R_4 ；当多硅原子分子是直链或支链分子时， R_4 只在链的末端位置上存在；当要求有两个以上硅原子的分子时，桥连基 R_3 可以相同或不相同。

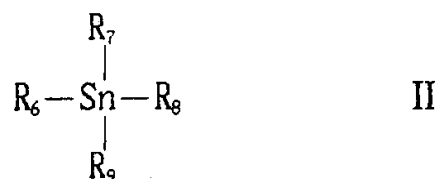
另一种键合类型用Si—O—Si键可以形成多硅原子分子。在这种情况下， R_1 不再选自A组，而是继续要求有 R_2 选自B组的基本结构I的另一含硅基团。含硅基团间的结合的选择以使其形成直接的Si—O—Si键。如果要求有多于两个硅原子的分子，则 R_4 只存在于末端硅原子上，如上所述， R_3 现可选自A、B、C和D组。从C组选择 R_3 ，可得到有不同桥连基的多硅原子分子，即有Si—O—Si—N—Si的分子。

如现已了解的，简单或复杂的含硅前体都是可以的。唯一的要求仍是每个硅原子有一个氧原子和一个选自B组的功能基直接与其相连接。

已用于本发明实践的具体化合物包括四甲基环四硅氧烷、四甲基二硅氧烷和三甲氧基硅烷，可用于本发明实践的化合物是甲基二甲氧基硅烷、二甲基甲氧基硅烷、三甲氧基硅烷、二甲基氯甲氧基硅烷、氯三甲氧基硅烷、二氯二甲氧基硅烷、三氯甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷基乙炔、三甲基丙炔基硅烷、四甲基二硅氧

烷、四甲基二氯二硅氧烷、四甲基环四硅氧烷、三乙氧基硅烷、氯三乙氧基硅烷、氯三乙氧基硅烷、五氯乙基三乙氧基硅烷和乙烯基三乙氧基硅烷，但不限于此。

在化学蒸气沉积混合氧化物于玻璃基体上能与上所限定的含硅前体相混合的含金属前体包括那些在约500° F (260°C) 或以下的温度能挥发并能与含氧气体反应形成相应金属氧化物的含金属的前体。可以使用的优选的化合物包括(但不限于)含金属的有机金属化合物；这些金属包括(但不限于)钛、钒、铬、镁、铁、钴、镍、铜、锌、镓、锗、砷、硒、钇、锆、钼、钨、钙、铈、钕、钡、铟、铊、碲、钽、钨、铂、铅、铋、铝和锡。在这些化合物中，最优选的是锡化合物。有用的锡化合物包括下述结构式II所限定的化合物：



式中的 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 是相同或不相同的，包括但不限于卤素(优选Cl或F)，1—10个，优选1—4个碳原子的烷基，1—10个，优选6—9个碳原子的烷芳基，如 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 。在本发明的实践中，可以使用其他任何有机或无机的功能基，若所得的化合物的蒸气压至少为每平方英寸0.01磅(绝对压力)、温度低于约500° F (260°C)。

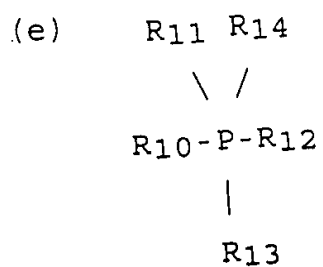
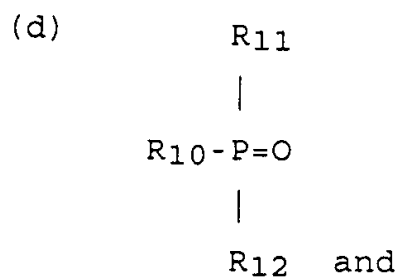
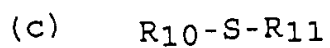
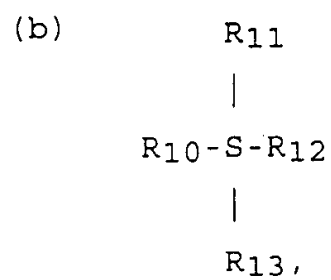
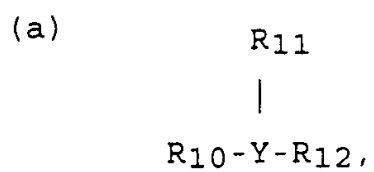
上所限定的含硅前体包括有Si—O键的化合物，它们可以单

独使用或与上所讨论的有机金属的化合物混合使用于相应的单氧化物或混合氧化物在玻璃基体上的化学蒸气沉积中。但在单独或与其他含金属的前体混合使用于移动的基体，例如涂覆沿熔融金属沿或在传送带上移动的玻璃带时，要求有足够的氧化硅涂覆移运的玻璃基体的速度。例如，当涂覆移动的玻璃带并且氧化硅的沉积速度相当低时，玻璃带的速度应该降低。更具体地说，在玻璃带的线速度大于约300英寸(7.62m)/分钟时沉积厚度约为1200Å的涂层，用于化学沉积法中的所有类型的含硅前体的沉积速度必须增高以使涂层均匀。

