



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(51) Int Cl⁷

(11) **316642**

C 03 C 17/245

(13) **B1**

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	19933030	(86)	Innt.inng.dag og søknadsnr	1992.12.21 PCT/US92/10873
(22)	Inng.dag	1993.08.25	(85)	Videreføringsdag	1993.08.25
(24)	Løpedag	1992.12.21	(30)	Prioritet	1991.12.27, US, 814352 1991.12.26, US, 814366
(41)	Alm.tilgj	1993.10.22			
(45)	Meddelt	2004.03.22			
(71)	Søker	Atofina Chemicals Inc, 2000 Market Street, Philadelphia, PA 19103-3222, USA			
(72)	Oppfinner	David A Russo, 22 Brenda Lane, Norristown, PA 19403-2002, USA Glenn P Florczak, 2 Hilltop Boulevard, East Brunswick, NJ 08816-2831, USA Ryan Richard Dirxx, 2006 Turnberry Circle, Glenmoore, PA 19343, USA			
(74)	Fullmektig	Oslo Patentkontor AS, Postboks 7007 Majorstua, OSLO, 0306, Norge			
(54)	Benevnelse	Belegningsblanding for glass og anvendelse derav			
(56)	Anførte publikasjoner	US 4187336, US 3378396, WO A 9105743			
(57)	Sammendrag				

En blanding for belegning av glass ved kjemisk dampavsetning, omfatter en blanding av en tinnoksydforløper monobutyltinn-triklorid, en silisiumdioksydforløper tetraetylortosilikat, og en akselerator såsom trietylfosfitt, hvilken blanding er gassformig under 200°C og tillater og muliggjør belegning av glass med en temperatur i området 450 - 650°C ved avsetningshastigheter høyere enn 350Å/sek. Laget av avsatt materiale kan kombineres med andre lag til å gi en artikkel med spesifikke egenskaper, såsom kontrollert emisjon, brytningsindeks, abrasjonsmotstand og utseende.

Oppfinnelsens område

Oppfinnelsen vedrører, som angitt i krav 1's ingress, en gassformig blanding som ved en temperatur under 200 °C ved atmosfæretrykk, er egnet for avsetning av minst et første
5 lag av tinnoksid og silisiumoksid på glass med en avsetningshastighet større enn 350 Å/s, hvor blandingen omfatter en forløper for tinnoksid, en forløper for silisiumoksid og oksygen.

Oppfinnelsen vedrører også, som angitt i krav 9, anvendelse
10 av den gassformige blanding for avsetning av minst ett første lag av tinnoksid og silisiumoksid på glass.

Beskrivelse av teknikkens stand

Transparente halvlederfilmer, så som indiumoksid, kadmiumstannat eller dopet tinnoksid, kan påføres på forskjellige
15 transparente substrater, så som natriumkalkglass for å reflektere infrarød stråling med lang bølgelengde. Transparente dielektriske filmer, så som titandioksid eller ikke-dopet tinnoksid, kan påføres transparente artikler, så som glassflasker, for dannelse av et basisbelegg for et andre
20 belegg med en spesifikk funksjon. Avhengig av tykkelsen av halvlederen eller den dielektriske film kan forskjellige reflekterte fargespillfarger observeres. Denne fargespill-effekt er betraktet som å være ødeleggende for utseende av glass anvendt eksempelvis i vinduer med lav emisivitet, eller
25 i flasker for mat og leskedrikker.

Metoder og apparater for belegning av glass, og spesielt kontinuerlig belegning av bevegelig glass, er kjent innen teknikkens stand. En beskrivelse av et apparat som er nyttig ved fremstilling av en belagt glassartikkel, kan finnes
30 i US patent 4 928 627.

Forskjellige fremgangsmåter er foreslått for å nedsette eller eliminere fargespill. For lav emisjonsanvendelse,

beskrevet i US patent 3 378 396, er en artikkel omfattende et transparent glasssubstrat belagt med tinn og silisiumoksider, hvor belegget varierer gradvis i sammensetning fra et høyt forhold mellom silisiumoksid til tinnoksid, og at
5 substratoverflaten gradvis endres fra nesten rent tinnoksid til et forhold som ikke er mer enn 60 % silisiumoksid og ikke mindre enn 40 % tinnoksid ved grenseflaten mellom dette belegg og atmosfæren. Brytningsindeksen for belegget nærmest substratet er ca. 1,5, i det vesentlige tilsvarende
10 brytningsindeksen for silikatglass, og endres til ca. 2,0, som er brytningsindeksen for tinnoksid ved luftgrenseflaten og tilveiebringer et mellomliggende belegg uten noen optisk grenseflate. Den således belagte artikkel utviser lite fargespill i reflektert lys. I US patent 3 378 396 er det angitt at vandige oppløsninger av tinn- og silisiumklorider
15 kan sprøytepåføres for å oppnå disse belegg. Sprøytepåføring er vanligvis satsoperasjoner som ikke gir jevne filmer med høy kvalitet. Det er ikke nevnt andre påføringsmåter, så som kjemikaliedampavsetning (CVD). Det er heller ikke
20 gitt noen indikasjon på avsetningshastigheten som er nøkkelparameter for industriell anvendelse.

