



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106068247 B

(45)授权公告日 2020.03.10

(21)申请号 201580009910.9

(22)申请日 2015.02.24

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106068247 A

(43)申请公布日 2016.11.02

(30)优先权数据  
1403223.9 2014.02.24 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2016.08.23

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/GB2015/050512 2015.02.24

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02015/124951 EN 2015.08.27

(73)专利权人 皮尔金顿集团有限公司  
地址 英国兰开夏郡

(72)发明人 K·D·桑德森 N·麦克斯波尔兰  
D·A·斯特里克勒 L·J·佩拉

(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 11038

代理人 李跃龙

(51)Int.Cl.

C03C 15/00(2006.01)

C03C 17/245(2006.01)

C03C 17/34(2006.01)

H01L 31/0216(2014.01)

H01L 31/0224(2006.01)

H01L 31/0236(2006.01)

H01L 51/52(2006.01)

H01L 33/58(2010.01)

H01L 33/42(2010.01)

H01L 51/56(2006.01)

H01L 31/18(2006.01)

(56)对比文件

CN 102863156 A,2013.01.09,

CN 102034881 A,2011.04.27,

WO 2011006883 A2,2011.01.20,

CN 103346200 A,2013.10.09,

CN 101764169 A,2010.06.30,

审查员 吴辉

权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

涂覆的窗玻璃

(57)摘要

本发明提供了一种涂覆的窗玻璃,包括:透明的玻璃衬底,其中所述衬底的表面是直接或间接地涂覆有基于透明导电涂层(TCC)的至少一个层和/或基于具有至少1.75的折射指数的材料的至少一个层,并且其中在所述表面的所述涂覆之前,所述表面具有至少0.4纳米的表面算术平均高度值Sa。

1. 涂覆的窗玻璃,包括:  
酸性气体蚀刻的透明玻璃衬底,  
其中所述蚀刻衬底的表面直接或间接地涂覆有基于透明导电涂层(TCC)的至少一个层和/或基于具有至少1.75的折射指数的材料的至少一个层,以及  
其中在所述蚀刻表面的所述涂覆之前,所述表面具有至少0.4纳米但至多25纳米的表面算术平均高度值Sa;且其中  
所述窗玻璃表现出至少0.4%的雾度;且其中  
该窗玻璃还包括基于金属或准金属的氧化物、和/或氮氧化硅的至少一个层。
2. 根据权利要求1的窗玻璃,其中所述金属或准金属的氧化物选自 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 和氧化铝。
3. 根据权利要求1的窗玻璃,其中在所述表面的所述涂覆之前,所述表面具有至少0.6纳米的表面算术平均高度值Sa。
4. 根据权利要求1或2或3的窗玻璃,其中所述TCC是透明导电氧化物(TCO),并且其中所述TCO是如下中之一者或多者:掺杂氟的氧化锡( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ),掺杂铝、镓或硼的氧化锌( $\text{ZnO}:\text{Al}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Ga}$ 、 $\text{ZnO}:\text{B}$ ),掺杂锡的氧化铟(ITO),锡酸镉, $\text{ITO}:\text{ZnO}$ , $\text{ITO}:\text{Ti}$ , $\text{In}_2\text{O}_3$ , $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ (IZO), $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Mo}$ , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}$ , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{W}$ , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Zr}$ , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Nb}$ , $\text{In}_{2-2x}\text{M}_x\text{Sn}_x\text{O}_3$ , $\text{ZnO}:\text{F}$ , $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}:\text{Ga}$ , $(\text{Zn},\text{Mg})\text{O}:\text{P}$ , $\text{ITO}:\text{Fe}$ , $\text{SnO}_2:\text{Co}$ , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ni}$ , $\text{In}_2\text{O}_3:(\text{Sn},\text{Ni})$ , $\text{ZnO}:\text{Mn}$ ,和 $\text{ZnO}:\text{Co}$ ,其中M是Zn或Cu。
5. 根据权利要求1的窗玻璃,其中基于TCC的至少一个层中的每一层的厚度为100nm,但至多450nm。
6. 根据权利要求1的窗玻璃,其中具有至少1.75的折射指数的材料是 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 和ZnO中一种或多种。
7. 根据权利要求1的窗玻璃,其中基于具有至少1.75的折射指数的材料的至少一个层中的每一层的厚度为至少50nm,但至多200nm。
8. 根据权利要求1的窗玻璃,其中基于金属或准金属的氧化物的所述至少一个层中的一个层位于与玻璃衬底的所述表面直接接触。
9. 根据权利要求1的窗玻璃,其中基于金属或准金属的氧化物的至少一个层中的每一层的厚度为至少10纳米,但至多35纳米。
10. 根据权利要求1的窗玻璃,其中所述窗玻璃是可热处理的。
11. 根据权利要求1的窗玻璃,其中所述酸性气体是HCl气体或者HCl气体和水蒸汽。
12. 根据权利要求1的窗玻璃,其中所述窗玻璃表现出至少0.5%的雾度。
13. 在浮法玻璃制造过程中制造涂覆的窗玻璃的方法,相继包括以下步骤:
  - a) 在450–800°C的温度下提供透明的玻璃衬底,
  - b) 用酸性气体蚀刻透明玻璃衬底的表面,
  - c) 用基于透明导电涂层(TCC)的至少一个层和/或具有至少1.75的折射指数的材料的至少一个层直接或间接地涂覆所述表面;且其中步骤b)或c)都是使用化学气相沉积(CVD)进行的,或者步骤b)和步骤c)中的一个层是使用化学气相沉积(CVD)进行的,且步骤c)中的另外层是使用物理气相沉积进行的。
14. 根据权利要求13的制造涂覆的窗玻璃的方法,其中步骤c)还包括用基于金属或准