能够用于催速由前体来的氧化硅的沉积的许多物质都已得到鉴定。催速剂的类型和功能在一定程度上取决于将被使用的含硅前体。对于具体的涂覆制品和用于沉积所要求的涂层的方法，特别是本发明的混合氧化物已经确定了结合的作用，也进一步确定了某些前体和催速剂之间的结合产生的增效作用，这种结合的结果使涂层形态得到有利的改变和控制。

在本发明实践中用于增加氧化硅单独使用或与另一氧化物(例如氧化锡)结合使用以增加沉积速度的催速剂可被限定如下：

- (1)路易斯酸，如三氟乙酸和氢氯酸，
- (2)路易斯碱，如NaOH、NaF、CH₃OH、CH₃OCH₃和S(CH₃CH₂)₂，
- (3)水，
- (4)具有下列结构式的氮、硫、磷、硼化合物：



式中的Y选自氮、硼和磷； R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 选自下列的功能基(后称F组)：

氢；

卤素，优选氯；

2—10个，优选2—4个碳原子的链烯基或取代链烯基，如 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ；

1—10个，优选2—4个碳原子的多卤代烷基或取代烷基，如 $-\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ，或1—10个，优选1—4个碳原子的卤代烷基或取代烷基，如 $-\text{CClH}_2$ ；

1—10个，优选1—4个碳原子的酰氧基，如 $-\text{OCOCH}_3$ ；

2—10个，优选2—4个碳原子的炔基或取代炔基，如 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ ；

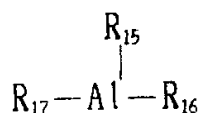
1—10个，优选1—4个碳原子的烷基或取代烷基，如 $-\text{CH}_3$ ，
 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ；

6—10个，优选6—9个碳原子的芳基或取代芳基，如 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ；

1—10个，优选1—4个碳原子的烷氧基或取代烷氧基，如 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ；

其中所说的取代基来自上述的E组，那些化合物的例子包括(但不限于)亚磷酸三乙基酯、亚磷酸三甲基酯、硼酸三甲酯、 PF_5 、 PCl_3 、 PBr_3 、 PCl_5 、 BCl_3 、 BF_3 、 $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ 、 SF_4 和 HO_2SF 、亚磷酸三乙基酯已用于本发明实践中；

(5)具有下述结构式Ⅲ的铝化合物可用于催速含硅前体的沉积速率，含硅前体单独或与其他含金属前体(不包括含铝前体)结合作用：



Ⅲ

其中的 R_{15} 、 R_{16} 和 R_{17} 是相同或不相同选自下列G组的基团：

氢；

卤素，优选Cl；

$-O-R_{17}$ ，其中 R_{17} 是有1—10个，优选1—4个碳原子的线形、支链或取代的烷基，取代基选自上述的E组；

$-S-R_{18}$ ，其中 R_{18} 等于上述 R_{17} ；

$-NH_2$ ；

$R_{19}-N-R_{20}$ ，其中 R_{19} 和 R_{20} 是 有1—10个，优选1—4个碳原子的线形或支链或取代的烷基，取代基选自上述E组(较少磷基，如 $-PH_2$)；

NR_{21} ，其中 R_{21} 形成2—10个，优选2—6个碳原子的环基，其取代基选自E组(较少磷基)；

(6)臭氧。

使本发明的催速剂增加沉积速率的机理还不是完全清楚的，即使不完全清楚，但下面讨论的结果清楚地证明了混合氧化物涂层沉积速率有了增加。参考下面实例1中的表2，实验11和12含催速剂亚磷酸三乙基酯，其氧化硅涂层的生长率至少是实验2(不含催速剂)的氧化硅涂层的两倍。

在移动基体上涂覆与表2的实验11和12所用的相同的前体化学品，得到相同的沉积速率。前体是在约 $150^{\circ}F-500^{\circ}F$ ($65-260^{\circ}C$)的温度下蒸发，并将前体的气体混合物、含氧气体，以及载气和催速剂与烷融金属浴上支承的金属带接触并加热至约 $950-1350^{\circ}F$ ($510-730^{\circ}C$)。玻璃带前进的速度为每分钟约170—730

英寸(4.25—18.00m)。

可用于本发明实践的组分的用量示于表1

表 1.