En annen tildeling er beskrevet i US patent 4 187 336. Ett eller flere lag av transparent materiale med brytningsindeks som ligger mellom den for glasssubstratet og en ledende
25 tinnoksidfilm, avsettes ved atmosfæretrykk CVD mellom glasset og tinnoksidfilmen. Det er nødvendig at de mellomliggende lag har spesifikke brytningsindekser og tykkelse for å være effektive. Det er bemerket at når de mellomliggende filmer inneholder silisiumdioksid, er egnede flyktige forbindelser funnet å være silan, dimetylsilan, dietylsilan, tetrametylsilan og silisiumhalogenider. Ingen andre forløpere er nevnt. De erholdte avsetningshastigheter er beskrevet å være av størrelsesorden 10-20 Ångström pr sek
30 (Å/sek). Slike hastigheter er av en størrelsesorden under de som er nødvendige for en kommersiell industriell prosess.

I US patent 4 206 252 er det beskrevet en fremgangsmåte for avsetning av blandede oksider og nitrid belegningslag med kontinuerlig, varierende brytningsindeks mellom den for et glasssubstrat og et infrarødt, reflekterende belegg, hvorved
5 filmens fargespill elimineres. Når silisiumdioksid er en del av den blandede oksidfilm, er det i patentet angitt at flyktige silisiumforbindelser med Si-Si og Si-H-bindinger er egnede forløpere. Forbindelser så som 1,1,2,2-tetrametyldisilan, 1,1,2-trimetyldisilan og 1,2-dimetyldisilan er
10 vist. Alle forbindelsene som inneholder Si-Si og Si-H-bindinger som det henvises til er kostbare, og ingen er kommersielt tilgjengelige.

I US 4 386 117 beskrives en fremgangsmåte ved fremstilling av blandede silisiumoksid/tinnoksidbelegg med spesifikke
15 brytningsindekser eller med en kontinuerlig gradient, som vist i US patent nr 3 378 396 ved optimale avsetningshastigheter på 80-125 Å/sek under anvendelse av alkoksyperalkylpolysilaner forløper, så som metoksypentametyldisilan eller dimetoksytetrametyldisilan. Igjen må det forstås at
20 de nevnte forløpere er upraktiske for industriell anvendelse, fordi ingen av de er kommersielt tilgjengelige i stor skala.

I US patent nr. 5 028 566 er det bemerket i kolonne 4 at tetraetylortosilikat (TEOS) er belemret med en rekke ulemper ved dens påføring på et substrat ved lavtrykks CVD,
25 dvs. ved trykk på ca 500 milliTorrr. Disse ulemper innbefatter vanskelighet med hensyn til å dope den resulterende film med fosfor, og vanskelighet med kontrollert kildeavgivelse som følge av TEOS lave damptrykk. I patentet er det
30 også understreket at forsøk på en helvæskeprosess for fremstilling av borfosforsilikatglass er møtt med liten suksess. Ytterligere likestilles dopeffekten for et bredt område av fosfor-, bor-, antimon-, arsen- og kromforbindelser, men kun når de anvendes med silisiumforbindelser som
35 ikke inneholder karbonoksygensilisiumbindinger og to eller flere silisiumatomer.

For flaskeanvendelser blir beleggene påført i en så liten tykkelse, dvs. ca. 100 Å, at intet fargespill er mulig. Imidlertid er filmene ikke kontinuerlige og denne diskontinuitet gjør dem uegnet for andre anvendelser. En løsning med hensyn til diskontinuitet er å avsette tykkere filmer av et materiale med den brytningsindeks nær den for artikkelen. Et blandet metalloksid/silisiumoksidmateriale, avsett ved den vesentlige høyere hastighet enn den som til nå er oppnådd, vil være ønskelig, som diskutert ytterligere i det etterfølgende.