金属的氧化物的至少一个层直接或间接地涂覆玻璃衬底的所述表面。

15. 根据权利要求13或14的制造涂覆的窗玻璃的方法,其中离玻璃衬底最远的层的外表面的表面面积比离由相同方法但省略步骤b)制造的相应的涂覆窗玻璃的玻璃衬底最远的层的外表面的表面面积大。

16. 根据权利要求13的制造涂覆的窗玻璃的方法,其中所述酸性气体包括含氟的酸或含氯的酸,和磷酸中的一种或多种。

17. 根据权利要求16的制造涂覆的窗玻璃的方法,其中含氟的酸是HF,且含氯的酸是HCl。

18. 根据权利要求13的制造涂覆的窗玻璃的方法,其中所述酸性气体还包括水蒸汽。

19. 根据权利要求18的制造涂覆的窗玻璃的方法,其中在酸性气体中,水蒸汽的体积与酸的体积的比率为至少0.5。

20. 根据权利要求13的制造涂覆的窗玻璃的方法,其中使用包含HF和/或HCl、氮气和水的前体气体混合物进行步骤b)。

21. 根据权利要求13的制造涂覆的窗玻璃的方法,其中所述酸性气体是HCl气体或者HCl气体和水蒸汽。

22. 根据权利要求13的制造涂覆的窗玻璃的方法,其中所述窗玻璃表现出至少0.5%的雾度。

23. 根据权利要求19的制造涂覆的窗玻璃的方法,其中在酸性气体中,水蒸汽的体积与酸的体积的比率为至多30。

24. 通过根据权利要求13-23中任一项的方法制造的涂覆的窗玻璃。

25. 在园艺窗玻璃中,或作为PV模块、LED或OLED的部件,使用酸性气体提高由涂覆的窗玻璃表现出的雾度的用途,包括:

a) 提供透明的玻璃衬底,

b) 用酸性气体蚀刻衬底的表面,

c) 用基于透明导电涂层(TCC)的至少一个层和/或基于具有至少1.75的折射指数的材料的至少一个层直接或间接地涂覆所述表面。

26. 根据权利要求25的用途,其中所述酸性气体是HCl气体或者HCl气体和水蒸汽。

27. PV模块,其并入根据权利要求1的涂覆的窗玻璃。

28. LED,其并入根据权利要求1的涂覆的窗玻璃。

29. OLED,其并入根据权利要求1的涂覆的窗玻璃。

## 涂覆的窗玻璃

[0001] 本发明涉及一种涂覆的窗玻璃,制造所述窗玻璃的方法,以及使用酸性气体增加由该涂覆的窗玻璃显示出的雾度(光散射)的用途。

[0002] 目前对于器件例如光伏(PV)模块、发光二极管(LED)和有机发光二极管(OLED)存在着显著兴趣。也给予了园艺用玻璃相当大的关注。这些器件和窗玻璃的制造商的目标是以许多不同的方式来操纵光。

[0003] 光伏(PV)模块或太阳能电池是将阳光转换成直流电(DC)电能的材料结器件。当暴露于阳光(由来自光子的能量构成)时,PV模块p-n结的电场分离自由电子和空穴对,从而产生光电压。当将PV模块连接到电负载时,从n侧到p侧的电路允许电子流动,同时PV模块结的面积和其它参数确定可用的电流。电功率是电压乘以随着电子和空穴复合产生的电流的乘积。