<u>化合物</u>	<u>范 围</u>	<u>摩尔百分</u> <u>优选范围</u>
含金属母体	0.005—5.0	0.1—2.0
含硅母体	0.0001—5.0	0.05—2.0
含氧气体	1.0—99.0	5.0—50.0
催速剂	0.0001—10.00	0.01—2.0

当按本发明方法将基体12(见图1)，例如玻璃基体进行混合氧化物(例如混合的氧化硅和氧化锡)的化学蒸气沉积时，如上所讨论，涂层14的特征在于随着距玻璃—涂料界面16的距离增加而有连续改变的组成，其结果是涂覆产品的虹彩有实质上的降低。假设涂层是基本上由氧化硅和氧化锡组成，邻接于玻璃—涂料界面16的涂层主要由氧化硅组成；并且随着与玻璃—涂料界面的距离增加，连续改变组成的每一相继的区域所含的氧化硅／氧化锡比随着距玻璃—涂料界面的距离的增加而变化。更具体地说，就是随着氧化锡百分数的增加，氧化硅的百分数降低，因此在接近相对面18时，该区域主要由氧化锡组成，此后，可以增加以氧化锡占优势的区域的厚度以降低涂覆制品的辐射系数。

已经确定，加入一种或多种本发明的催速剂，例如磷、铝或硼的化合物在玻璃基上进行混合氧化物的化学蒸气相沉积，发现在涂层

14中分散了小量的基本原子，例如磷、铝或硼原子、磷、铝和/或硼，它们在涂层中的存在影响所得到的涂层的结构以致上述连续改变的组分形成有不连续组成的层的几率减低，例如厚度大于约70Å的有固定氧化硅/氧化锡比的层。另外，磷、铝和/或硼的存在由于降低了百分结晶度(趋于0%)而影响所得涂层的结构，因此降低了光散射性质，可以观察到朦胧状。层中的磷、铝或硼化合物的量是工艺变量的函数。在本发明实践中，以每分钟175—730英寸(425—1800cm)速度移动和温度在1180—1220° F(637—660°C)的范围的玻璃带用磷化合物作为催速剂的气体混合物进行涂覆，催速剂的比例为0.01—0.5，发现有1—12(原子)%的磷分散于涂层中。本发明使用的催速剂量大于0，并可达15(原子)%，优选1—5(原子)%范围。

本发明从下面的具体实施例的描述将可得到进一步的了解。

实例1

从含硅前体和一丁基氯化锡制备了许多组合物以说明按本发明的技术在玻璃基体上的混合氧化物膜的增加的生长率。在各组合物中，一丁基氯化锡与不同的含硅前体一起使用。必要时蒸发前体，所得到的前体气体混合物、氧和氮被引入电加热的并控制在300° F(150°C)的石英管中。在各例中，含硅前体浓度为0.30(摩尔)%，一丁基氯化锡为0.50(摩尔)%，氧为21(摩尔)%，其余为氮。石英管中的前体和载气的速度维持在30cm/秒，将此气体混合物通一加热至约1200° F(650°C)的玻璃基体3—30秒钟，

然后将用后的气体排入废气厨。所有实验(除实验8)得到的膜厚是用Tencor P₁外形仪(*profilometer*)测定的。膜生长的计算是膜厚除以涂覆时间,得到的数据列于表2。

表 2

实验号	含硅前体	生长率, Å/秒
1	二乙基硅烷	129
2	四乙氧基硅烷	43
3	二叔丁氧基二乙酰基硅烷	64
4	四甲基环四硅氧烷	181
5	四甲基环四硅氧烷	205
6	四甲基环四硅氧烷	117
7	四甲基二硅氧烷	164
8	乙基三乙酰氧基硅烷	110*
9	三乙氧基硅烷	139
10	甲基二乙酰氧基硅烷	32
11	四乙氧基硅烷+0.31(摩尔) %亚磷酸三乙基酯	136
12	四乙氧基硅烷+0.09(摩尔) %亚磷酸三乙基酯	87

*估计

实验1用作对照, 因二乙基硅烷一般是作为有可接受的沉积

率的。

实验4、5、6所用的四甲基环四硅氧烷前体得自不同的供应者。实验2、3、10使用有Si—O键的含硅前体，没有催速剂或本发明中的功能基，具有预期的低生长率。实验4、5、6、7、9，有Si—O键和本发明的功能基，其沉积速度等于或高于对照实验1，附加的实验2当增加本发明所述的催速剂时（见实验11和12），其沉积速率大于实验2，接近（实验12）或超过（实验11）对照实验1的沉积速率。

实验8是有Si—O键的化合物，它不含本发明的功能基或催速剂，然而它的沉积速率等于对照实验1。实验8的膜质量极差，膜厚必须用色干涉估计，与用于实验1—7和9—12的测量技术不同。