Alle silaner som er vist i den kjente teknikk for fremstilling av blandede metalloksid/silisiumdioksidbelegg, har visse trekk som gjør dem utilfredsstillende for kommersiell utvikling. De er meget korrosive, brennbare eller oksygenfølsomme og krever spesialbehandling. Andre er ikke lett tilgjengelige eller er for kostbare for kommersiell anvendelse. Av de materialene som kan anvendes, er det største problem som begrenser deres kommersielle utvikling i blandede metalloksid/silisiumoksid og/eller oksynitrid mellomliggende lag, er de utilstrekkelige avsetningshastigheter. Når substratet er flatt glass og avsetningsprosessen er CVD ved omgivelsestrykket, så må avsetningshastigheten for de mellomliggende lag være tilstrekkelig høy til å belegge en produksjonslinje av en glassbane som beveger seg med hastigheter så høye som 15 m/min. Avsetningshastigheter for ønskede lag på ca. 350 Å er ønskelige og hastigheter av størrelsesorden 400-600 Å/sek er foretrukne. Slike hastigheter har til nå ikke blitt oppnådd under betingelser som tillater kontinuerlig masseproduksjon av glass med egenskaper.

For å overkomme problemer som er diskutert ovenfor, er det nødvendig med silisiumoksidforløpere som er billige, lett tilgjengelige og lett å håndtere, og som har egnede avsetningshastigheter når de fordampes med metalloksidforløpere.

Alkoxysilaner så som TEOS, et kommersielt tilgjengelig kjemikalium, ville være ønskelig. Imidlertid før foreliggende oppfinnelse var det ikke mulig å avsette silisiumoksidfilmer fra TEOS ved atmosfæretrykk CVD ved kommersielt akseptable avsetningshastigheter, bortsett fra ved temperatur over 700 °C. En viss suksess oppnådd ved temperaturer i området 450 til 680 °C, men kun ved modifisering av atmosfæretrykk CVD-prosessen ved plasmaforsterkning eller nedsett trykk, ingen av hvilke er generelt akseptable for kommersiell anvendelse på en glassbane. Additiver så som oksygen, ozon eller trimetylfosfitt har også vært anvendt i disse modifiserte prosesser, men de oppnådde hastigheter er fremdeles lavere enn de som er nødvendig i et effektivt, kommersielt system.

15 D. S. Williams og E. A. Dein har i J. Electrochem. Soc. 134 (3) 657-64(1987) vist at fosfosilikat og borfosfosilikat glassfilmer med kontrollerbar brytningsindeks kan avsettes ved hastigheter på ca. 200 Å/sek ved 515-680 °C ved lavtrykk CVD av TEOS med fosfor- eller boroksider i konsentrasjoner som varierer som en funksjon av det anvendte additiv. Den der beskrevne lavtrykksprosess kan ikke endres til en kontinuerlig on-line påføring av oksider.

I Proceedings, 2nd International ULSI Science and Technical Symposium, ECS Proceedings Vol. 98(9), 571-78 (1989) har D. 25 A. Webb et al. rapportert at silisiumoksidfilmer kunne avsettes fra TEOS ved hastigheter på ca. 125 Å/sek i en plasmaforsterket CVD-prosess under anvendelse av oksygen. Imidlertid er ikke plasmaforsterket CVD en velegnet variant for kontinuerlig, kommersiell påføring av oksidfilmer på glass, fordi den er en satsprosess som krever komplekst og kostbart lavtrykksapparat.

A. K. Hochberg og D. L. O'Meara i J. Electrochem. Soc. 136 (6) 1843 (1989) rapportert forsterket avsetning av silisiumoksid filmer ved 570 °C ved CVD ved lavt trykk når trimetylfosfitt ble tilsatt et TEOS. På samme måte som plasma- 35

forsterker CVD, er imidlertid lavtrykks-CVD ikke lett utnyttbart for kontinuerlig kommersiell påføring av silisiumoksidfilmer på et bevegelig glassark for å gi en belagt glassartikkel, delvis på grunn av omkostninger og kompleksitet av anordninger som anvendes for lavtrykksavsetning. På basis av den kjente teknikk kan det ikke bestemmes hvilken forløperkombinasjon, om noen, som kan anvendes for kontinuerlig avsetning under betingelser og ved hastigheter egnet for masseproduksjon av blandede metalloksid/silisiumoksidfilmer med tilstrekkelig hastigheter, fra lett tilgjengelige og relativt billige reaktanter.

Primære eller sekundære belegg på glasssubstrater er ytterligere nyttige for å forsterke eller komplementere egenskapene for enten substratet eller for en eller flere av belegningene derpå, forbedring i fargespillet er kun en anvendelse. Andre anvendelser av belegg innbefatter eksempelvis beskyttelse av substratoverflaten mot abrasjon, tilføring av farget til klart glass og filtrering av spesielle bølgelengder av påfallende stråling.