[0004] 应该理解,在本发明的上下文中,术语“PV模块”包括由太阳辐射的转换在其电极间发生电流的产生的部件的组装件,而无论组装件的尺寸、所产生的电流的强度和电压、以及该部件的组装件是否呈现一个或多个内部电连接(串联和/或并联)。因而就本发明的意义而言,术语“PV模块”在这里相当于“光电器件”或“光电面板”,以及“光伏电池”。

[0005] PV模块依赖于被称为半导体的物质。在其纯的形式下,半导体是绝缘体,但在加热或与其它材料结合时能导电。混合或“掺杂”(例如磷)的半导体产生过量的自由电子。这被称为n型半导体。掺杂有其它材料例如硼的半导体产生过量“空穴”,即接受电子的空间。这被称为p型半导体。

[0006] PV模块连接n型和p型材料,在其间具有被称为结的层。即使在没有光时,少量的电子从n型移动穿过该结到达p型半导体,从而产生小的电压。在光的存在下,光子驱逐大量的电子,其流动穿过该结从而产生可用于驱动电器件的电流。

[0007] 传统的PV模块在n型和p型层中使用硅。而最新一代的薄膜PV模块使用碲化镉(CdTe),无定形或微晶硅,或铜铟镓硒(CIGS)的薄层。

[0008] 以不同的方式形成半导体结,要么以无定形硅(a-Si)中的p-i-n的器件,要么以用于CdTe和CIGS的异质结(例如用薄的硫化镉层,其允许大部分阳光穿过)。在其最简单的形式下,当暴露在阳光下时,a-Si电池的其输出功率遭受显著的下降(范围15-35%)。更好的稳定性要求使用更薄的层,然而,这降低了光吸收和因此降低了电池的效率。这导致业界开发级联和甚至三层器件,其包含堆叠在彼此顶部的p-i-n的电池。

[0009] 一般的,透明导电氧化物(TCO)层形成电池的前电接触点,金属层形成后接触点。TCO可以基于掺杂的氧化锌(例如ZnO:Al[ZAO]或ZnO:B)、掺杂有氟的氧化锡(SnO<sub>2</sub>:F)或铟和锡(ITO)的氧化物材料。化学沉积这些材料,例如通过化学气相沉积(“CVD”)或物理沉积这些材料,例如通过磁控溅射而真空沉积。

[0010] 对PV模块而言,其可以有利地散射进入该模块的光,以改善它的量子效率。关于薄膜硅PV模块,这对于增加散射角并因此改善在模块中捕获弱吸收的长波长光将是有益的。

[0011] LED是由半导体材料制成的正向偏置的p-n结二极管。横跨p-n结的耗尽区自发形成,且防止电子和空穴复合。当以足够的电压使p-n结正向偏置(接通)时,耗尽区变窄,且电

子可以克服耗尽区的电阻率从而跨越p-n结到p型区中,其中电子-空穴对的复合引起能量通过光的发射而释放。这种效应被称为电致发光,且由半导体的能隙确定光的颜色。但是应该理解,在本发明的上下文中,术语“LED”包括利用当施加正向偏压时发光的半导体材料的二极管的任何部件的组装件。

[0012] 早期的LED器件发射低强度的红光,但现代的LED可用在整个可见光、紫外光和红外波长,具有非常高的亮度。LED比传统的光源呈现许多优点,包括更低的能耗、更长的寿命、改善的耐用性、更小的尺寸和更快的切换。然而,它们相对昂贵,并且需要比传统光源更精确的电流和热的管理。LED的应用是多种多样的。它们被用作低能的指示器,但在普通照明和汽车照明中也用作传统光源的替代。LED的紧凑尺寸允许开发新的文本和视频显示器和传感器,而它们的高切换速率在通信技术中是有用的。

[0013] OLED是其中发射性电致发光层响应于电流而发光的有机材料的膜或主要基于所述有机材料的膜的LED。有机分子是导电的,这是在分子的全部或部分上由共轭引起的 $\pi$ 电子的离域的结果。在某些情况下,该有机半导体材料层位于两个电极之间。通常,这些电极中的至少一个是透明的。应该理解,在本发明的上下文中,术语“OLED”包括利用当施加正向偏压时发光的有机半导体材料的二极管的任何部件的组装件。OLED可以用于电视屏幕、计算机监视器、小型或便携式系统屏幕、诸如在移动电话等中发现的那些。