实例 II

这两个实验表示用本发明的不对称涂覆机构型代替对称的涂覆机构型所得到的优点。参考图3，其中的一个实验排气装置26和28布置于涂覆装置25相对位置是 $X/Y=2$ ，其中X是排气装置28至涂覆装置25间的距离，Y是25至28间的距离；在其他实施方案中排气装置26和28相对涂覆装置25的位置是 $X/Y=1$ 。涂料组合物的蒸气含有1.2(摩尔)%一丁基氯化锡、0.3(摩尔)%四乙氧基硅烷、0.5(摩尔)%三乙基亚磷酸酯、1(摩尔)%水、20(摩尔)%氧，其余是氮。支承在熔融金属上并在其上运动的钠钙浮法玻璃，其厚度为约0.118英寸(0.300cm)，温度约为1200° F(650°C)，线速度为每分钟510英寸(13m)由排放装置31和32以及排气装置26和提供的氮帘的出口表面保持在欲涂的玻璃带22的表面之上的高度

约为0.22英寸(0.55cm)。

用对称和不对称的涂覆机构型在玻璃带上产生的薄膜的锡深度剖析示于图4之曲线、膜的分析是用Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) (卢塞福反散射谱法)完成的,其目的是比较这两种涂覆机构型产生的梯度膜。图4中的RBS谱是以一特别的角度测得的,以便得到锡原子在膜中分布的最佳深度分辨率。

图4中的RBS谱显示了不对称涂覆机构型(破折线210)和对称涂覆机构型(虚线212)的比较,两个锡深度剖析线210和212间的意义是,与对称涂覆机相比(其锡信号从3.6相对读数的2025KeV变化到1.4相对读数的1940KeV),锡信号的扩展区从3.7相对读数的2025KeV到1.4相对读数的1890KeV。这一差别显示了不对称涂覆机构型膜厚度的增加。从图4可以看出,不对称涂覆机构型提供的梯度涂层有扩展的变化组成范围。

实例 III

用图3的涂覆设备20,其排气装置26和28与涂覆设备20的相对位置是 $X/Y=1$,进行了一系列实验。涂料组合物的蒸气保持在 320°F (165°C),含0.8(摩尔)%一丁基氯化锡、0.3(摩尔)%四乙氧基硅烷、0.1(摩尔)%亚磷酸三乙基酯、0.54(摩尔)%水,其余是空气。总的气体流和涂覆机高度是变化的,而浓度保持常数。所得的结果叙述于图5的工艺流程等高线图中,改变涂覆机高度英寸和载气流每分钟的标准立升,涂层区中的边界层条件得到改变,从而改变了沉积的氧化锡/氧化硅比。工艺流程的等高

线图显示这两个其他技术即涂覆机高度和供气体积改变了玻璃基体的涂料组成。

如图5所示，在给定的涂覆装置高度下，增加载气流，则增加了氧化锡／氧化硅比，换言之即当氧化硅的百分重量减少，氧化锡的百分重量则增加，在给定的载气流量下增加涂覆装置的高度，则降低氧化锡／氧化硅比，即氧化硅的百分重量增加时，氧化锡百分重量减少。

实例IV

进行了许多实验显示在恒定的蒸气驻留时间下水和三乙基亚磷酸酯对混合氧化物膜厚度的作用。工艺流程图6是用实验设计数字绘制的，使用图3中的涂覆装置25，其排气装置26和28相对于涂覆装置25的位置是 $X/Y=1$ ，前体蒸气保持在 320°F (165°C)，含0.8(摩尔)%一丁基氯化锡、0.3(摩尔)%四乙氧基硅烷。三乙基亚磷酸酯和水的量是变化的并加入足够的空气以得到每分钟500标准立升的进气、玻璃带厚度为0.118英寸(0.30cm)、温度 1200°F (650°C)、线速度为每分钟510英寸(13m)。涂覆装置25在玻璃带表面之上的高度为0.22英寸(0.56cm)注意亚磷酸三乙基酯在涂层厚度上呈现的实质作用，亚磷酸三乙基酯的摩尔百分数增时，涂层厚度也增加，增加水的摩尔百分数时，涂层厚度也增加。

实例V

使用图2所示的涂覆站59与Henery所述的涂覆站60相结合制备图1中的制品12。在三种玻璃厚度下生产涂覆的玻璃制品，在

三种不同的玻璃带速度下以证明工艺的灵活性，用涂覆站59生产组成变化（自玻璃—涂料界面16处以氧化硅为主至以纯氧化锡为主）的涂层，涂覆站60生产以氧化锡为主的扩展厚度层。

涂覆站59有三个涂覆装置61、62、64，其口分别是76、80、84，四个排气装置66、68、70、72。排气装置66和68的位置以涂覆装置61而对称，排气装置68和70，70和72的位置分别以各自涂覆装置62和64成不对称构型。涂覆站59还有两个排放装置31和32，并各具口50。口74和76、76和78、80和82、84和86之间的距离约为2-3/4英寸(7.08cm)。口80和78、84和82之间的距离约为5-1/2英寸(14.0cm)。