Diskusjon av oppfinnelsen

Foreliggende oppfinnelse vedrører en gassformig blanding som er særpregt med det som er angitt i krav 1's karakteriserende del, ytterligere trekk fremgår av kravene 2-8. Det belagte glass utviser spesifikke egenskaper, så som eksempelvis kontrollert brytningsindeks, abrasjonsresistens, fargeforsterkning, lav emisjon, selektiv lysfiltrering og anti-fargespill på flatglasssubstrater. Oppfinnelsen kan utføres ved hjelp av CVD ved hastigheter større enn ca. 350 Å/sek ved atmosfæretrykk og temperaturer lavere enn 700 °C, ved å anvende en blanding som i det minste innbefatter en forløper for et tinnoksid, valgt fra gruppen bestående av flyktige forbindelser av tinn. Den gassformige blanding innbefatter også en forløper for silisiumdioksid og minst to akseleratorer hvorav den ene er valgt fra vann og den

andre fra gruppen bestående av organiske fosfitter og/eller organiske borater.

Fagmannen vil forstå at forløperne og materialene som omtales i foreliggende beskrivelse må være tilstrekkelig flyktige, alene eller med de andre materialer, samt tilstrekkelig stabile under avsetningsbetingelsene og være en del av blandingen fra hvilken de ønskede filmer avsettes.

Tinnforløperne innbefatter de som kan beskrives med den generelle formel R_nSnX_{4-n} , hvor R uavhengig velges fra rette, 10
cykliske eller forgrenede alkyler eller alkenyler med 1-6 karbonatomer, fenyl, substituert fenyl eller $R'CH_2CH_2-$ hvor R' er MeO_2C- , EtO_2C- , CH_3CO- , eller HO_2C- , X er valgt fra gruppen bestående av halogen, acetat, perfluoracetat og blandinger derav og hvor n er 0, 1, eller 2. Foretrukne 15
forløpere for tinnoksid på artikkelen ifølge oppfinnelsen er organotinnhalogenider.

Forløpere for silisiumoksid innbefatter de beskrevet med den generelle formel $R_mO_nSi_p$, hvor m er 3-8, n er 1-4, p er 1-4 og R er uavhengig valgt fra hydrogen og acyl, rett, 20
cyklisk eller forgrenet alkyl og substituert alkyl eller alkenyl med 1-6 karbonatomer og fenyl eller substituert fenyl. Foretrukne forløpere for silisiumoksid innbefatter tetraetylortosilikat, diacetoksidi-t-butoksysilan, etyl-triacetoksysilan, metyltriacetoksysilan, metyldiacetoksylsilan, tetra-metyldisiloksan, tetrametylcyklotetrasiloksan, 25
dipinacoloksysilan, 1,1-dimetylsila-2-oksacykloheksan, tetrakis (1-metoksy-2-propoksy) silan og triet-oksylsilan.

Egnede akselerator innbefatter fosfitt- og boratderivater ved den generelle formel $(R''O)_3P$ og $(R''O)_3B$, hvor R'' er 30
uavhengig valgt fra rett, cyklisk eller forgrenet alkyl eller alkenyl med 1-6 karbonatomer, fenyl, substituert fenyl eller $R'''CH_2CH_2-$ hvor R''' er MeO_2C- , EtO_2C- , CH_3CO- eller HO_2C- , R'' er fortrinnsvis alkyl eller alkenyl med 1-4 karbonatomer. Spesielt foretrukne akseleratorer er de som er

valgt fra gruppen bestående av bor- og fosforestere, mest foretrukket er TEB og TEP.

Forløpere for det overbelagte lag omfatter MBTC eller hvilke som helst av de organotinnforbindelser som beskrives med den generelle formel R_nSnX_{4-n} ovenfor og et materiale som er valgt for å gi halvlederegenskaper til tinnoksidet, slike materialer innbefatter eksempelvis antimonforbindelser, så som trimetylantimon, fosforforbindelse så som trietylfosfin og fluorinneholdende forbindelser, så som trifluoreddiksyre, trifluoreddiksyre anhydrid, etyl trifluoracetat 2,2,2-tri-fluoretanol, etyl 4,4,4-trifluoracetoacetat, heptafluorbutyrylchlorid og hydrogenfluorid. Tinnoksidlaget kan også gjøres ledende ved å avsette understøkiometriske filmer med sammensetningen SnO_{2-x} hvor x er et ikke-helt tall med verdier i området 0-1, og hvor verdien for x kan variere innen en gitt film. Materialene for å tilveiebringe halvlederegenskaper til tinnoksidet kan også tilsettes forløperne for det første lag, for å fremme emisjonen av hele belegningssystemet, dvs. emisjonen for det kombinerte første og andre lag.