[0014] 典型的OLED包括至少两个有机层,例如导电层和发光层,其嵌入在两个电极之间。一个电极通常是由反射性金属制成的。另一个电极典型是通过玻璃衬底支撑的透明导电涂层(TCC)。氧化铟锡(ITO)通常在OLED的前部作为阳极使用。

[0015] 在操作期间,跨OLED施加电压,使得阳极相对于该阴极为正。电子电流从阴极流过该器件到阳极,和静电力使电子和空穴朝向彼此,且它们在较靠近发光层处复合,导致其频率在可见光区域中的辐射发光。

[0016] 典型地通过如下方式制成LED和OLED:提供包括透明衬底和导电涂层叠层的透明导电电极,并在其上构建包括所述器件的有源区和另外的电极的连续层,其也可以是透明的。透明导电电极经常通过使用技术如CVD在衬底上沉积导电的涂层叠层实现。导电叠层通常包括TCC诸如TCO,例如掺杂的金属氧化物,作为最上层(即离衬底最远的层)。除了提供必需的电性能和机械稳定性,TCO还应该在制造该器件的其余部分时提供用于沉积其他层的合适表面。

[0017] 对LED和OLED而言,重点明显是从器件中提取光,使得它可以达到其目的,而不是仅仅加热该器件。例如,通过增加光散射,侧光式LED光源可受益于光输出耦合(光子从LED的逃逸)。迄今,通常通过使用外部光提取膜(例如在透明衬底的外表面上的)增强从OLED面板的光提取。这对于OLED制造以提供结合内部的光提取结构和TCC的集成衬底而言是显著的突破。

[0018] 在这一领域中,用于园艺例如温室,优选传输漫射光的窗玻璃和因此可以散射光的窗玻璃,是令人感兴趣的。

## 发明内容

[0019] 根据本发明的第一方面,提供了一种涂覆的窗玻璃,其包括:

[0020] 透明的玻璃衬底,

[0021] 其中所述衬底的表面直接或间接地涂覆有基于透明导电涂层(TCC)的至少一个层和/或基于具有至少1.75的折射指数的材料的至少一个层,以及

[0022] 其中在所述表面的所述涂覆之前,所述表面具有至少0.4纳米的表面算术平均高度值Sa。

[0023] 已经令人惊奇地发现,本发明的涂覆的窗玻璃表现出光散射,使得其在LED和OLED中的使用可以提供改善的光提取。此外,这些涂覆的窗玻璃也可应用于PV模块,以促进光的捕获,以提高效率。还可以在园艺应用中利用这些涂覆的窗玻璃的光散射性质。

[0024] 在本发明的以下讨论中,对于参数的允许范围的上限或下限的替代值的公开,连同指示一个所述值比其他值更加高度优选,应解释为这样的隐含声明:在所述替代值的更为优选和较不优选值之间的所述参数的每一中间值,就其本身而言,比所述较不优选的值和在所述较不优选的值和所述中间值之间的每个值优选,除非有相反的说明。

[0025] 在本发明的上下文中,在层被说成“基于”特定的一种或多种材料的情况下,这意味着该层主要由相应的所述一种或多种材料构成,这意味着它典型地包括至少约50原子%的所述一种或多种材料。

[0026] 在所述表面的所述至少部分涂覆之前,优选所述表面具有至少0.6纳米,更优选至少0.8纳米,甚至更优选至少1.0纳米,甚至更优选至少1.5纳米,最优选至少3纳米的表面算术平均高度值Sa。在所述表面的所述涂覆之前,优选所述表面具有至多25纳米,更优选至多20nm,甚至更优选至多15纳米,最优选至多10nm的Sa值。Sa给出了表面粗糙度的指示。较粗糙表面导致表现出更多光散射且因此可用于如上详述的许多应用的窗玻璃。然而,表面越粗糙,沉积层以提供工作的PV、LED或OLED器件就越富有挑战性,因为较粗糙的表面更可能引起电短路,这影响器件的性能。

[0027] 优选所述表面在100nm的深度内具有至少0.2,更优选至少0.3,甚至更优选至少0.4,最优选至少为0.5,但优选至多0.95,更优选至多0.9,甚至更优选至多0.8,最优选至多0.7的孔隙率。所述孔隙率可以是在所述表面的所述涂覆之前。在本发明的上下文中,孔隙率或空隙份数是材料中的空隙(即“空的”)空间的量度,并且是空隙占总体积的体积份数,在0和1之间。越多孔的表面导致表现出越多光散射且因此可用于如上详述的许多应用中的窗玻璃。