在各涂覆装置61、62和64中要求有不同的化学进料率范围以便得到涂层的有要求变化的组成。生产所需要的变化组成所要求的化学浓度是玻璃带速度的函数。典型的放置点的例子见于图3。三种情况的载体均为空气，保持在约320° F(160°C)，排放装置31和32的总气体流量在每分钟约500标准立升。涂覆站59在移动的玻璃带22之上约0.22英寸(0.59cm)。以氧化锡为主的扩展区是在涂覆站60用美国专利No. 4, 853, 257的教导方法沉积的。

用本领域技术熟练者常用的方程($\sqrt{a^{*2}+b^{*2}}$) 以定量物品颜色的可观察性由Hunter叙述于Food Technology, Vol. 32, PP. 100-105, 1967和 The Measurement of Appearance, Wiley and Sons, New York, 1975. Hunter值为12或更小的涂覆玻璃产品被认为是没有可观察到的颜色的。列于表3中色饱和指数一栏中的是样品测定的Hunter值，可以看到，所有样品的色饱和指数均低

于12。

表 3

样品号 — # —	MBTC 装置 61 mole %	MBTC 装置 62 mole %	MBTC 装置 64 mole %	TEOS 装置 61 mole %	TEOS 装置 62 mole %	TEOS 装置 64 mole %
1	0.280	0.190	0.490	0.050	0.050	0.020
2	0.290	0.300	0.600	0.100	0.160	0.300
3	0.350	0.200	0.940	0.300	0.300	0.270
4	0.400	0.200	0.940	0.300	0.300	0.330
5	0.600	0.758	0.790	0.390	0.400	0.350
6	0.500	0.600	1.200	0.265	0.300	0.100

MBTC 即—丁基三氯化锡

TEOS 即四乙氧基硅烷

样品号 —#—	TEP 装置 61	TEP 装置 62	TEP 装置 64	WATER 装置 61	WATER 装置 62	WATER 装置 64
	mole %	mole %	mole %	mole %	mole %	mole %
1	0.300	0.100	0.025	0.170	0.600	0.600
2	0.280	0.110	0.039	0.180	0.330	0.630
3	0.280	0.120	0.070	0.150	0.610	0.370
4	0.280	0.100	0.050	0.150	0.610	0.370
5	0.266	0.120	0.066	0.150	0.180	0.640
6	0.400	0.300	0.288	0.400	1.000	1.000

TEP, 即三乙基亚磷酸酯

样品号 — # —	玻璃温度 °F	玻璃速度 英寸/分钟	色饱和 指数	梯度厚度 Å	氧化锡 厚度 Å
1	1230	340	5.0	1200	4000
2	1234	340	5.0	1100	4000
3	1194	340	2.3	1250	3700
4	1200	340	3.6	1150	3650
5	1190	490	8.9	850	1750
6	1200	700	4.6	1000	1700