Beskrivelse av foretrukne utførelsesformer

Foreliggende oppfinnelse angår en gassformig blanding som ved temperatur under 200 °C ved atmosfæretrykk er tilpasset for avsetning av en film av tinnoksid og silisiumoksid med en hastighet større enn ca. 350 Å/sek ved hjelp av en forløper for tinnoksid, en forløper for silisiumoksid, oksygen og minst to akseleratorer hvorav den ene er valgt fra vann og den andre fra gruppen bestående av organiske fosfitter og/eller organiske borater.

Ifølge oppfinnelsen vil blandingen resultere i en film avsett ved atmosfæretrykk, hvor filmen omfatter ett eller flere blandede metalloksid/silisiumdioksidfilmer på et glasssubstrat, idet avsetningen utføres ved hjelp av en blanding omfattende en metalloksidforløper, en silisiumdi-

oksidforløper og minst et additiv som fremmer eller aksele-
rerer avsetningshastigheten vesentlig, sammenlignet med en
avsetning uten additivet. De avsatte filmer kan inneholde
ytterligere oksider relatert til de anvendte additiver. Yt-
5 terligere kan de avsatte, blandede oksidfilmer ha spesi-
fikke egenskaper i seg selv, eksempelvis konstruert bryt-
ningsindeks eller kan være kombinert med andre filmer, un-
der- eller overbelagte, eller begge deler, til å ha en kom-
binert egenskap, så som fargenøytralitet eller smørende
10 evne.

I en mer foretrukket utførelsesform tilveiebringer blan-
dingen en blandet metalloksid/silisiumdioksidfilm omfat-
tende multiple tinnoksid/silisiumdioksidlag med eksempelvis
tiltagende brytningsindeks. Ytterligere kan en valgt egen-
15 skap for et gitt lag, så som eksempelvis brytningsindeks
varierer kontinuerlig slik at et overliggende lag av tinn-
oksid vil ha minimal reflektert farge. Et gitt lag kan ha
en konsentrasjon av silisiumoksid og tinnoksid som atskil-
ler seg fra konsentrasjonen av silisiumoksid og tinnoksid i
20 et tilstøtende lag. Filmene kan også inneholde oksider av
akseleratorene, spesielt når additivene inneholder fosfor
eller bor.

I den mest foretrukne utførelsesform av blandingen ifølge
oppfinnelsen, så omfatter forløperne for det blandede ok-
25 sidlag organotinn-halogenider, og mer spesielt monobutyl-
tinntriklorid (MBTC), TEOS og akseleratoren trietylfosfitt
(TEP).

Sammensetningen av filmene fremstilt ifølge oppfinnelsen
ble bestemt ved røntgenstrålediffraksjon (XRD) og røntgen-
30 strålefotoelektronspetroskopi (XPS). Artikkelen ifølge
oppfinnelsen fremstilles ved en prosess under anvendelse av
akseleratorer, hvorved fremgangsmåten gis en kommersielt
akseptabel, kontinuerlig CVD-avsetning av oksider på beve-
gelig glass, spesielt en moderne flyteglasslinje hvor de
35 tidligere kjente satsprosesser er helt uanvendbare.

Effektene av tilsatt vann og tilsatt fosfitter og borater på brytningsindeksen og avsetningshastigheten for TEOS-baserte blandede oksidfilmer er vist i de etterfølgende tabeller. Disse resultater er sammenlignet med de i tabellen

5 IV og V, som viser effekten av additivenes oksygen og en Lewis-syre.

Tabell I viser effekten av tilsatt vann. Når vannkonsentrasjonen øker, uavhengig av tinn/silisiumforholdet og gasshastigheten vil avsetningshastigheten øke til kommersielt

10 betydningsfulle nivåer. Hastighetsforøkelsen er også medfulgt av en forøkning av brytningsindeksen. I tabellene er de rapporterte avsetningshastigheter tilnærmet innen et område på 7 %, hvis hastigheten ikke er etterfulgt av uttrykket $\pm$ usikkerhet.

15 TABELL I

Effekt av vannkonsentrasjon på brytningsindeksen for det blandede oksid, samt avsetningshastighet

<u>MBTC</u>	<u>TEOS</u>	<u>Vann</u>	<u>R.I.</u>	<u>Avset.hast.</u>
mol%	mol%	mol%		<u>Å/sek</u>
20 665 °C glass temperatur, 160 °C system temperatur, 50 l/min gass strøm.				
0,71	0,71	0,00	1,54	25
0,71	0,71	0,15	1,73	340
0,71	0,71	0,24	1,74	400
25 665 °C glasstemperatur, 160 °C systemtemperatur, 12,5 l/min gasstrøm				
1,05	0,59	0,00	1,74	290
1,05	0,59	0,60	1,78	330
1,05	0,59	1,10	1,80	480

Selv når 160 °C er foretrukket kan systemtemperaturen ligge i området 125-200 °C.