[0028] 优选所述窗玻璃表现出至少0.4%,更优选至少0.5%,甚至更优选至少0.6%,最优选至少0.7%,但优选至多为4.0%,更优选至多3.0%,甚至更优选至多2.0%,最优选至多1.5%的雾度(haze)。根据ASTM D 1003-61标准来测量雾度值。具有这些优选雾度值的窗玻璃可用于如上详述的许多应用中。

[0029] 优选地,该表面完全涂覆有基于TCC的至少一个层和/或基于具有至少1.75的折射指数的材料的至少一个层。

[0030] 优选地,TCC是透明导电氧化物(TCO)。优选TCO是如下中的一者或多者:掺杂氟的氧化锡( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ),掺杂铝、镓或硼的氧化锌( $\text{ZnO}:\text{Al}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Ga}$ 、 $\text{ZnO}:\text{B}$ ),掺杂锡的氧化铟(ITO),锡酸镉, $\text{ITO}:\text{ZnO}$ , $\text{ITO}:\text{Ti}$ , $\text{In}_2\text{O}_3$ , $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ (IZO), $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Mo}$ , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}$ , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{W}$ , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Zr}$ , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Nb}$ , $\text{In}_{2-2x}\text{M}_x\text{Sn}_x\text{O}_3$ (M是Zn或Cu), $\text{ZnO}:\text{F}$ , $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}:\text{Ga}$ ,和 $(\text{Zn},\text{Mg})\text{O}:\text{P}$ , $\text{ITO}:\text{Fe}$ , $\text{SnO}_2:\text{Co}$ , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ni}$ , $\text{In}_2\text{O}_3:(\text{Sn},\text{Ni})$ , $\text{ZnO}:\text{Mn}$ ,和 $\text{ZnO}:\text{Co}$ 。

[0031] 优选地,基于TCC的至少一个层中的每一层的厚度为至少20纳米,更优选至少100

纳米,甚至更优选至少200纳米,最优选至少300纳米;但优选至多550nm,更优选至多450纳米,甚至更优选至多370纳米,最优选至多350纳米。为了在性能1)电导率、2)吸收(该层越厚吸收越多,且透射越少)和3)彩色抑制(特定厚度对于获得中性色更好)之间求取平衡,这些厚度是优选的。

[0032] 优选地,具有至少1.75的折射指数的材料具有至少1.8,更优选至少1.9,甚至更优选至少2.0,但优选至多4.5,更优选至多3.5,甚至更优选至多3.0的折射指数。优选地,具有至少1.75的折射指数的材料是 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{ZnO}$ 中的一种或多种。已发现具有这些折射指数的材料放大了由所得涂覆的窗玻璃所表现出的光散射。

[0033] 优选地,基于具有至少1.75的折射指数的材料的至少一个层中的每一层的厚度为至少10纳米,更优选至少50纳米,甚至更优选至少100纳米,最优选至少120纳米;但优选至多250nm,更优选至多200纳米,甚至更优选至多170纳米,最优选至多150纳米。这些优选的厚度提供所需的光散射的放大,同时避免过量的吸收。

[0034] 优选地,该窗玻璃还包括基于金属或准金属的氧化物,如 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、氮氧化硅和/或氧化铝的至少一个层。所述基于金属或准金属的氧化物的至少一个层中的一个层优选位于与所述玻璃衬底的表面直接接触。作为替代或补充,所述基于金属或准金属的氧化物的至少一个层中的一个层优选位于与基于TCC的层或基于具有至少1.75的折射指数的材料的层直接接触。这样的基于金属或准金属的氧化物的层可以充当阻挡层以防止钠离子扩散到表面,其可为腐蚀的来源,或者它可以作为颜色抑制层来抑制由层厚变化所致的虹彩反射颜色。

[0035] 优选地,基于金属或准金属的氧化物的至少一个层中的每一层的厚度为至少5nm,更优选至少10纳米,甚至更优选至少15纳米,最优选至少20纳米;但优选至多100nm,更优选至多50nm,甚至更优选至多40纳米,最优选至多30纳米。

[0036] 窗玻璃还可以包括一个或多个附加层,以有效地平面化该表面,从而协助层的后续沉积,以形成例如PV、LED或OLED器件。这样的器件的制造商可能在其材料选择中需要考虑涂覆的窗玻璃的表面的平坦性。