虽然本发明已叙述并说明了一些具体实施方案，但很明显，对本领域技术人员来说，各类变化和进一步修改都不脱离本发明的精神或所附的权利要求书的范围。

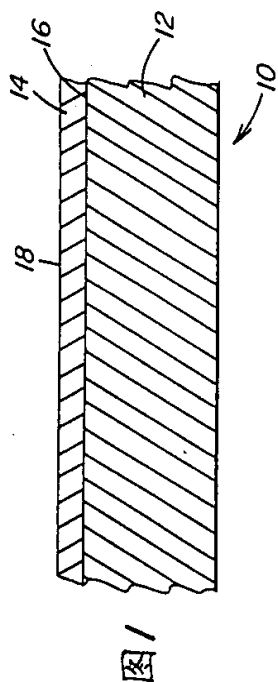


图1

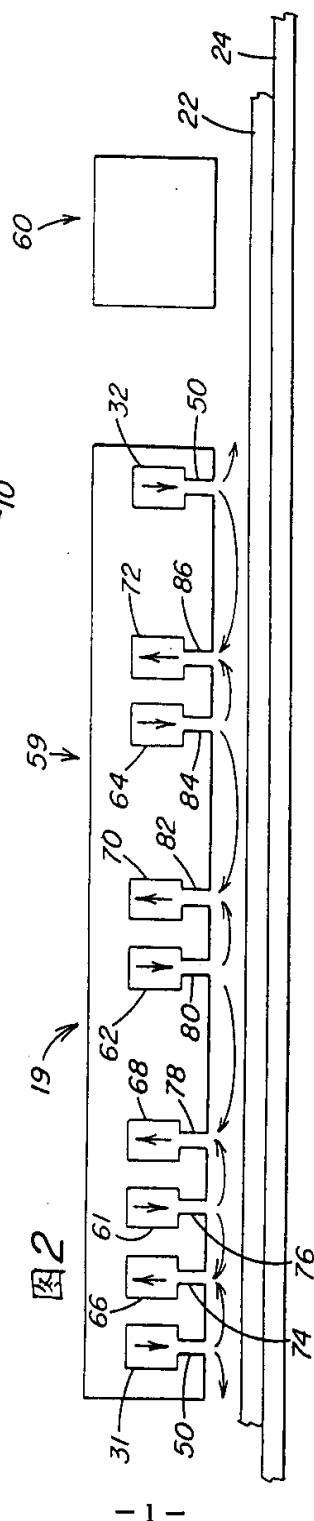


图2

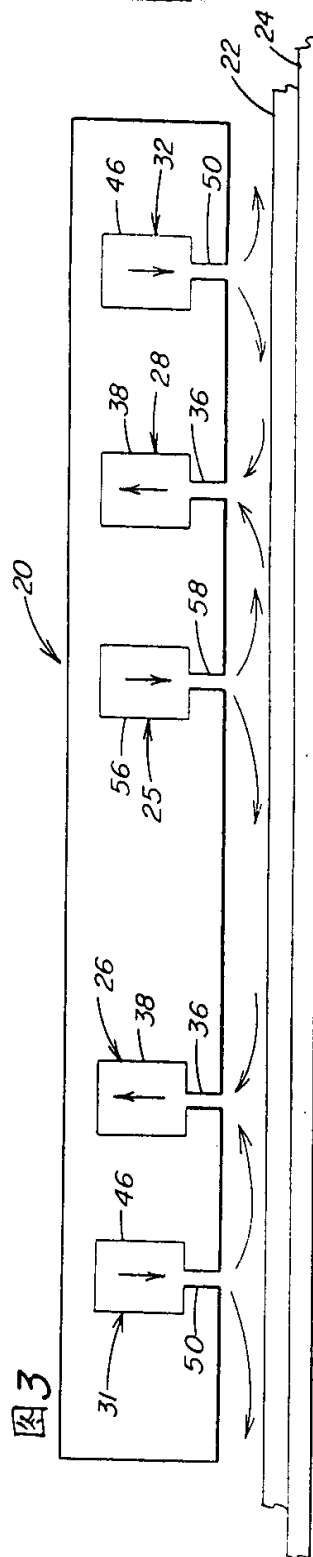


图3

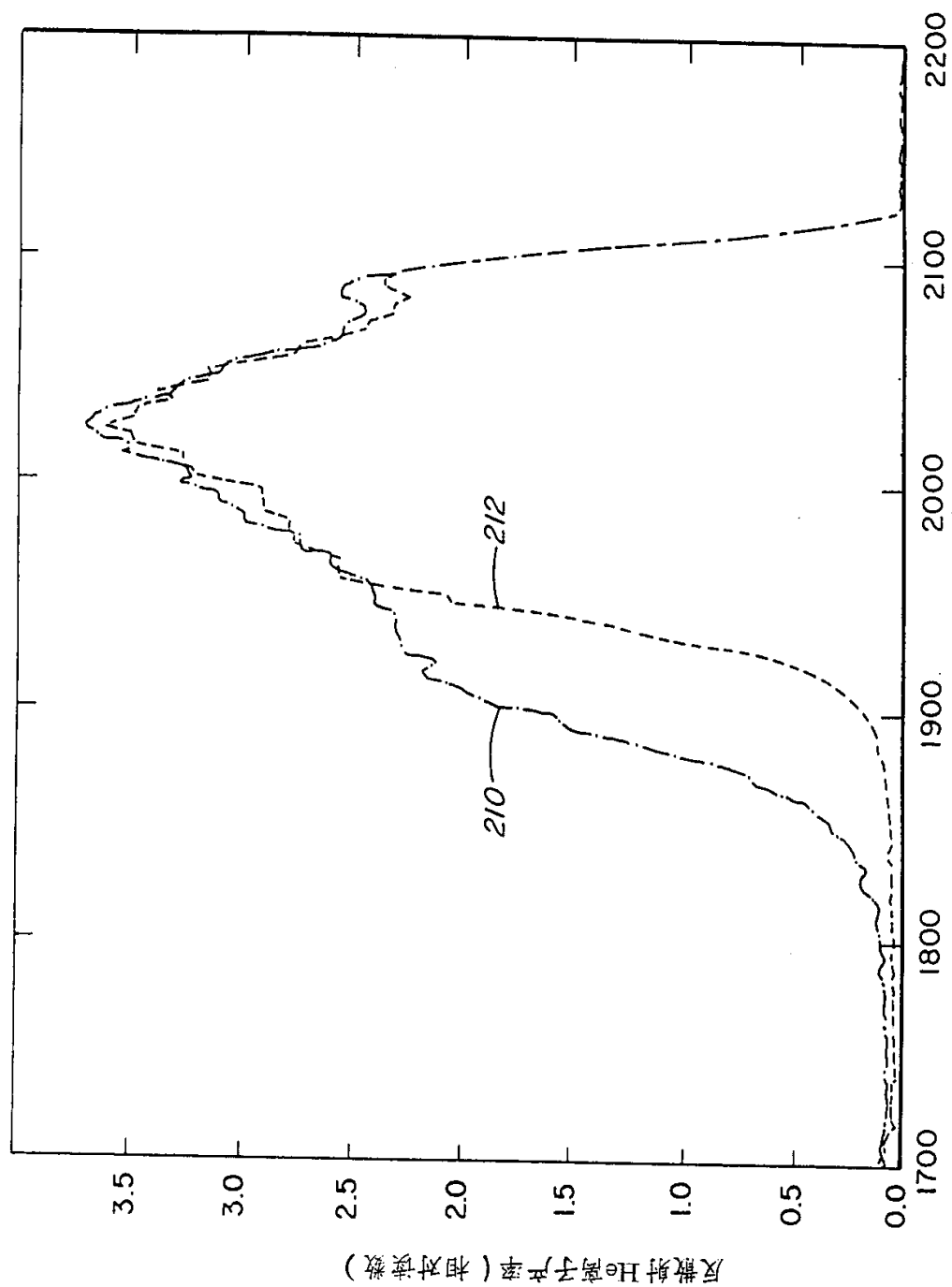