Tabell II viser effekten av tilsatt TEP og av blandinger av TEP og lavere alkylboratestere, så som trietylborat (TEB). Resultatene viser at TEP meget effektivt akselererer avsetningshastighetene for de blandede oksidfilmer, til en høy hastighet ved spesifikke og kontrollerte brytningsindeksverdier. Tilsetning av TEB ved lavere nivåer til TEP resulterer i en ytterligere liten hastighetsforøkning. Anvendt i foreliggende beskrivelse er betegnelsen "høy hastighet" anvendt i forbindelse med filmavsetning som beskrevet heri, større enn ca 350 Å/sek, og fortrinnsvis 400 Å/sek eller høyere. Alle filmene produsert under betingelsene i tabell II var klare.

15 TABELL II

Effekt av MBTC/TEOS/TEP konsentrasjoner på avsetningshastigheten

	<u>%TEOS</u>	<u>%MBTC</u>	<u>%TEP</u>	<u>%TEB</u>	<u>R.I.</u>	Avsetn.hast. <u>Å/sek</u>
20	0,80	0,16	-	-	1,69±,02	38± 3
	0,80	0,11	0,76	-	1,58±,01	542± 8
	0,80	0,16	0,76	-	1,60±,01	416±22
	0,78	1,56	0,75	-	1,67±,01	505± 4
	0,78	1,84	0,75	-	1,69±,01	476±45
25	0,28	1,56	0,36	-	1,73±,01	231±46
	0,27	1,56	0,62	-	1,71±,01	381±15
	0,27	1,56	0,75	-	1,70±,01	482± 6
	0,27	1,56	0,75	-	1,70±,01	482±16
	0,27	1,56	0,74	0,18	1,70±,02	492±13
30	0,79	0,16	0,76	0,19	1,59±,01	473±56

Glasstemperaturen var 665 °C, dets hastighet 0,56 m/sek, systemtemperaturen var 160 °C, luft, MBTC, TEOS og TEP eller blandinger av TEP og TEB ble injisert separat i fordampningsseksjonen av belegningsanordningen. Hvert datapunkt er gjennomsnittet av tre prøver. Duggpunktet var fra -74 °C til -78 °C.

Tabell III viser effekten av tilsatt oksygen. Forøkning av oksygenkonsentrasjonen øker avsetningshastigheten vesentlig, men ikke til nivåene som er nødvendig for kommersiell anvendelse.

TABELL III

Effekt av oksygenkonsentrasjonen på brytningsindeksen og avsetningshastigheten for blandet oksid

	<u>MBTC</u>	<u>TEOS</u>	<u>Oksygen</u>	<u>R.I.</u>	<u>Avsetn.hast.</u>
15	mol%	mol%	vol% av luft		<u>Å/sek</u>
	0,71	0,71	20	1,54	25
	0,71	0,71	50	1,63	50
	0,71	0,71	75	1,65	160
	0,71	0,71	100	1,66	240

20 665 °C glasstemperatur, 160 °C systemtemperatur, 50 l/min gasstrøm.

Tabell IV viser effekten av tilsatt Lewis-syre, som i foreliggende tilfelle var overskudd av MBTC. Når konsentrasjonen øker, så øker også hastigheten, men dog ikke til nivåer som er nødvendige for kommersiell anvendelse.

TABELL IV

Effekt av MBTC konsentrasjon på brytningsindeks og avsetningshastighet for blandet oksid

<u>MBTC</u>	<u>TEOS</u>	<u>R.I.</u>	<u>Avsetningshastighet</u>
mol%	mol%		<u>Å/sek</u>
0,48	0,47	1,78	160
0,48+0,23	0,48	1,78	200
5 0,48+0,47	0,47	1,85	300

665 °C glasstemperatur, 160 °C systemtemperatur, 50 l/min gasstrøm.

De data som er vist i tabellene, viser at effektiv CVD av blandede oksidfilmer kan oppnås ved kommersielle hastigheter, ved hjelp av foreliggende oppfinnelse med den samti-
 10 dige kontroll av brytningsindeksen. De følgende eksempler viser filmavsetning på substrater av glass.

EKSEMPLER

Eksempel 1

15 En kvadratisk plate av sodakalksilikaglass, med 9 cm sider ble oppvarmet på en varm blokk til 665 °C. Gass bestående av ca 0,16 mol% MBTC, 0,80 mol% TEOS, 0,75 mol% TEP og resten varm luft ved 160 °C ble rettet over platen med en hastighet på 12,5 l/min i ca. 10 sek. Sentrum av glassoverflaten var jevnt belagt med den film som hadde en lysegrønn
 20 farge i reflektert lys. Under anvendelse av "Prisme Coupler"-teknikk ble brytningsindeksen funnet å være 1,6 og tykkelsen var ca. 4 260 Å, tilsvarende en avsetningshastighet på ca. 426 Å/sek. Tilsvarende avsatte filmer er vist å
 25 være amorf ved hjelp av XRD, og består av oksider av tinn/silisium og fosfor ved hjelp av XPS.