[0037] 玻璃衬底可直接接触基于TCC的层或基于具有至少1.75的折射指数的材料的层。当存在基于TCC的层和基于具有至少1.75的折射指数的材料的层时,优选地,基于TCC的层直接接触基于具有至少1.75的折射指数的材料的层,使得不存在中间层。

[0038] 在一些实施方案中,表面涂有基于TCC的层和基于具有至少1.75的折射指数的材料的层。优选地,相比基于TCC的层,基于具有至少1.75的折射指数的材料的层位于更靠近玻璃衬底。

[0039] 对于许多应用领域需要经钢化以赋予安全性能和/或经弯曲的热处理的玻璃板。已知对于热钢化和/或弯曲玻璃板来说,有必要在接近或高于所用玻璃的软化点的温度下加工该玻璃板,然后或者通过快速冷却对其进行钢化或者借助弯曲设备对其进行弯曲。对于钠钙硅类型的标准浮法玻璃的相关温度范围通常为约580–690°C,将玻璃板保持在该温度范围几分钟,然后开始实际钢化和/或弯曲加工。

[0040] 在以下的说明书和权利要求中,“热处理”、“热处理的”和“可热处理”是指热弯曲和/或钢化过程如之前所述的其他热过程,其间涂覆的玻璃板达到约580–690°C的温度持续几分钟,例如约5分钟,优选约10分钟的时间。认为涂覆的玻璃板是可热处理的,如果它能

承受热处理而不显著损伤,热处理引起的典型损伤为高的雾度值、针孔或斑点。优选地,根据本发明的涂覆的窗玻璃是可热处理的。

[0041] 优选地,玻璃衬底是钠钙硅或硼硅酸盐玻璃衬底。

[0042] 根据本发明的第二个方面,提供了制造涂覆的窗玻璃的方法,其相继包括以下步骤:

[0043] a) 提供透明的玻璃衬底,

[0044] b) 用酸性气体蚀刻衬底的表面,

[0045] c) 直接或间接地用基于透明导电涂层(TCC)的至少一个层和/或具有至少1.75的折射指数的材料的至少一个层涂覆所述表面。

[0046] 已经令人惊奇地发现,通过酸蚀刻玻璃衬底的表面,并随后用基于透明导电涂层(TCC)的层和/或基于具有至少1.75的折射指数的材料的层涂覆所述表面,可以获得具有有利的光散射特性的涂覆窗玻璃。这种窗玻璃可以用于LED和OLED以改善光提取,用于PV模块以促进光的捕获从而提高效率,并且用于其中漫射光的传输是有利的园艺应用中。

[0047] 优选地,使用化学气相沉积(CVD)进行步骤b)。可以用CVD进行两个步骤b)和c)。作为替代,当用基于TCC的层和基于具有至少1.75的折射指数的材料的层涂覆所述表面时,可以使用CVD来沉积沉积于所述表面上的所述层的第一个,并可以使用物理气相沉积(PVD)来沉积随后沉积的层中的至少一个。

[0048] 如根据本发明的第一方面所述,步骤c)可进一步包括用基于金属或准金属的氧化物的至少一个层直接或间接地涂覆玻璃衬底的所述表面。优选地,所述至少一个层之一直接涂覆玻璃衬底的所述表面,使得不存在中间层。优选地,使用CVD沉积所述基于金属或准金属的氧化物的层。当所述表面涂覆有基于金属或准金属的氧化物的至少一个层,和基于TCC的至少一个层和/或基于具有至少1.75的折射指数的材料的至少一个层时,可以优选使用CVD来沉积在所述表面上沉积的所述层的第一个,和可以优选使用PVD来沉积随后沉积的层中的至少一个。当在衬底的所述表面上沉积至少三个层时,优选使用CVD来沉积在所述表面上沉积的至少首先两个层。

[0049] 优选地,与离由相同方法(但省略步骤b)制造的相应的涂覆窗玻璃的玻璃衬底最远的层的外表面的表面面积相比,离玻璃衬底最远的层的外表面的表面面积更大。优选地,与离由相同方法(但省略步骤b)制造的相应的涂覆窗玻璃的玻璃衬底最远的层的外表面的表面面积相比,离玻璃衬底最远的层的外表面的表面面积大2%,更优选大5%,甚至更优选大10%,最优选大15%。

[0050] 优选地,在步骤b)之后,玻璃衬底的所述表面的表面面积比步骤b)之前的所述表面的表面面积大。优选地,与步骤b)之前的所述表面的表面面积相比,玻璃衬底的所述表面的表面面积大2%,更优选大5%,甚至更优选大10%,最优选大15%。