图4

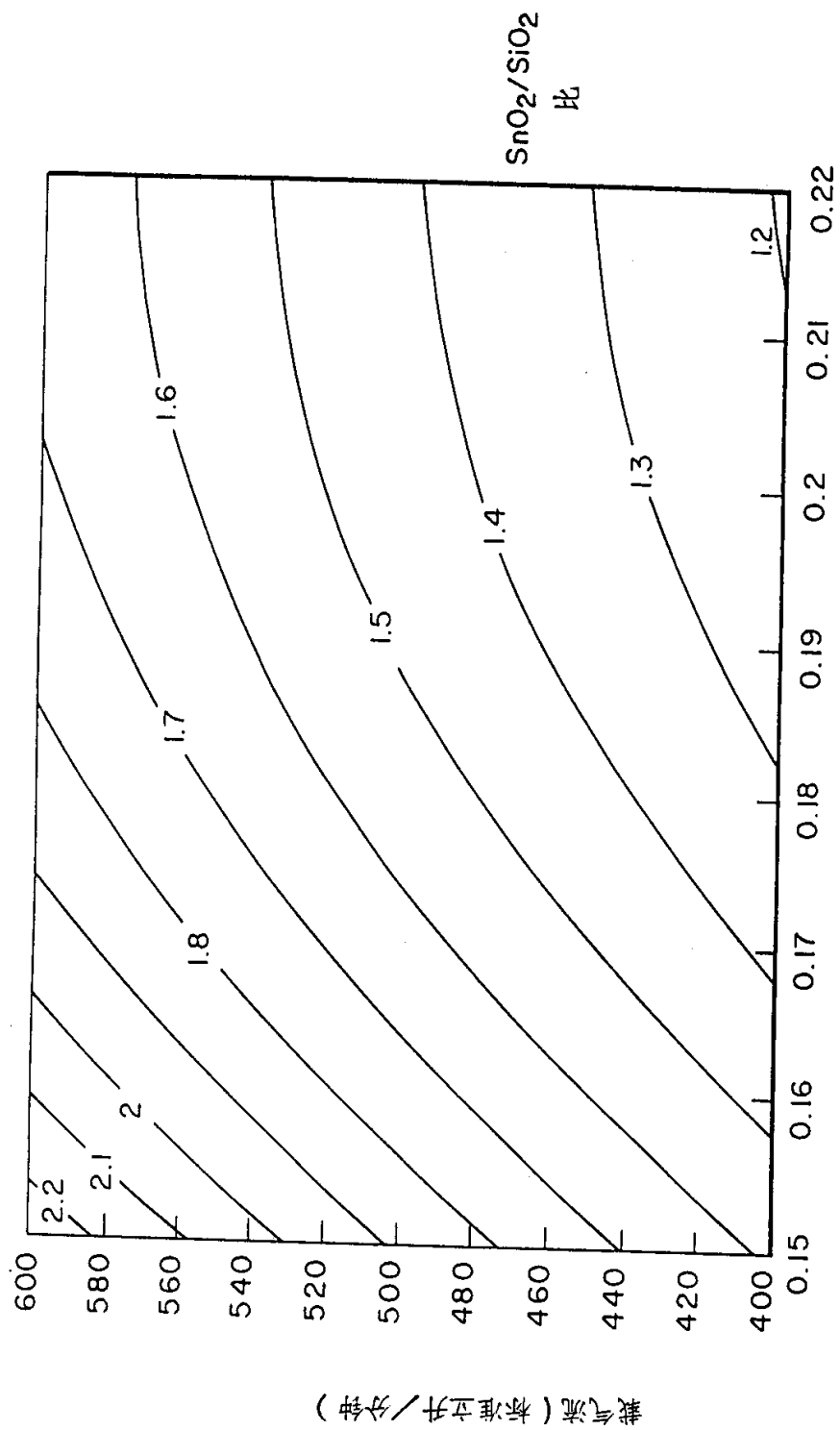


图5

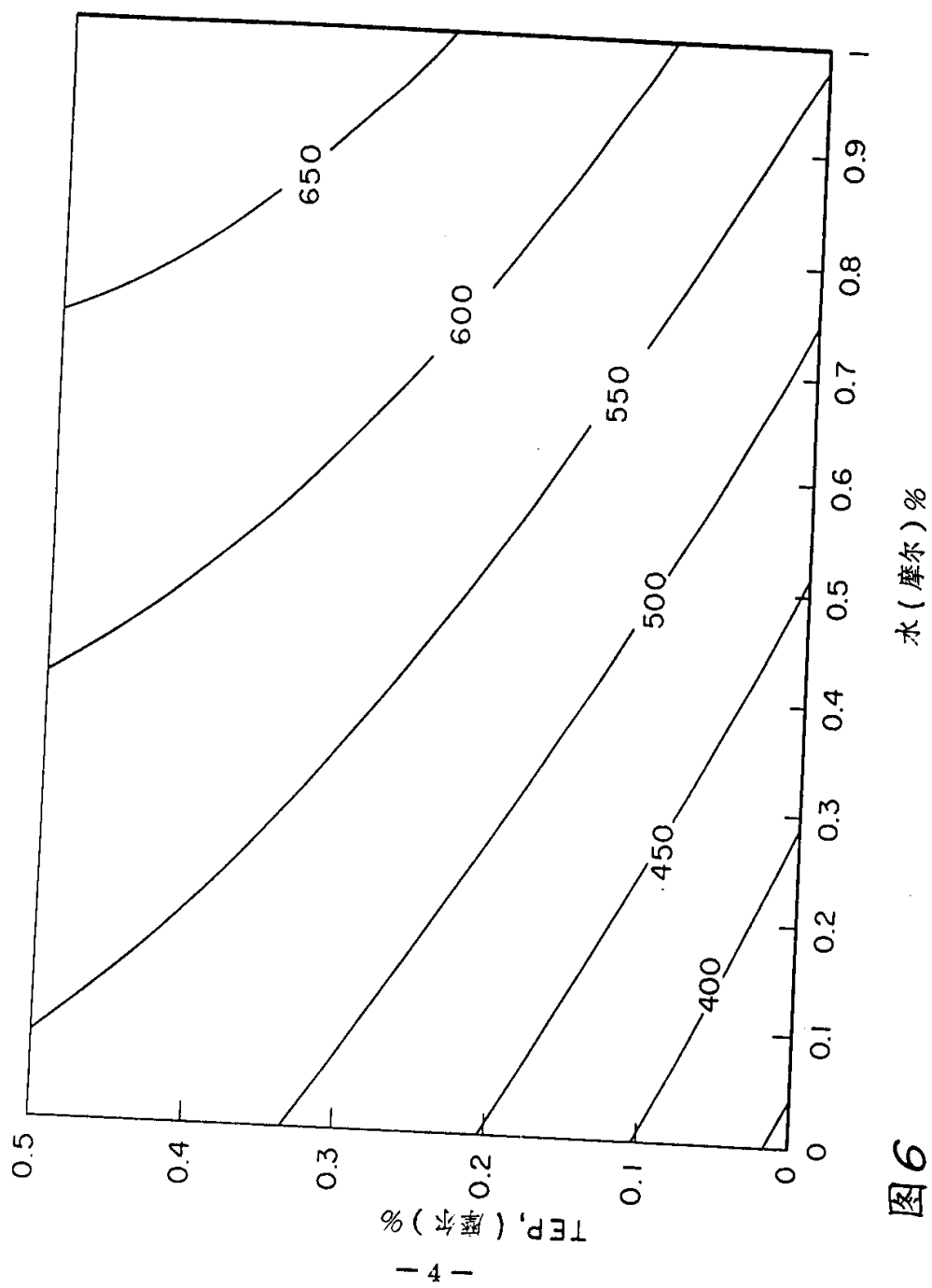


图6