Eksempel 2

En gassblanding av ca 1,84 mol% MBTC, 0,78 mol% TEOS, 0,75 mol% TEP og resten varmluft ble rettet over glassoverflaten
 30 på samme måte som beskrevet i eksempel 1. Den resulterende film hadde en blek magentafarge i reflektert lys. Bryt-

ningsindeksen ble funnet å være 1,68 og tykkelsen var ca. 4 930 Å, tilsvarende en avsetningshastighet på ca 493 Å/sek. Tilsvarende avsatte filmer er vist å være amorfe ved hjelp av XRD og være forbindelser av oksider av tinn, silisium og fosfor ved hjelp av XPS.

Eksempel 3

En gassblanding av ca. 1,22 mol% MBTC, 0,58 mol% TEOS, 1,09 mol% H₂O og resten varmluft ble rettet over glassplaten som beskrevet i eksempel 1, men i 8 sek. Den resulterende film hadde en grønn farge i reflektert lys. Brytningsindeksen ble funnet å være 1,78 og filmtykkelsen var ca. 4 650 Å, tilsvarende en avsetningshastighet på ca. 580 Å/sek. Fra XRD analyser ble tilsvarende avsatte filmer funnet å bestå av sammenfallede tetragonale enhetsceller av tinnoksid som indikerte en viss faststoffoppløsningsdannelse med silisiumdioksid. XPS-analyse viste at filmene omfattet oksider av tinn og silisium.

Eksempel 4

Hver av filmene beskrevet i eksempel 1-3 ble i rekkefølge avsatt i ett sekund i stigende indeksrekkefølge. Flerlagsfilmen ble deretter overbelagt med ca. 3 200 Å av fluordopet tinnoksid. Denne filmkonstruksjonen ga en transparent artikkel med i det vesentlige ingen reflektert farge under dagslysbelysningsbetingelser.

Eksempel 5

En 9 cm kvadratisk sodakalksilikaglassplate ble oppvarmet på en varm blokk til 665 °C. En gassblanding av ca. 1,04 mol% MBTC i luft ved 160 °C og en gassblanding av 1,04 mol% TEOS og 0,20 mol% TEP i luft ved 160 °C ble rettet gjennom to mikroprosessor kontrollerte kuleventiler over glasset med den totale strømningshastighet på 12,5 l/min i 30 sek. Kuleventilene ble simultant åpnet og lukket i en programmert

hastighet slik at gassblandingen som støttet an mot glass-
 prøven kontinuerlig ble endret fra en blanding med høy
 TEOS/ TEP og lav MBTC til en blanding med lav TEOS/TEP og
 høy MBTC. Glassflatens sentrum ble jevnt belagt med en film
 5 bestående av oksider av tinn, silisium og fosfor, bestemt
 ved XPS-analyse. Når filmtykkelsen tiltok, økte mengden av
 tinn gradvis, mens mengden av silisium og fosfor avtok.
 Brytningsindekser ble beregnet fra disse data og fra data
 avledet fra standardfilmer, og ble funnet å ligge i området
 10 1,52-1,87. Denne filmkonstruksjon ga en artikkel med i det
 vesentlige ingen reflektert farge når den ble overbelagt
 med fluordopet tinnoksid.

Eksempel 6

En gassblanding av 0,16 mol% MBTC, 0,80 mol% TEOS og resten
 15 varmluft ble rettet mot en overflate som beskrevet i eksem-
 pel 1 i ca. 60 sek. Den resulterende film hadde en magenta-
 farge i reflektert lys og en brytningsindeks på 1,69. Film-
 tykkelsen var ca. 2 260 Å, tilsvarende en avsetningshastig-
 het på ca. 38 Å/sek.

Eksempel 7

0,5 l leskedrikkflaske i klart glass ble rotert og oppvar-
 met til ca. 600 °C i en ovn i løpet av 3 min. Den oppvar-
 mede flaske ble overført til et belegningskammer hvor den
 ble brakt i kontakt med en dampblanding av 0,16 mol% MBTC,
 25 0,80 mol% TEOS, 0,75 mol% TEP og resten varmluft ved ca.
 170 °C i 10 sek. Den resulterende film var magenta-blå i
 farge og var jevnt fordelt på sideveggene av beholderen fra
 skulder til bunn. Avsetningshastigheten ble estimert til å
 være ca. 200 Å/sek fra filmens farge, sammenlignet med 50
 30 Å/sek for en flaske belagt med kun en dampblanding av MBTC
 og TEOS.