[0051] 优选地,酸性气体包含含氟或含氯的酸如HF和/或HCl,和/或磷酸中的一种或多种。磷酸可以得自三乙基磷酸酯(TEP)。酸性气体可进一步包含水蒸汽,它的存在可以帮助控制蚀刻过程。在酸性气体中的水蒸汽的体积与酸的体积的比例优选为至少0.1,更优选至少0.5,甚至更优选至少1.0,最优选至少1.5,但优选至多40,更优选至多30,甚至更优选至多20,最优选至多10。

[0052] 可与玻璃衬底的制造结合起来实施所述CVD。在一个实施方案中,可以利用公知的浮

法玻璃制造工艺形成玻璃衬底。在本实施方案中,玻璃衬底也可被称为玻璃带。便利地,步骤b)的CVD蚀刻或步骤c)的涂覆将在金属液槽、退火炉或退火炉间隙中进行。CVD的优选方法是常压CVD(例如如在浮法窗玻璃工艺中进行的在线CVD)。然而,应该理解,可以与浮法玻璃制造工艺分离,或在玻璃带的形成与切割之后利用CVD工艺。

[0053] 当玻璃衬底在450°C至800°C的范围的温度下时,更优选当玻璃衬底在该550°C至700°C的范围的温度下时,可以优选进行所述CVD。当玻璃衬底在这些优选温度下时,沉积CVD涂层提供了涂层的更大结晶性,其可以改善可钢化性(耐热处理性)。

[0054] 在某些实施方案中,CVD工艺是其中玻璃衬底在蚀刻或涂覆时移动的动态过程。优选地,在步骤b)和/或步骤c)过程中,以预定速率,例如大于3.175米/分钟移动玻璃衬底。更优选地,在步骤b)和/或步骤c)过程中,以3.175米/分钟至12.7米/分钟的速率移动玻璃衬底。

[0055] 如上详细描述,优选地,可以在浮法玻璃生产过程中在基本常压下实施CVD。或者,可以利用低压CVD或超高真空CVD来实施CVD。可以利用气溶胶辅助CVD或直接液体注入CVD法来实施所述CVD。此外,可使用微波等离子体辅助CVD、等离子体增强CVD、远程等离子体增强CVD、原子层CVD、燃烧CVD(火焰热解)、热丝CVD、金属有机化合物CVD、快速热CVD、气相外延、或光引发的CVD实施CVD。通常,在步骤c)中沉积CVD涂层之后(和在沉积任何PVD涂层之前),将玻璃衬底切割成片材,用于从浮法玻璃生产设施方便运输到真空沉积设施或储存。

[0056] CVD也可以包括形成气态混合物。如由本领域技术人员可以理解的那样,适用于气态混合物的前体化合物应当适合在CVD方法中使用。这样的化合物可在某些点是液体或固体,但却是挥发性的,使得它们可以被气化用于气态混合物。一旦在气态状态下,前体化合物就可以被包括在气态流中和用于CVD工艺中以进行步骤b)和/或c)。对于气态前体化合物的任何特定组合,用于实现特定的蚀刻/沉积速率和涂层的厚度的最佳浓度和流量可以变化。

[0057] 优选地,使用CVD进行的任何步骤包括前体气体混合物的制备。优选地,使用包含HF和/或HCl以及水的前体气体混合物进行步骤b)。或者,可使用包含磷酸和/或TEP的前体气体混合物进行步骤b),其中所述前体气体混合物还可以包含水。

[0058] 前体气体混合物还可以包括载气或稀释剂,例如氮气、空气和/或氩气,优选氮气。

[0059] 对于通过CVD沉积SnO<sub>2</sub>,前体气体混合物优选包括二甲基锡二氯化物(DMT)、氧和水蒸汽。如果加入氟源如HF,那么相同的混合物可以用来沉积SnO<sub>2</sub>:F。对于二氧化硅的沉积,前体气体混合物可以包含硅烷(SiH<sub>4</sub>)和乙烯(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)。对于二氧化钛的沉积,前体气体混合物可以包括四氯化钛(TiCl<sub>4</sub>)和乙酸乙酯(EtOAc)。优选地,前体气体混合物包括氮气。在一些实施方案中,前体气体混合物还可以包含氩气。

[0060] 优选地,被蚀刻和涂覆的玻璃衬底的表面是气侧表面。涂覆玻璃制造商通常优先在气侧表面(相对于浮法玻璃的锡侧表面)上沉积涂层,因为气侧表面上的沉积可改善涂层的性能。