Basert på de foregående tabeller og eksempler vil fagmannen
 forstå at TEB, TEP og vann tjener som akseleratorer ved CVD

av oksidfilmer på glass, og at TEP og TEB er synergistiske med hensyn til å akselerere avsetningen av TEOS og MBTC. Akseleratorer som er nyttige i oppfinnelsen er valgt fra gruppen bestående av borat og fosfittestere, alkyltinnhalogenider og vann.

Selv om blandingen ifølge oppfinnelsen fortrinnsvis påføres kontinuerlig på et bevegelig glasssubstrat ved i og for seg kjente fremgangsmåter for fagmannen, så kan foreliggende blanding også anvendes i en satsvis prosess. Ved påføring under kontinuerlige avsetningsbetingelser, blir blandingen fortrinnsvis bibeholdt ved temperaturer under ca. 200 °C, og mer foretrukket under ca. 175 °C, og påført glasset som beveges med en hastighet på ca. 15 m/sek til å gi en avsetning med en hastighet på minst 350 Å/sek, og fortrinnsvis med en hastighet på minst 400 Å/sek.

P a t e n t k r a v

1. Gassformig blanding som ved en temperatur under 200 °C ved atmosfæretrykk, er egnet for avsetning av minst et første lag av tinnoksid og silisiumoksid på glass med en
 5 avsetningshastighet større enn 350 Å/s, hvor blandingen omfatter en forløper for tinnoksid, en forløper for silisiumoksid og oksygen,
 k a r a k t e r i s e r t v e d at blandingen ytterligere inneholder minst to akseleratorer hvor av den ene er
 10 valgt fra vann og den andre fra gruppen bestående av organiske fosfitter og/eller organiske borater.

2. Blanding ifølge krav 1,
 k a r a k t e r i s e r t v e d at akseleratoren er trietylfosfitt.

- 15 3. Blanding ifølge krav 1,
 k a r a k t e r i s e r t v e d at forløperen for tinnoksid er R_nSnX_{4-n} , hvor R er en rett, cyklisk eller forgrenet alkyl, eller alkenyl med 1-6 karbonatomer, fenyl, substituert fenyl eller $R'CH_2CH_2-$, hvor R' er MeO_2C- , EtO_2C- ,
 20 CH_3CO- eller HO_2C- ; X er valgt fra gruppen bestående av halogen, acetat, perfluoracetat og blandinger derav; og hvor n er 0, 1 eller 2.

4. Blanding ifølge krav 1,
 k a r a k t e r i s e r t v e d at forløperen for tinnoksid er et alkyltinnhalogenid, særlig alkyltinnklorid, så
 25 som monobutyltintriklorid, dibutyltinndiklorid, tributyltinnklorid eller tinntetraklorid.

5. Blanding ifølge krav 1,
 k a r a k t e r i s e r t v e d at forløperen for silisiumoksid er $R_mO_nSi_p$ hvor m er 3-8, n er 1-4, p er 1-4 og R
 30 er uavhengig valgt fra hydrogen og acyl, rett, cyklisk eller forgrenet alkyl og substituert alkyl eller alkenyl med 1-6 karbonatomer og fenyl eller substituert fenyl.

6. Blanding ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at forløperen for sili-
sumoksid er valgt fra gruppen bestående av tetraetylorto-
silikat, diacetoksidi-t-butoksysilan, etyltriacetoksysilan,
5 metyltriacetoksysilan, metyldiacetoksylsilan, tetrametyldi-
siloksan, tetrametylcyklotetrasiloksan, dipinacoloksysilan,
1,1-dimetylsila-2-oksacykloheksan, tetrakis (1-metyoksy-2-
propoksy) silan og trietoksysilan.
7. Blanding ifølge krav 1,
10 k a r a k t e r i s e r t v e d at forløperen for sili-
siumoksid er tetraetylortosilikat.
8. Blanding ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at akseleratoren omfat-
ter trietylfosfitt og trietylborat.
- 15 9. Anvendelse av den gassformige blanding ifølge krav 1-8
for avsetning av minst et første lag av tinnoksid og sili-
siumoksid på glass ved en temperatur under ca. 200 °C ved
atmosfæretrykk, under en fremgangsmåte for avsetning av
minst ett amorft lag på glass med en hastighet større enn
20 400 Å/sek, hvilket lag har en kontrollert brytningsindeks
ved å påføre glasset kontinuerlig kjemisk dampavsetning av
blandingen av monobutyltinnklorid, tetraetylortosilikat og
en akselerator på et bevegelig glassark hvor glasset har en
temperatur i området 450-650 °C.