[0061] 优选地,通过溅射沉积进行PVD。特别优选地,PVD是磁控管阴极溅射,无论是DC模式、脉冲模式、介质或射频模式,或任何其它合适的模式,由此在合适的溅射气氛中反应性或非反应性地溅射金属或半导体的靶材。根据被溅射的材料,可以使用平面或旋转的管式

靶。优选通过设置适当的涂覆条件来进行涂覆过程,使得该涂层的任何层的任何氧化物(或氮化物)层的任何氧(或氮)的缺失保持为低的,以实现可见光透射率的高稳定性和涂覆的窗玻璃的颜色,特别是在热处理过程中。

[0062] 根据本发明的第三个方面,提供了通过根据第二方面的方法制造的涂覆的窗玻璃。

[0063] 根据本发明的第四方面,提供了使用酸性气体提高由涂覆的窗玻璃表现出的雾度的用途,包括:

[0064] a) 提供透明的玻璃衬底,

[0065] b) 用酸性气体蚀刻衬底的表面,

[0066] c) 用基于透明导电涂层(TCC)的至少一个层和/或基于具有至少1.75的折射指数的材料的至少一个层直接或间接地涂覆所述表面。

[0067] 根据本发明的第五方面,提供了根据第一或第三方面的涂覆的窗玻璃作为园艺窗玻璃或作为PV模块、LED或OLED的部件的用途。

[0068] 根据本发明的第六方面,提供了一种PV模块,其并入了根据第一或第三方面的涂覆的窗玻璃。

[0069] 根据本发明的第七方面,提供了一种LED,其并入了根据第一或第三方面的涂覆的窗玻璃。

[0070] 根据本发明的第八方面,提供了一种OLED,其并入了根据第一或第三方面的涂覆的窗玻璃。

[0071] 应该理解,可适用于本发明的一个方面的任选特征可以以任何组合和任何数目使用。此外,它们也可以与本发明的任何其他方面以任何组合和任何数目使用。这包括但不限于,在本申请的权利要求书中,任何权利要求的从属权利要求用作任何其它权利要求的从属权利要求。

[0072] 应将读者的注意力引导到同时或先于本说明书提交的关于本申请的所有文件和文献,关于本说明书,它们对于公众检查是开放的,且所有文件和文献的内容均通过引用的方式并入本文。

[0073] 在本说明书(包括任何所附的权利要求,摘要和附图)中公开的所有特征和/或如此公开的任何方法或工艺的所有步骤,可以以任何组合进行组合,但其中至少一些这样的特征和/或步骤是互相排斥的组合除外。

[0074] 在本说明书(包括任何所附权利要求,摘要和附图)中公开的每个特征可被起到相同、等效或类似目的替代特征所代替,除非另有说明。因此,公开的每个特征仅是等效或类似特征的一般系列的一个实例,除非另有明确声明。

[0075] 现在将通过以下具体实施方式(其以说明而非限制的方式给出)进一步描述本发明:

### 实施例

[0076] 使用CVD进行所有的处理和层沉积。对在未涂覆的玻璃上进行玻璃表面的酸性气体处理。

[0077] 使用3.2毫米的玻璃衬底,以14.4米/分钟的线速度,在浮法生产线进行如表1所示

的实施例。在涂覆机上游,玻璃温度是680.5℃。

[0078] 对于未涂覆的样品,在涂覆机A中使用以下气流进行玻璃表面处理:

[0079] • “仅HF”处理由85slm(标准升每分钟)N<sub>2</sub>气体和10slm HF气体构成。

[0080] • “仅HCl”处理由85slm N<sub>2</sub>气体和15slm HCl气体构成。

[0081] • “HCl+H<sub>2</sub>O”处理由10slm N<sub>2</sub>气体、30slm HCl气体和161slm H<sub>2</sub>O构成。

[0082] 对于涂覆的样品,在涂覆机A中使用相似的气流(在涂覆之前)进行玻璃表面处理:

[0083] • “仅HF”处理由85slm N<sub>2</sub>气体和10slm HF气体构成。

[0084] • “仅HCl”处理由85slm N<sub>2</sub>气体和30slm HCl气体构成。

[0085] • “HCl+H<sub>2</sub>O”处理由25slm N<sub>2</sub>气体、30slm HCl气体和161slm H<sub>2</sub>O构成。

[0086] 用涂覆机B2(在A下游)在处理过的玻璃表面上方沉积SiO<sub>2</sub>层(~25纳米厚):

[0087] • 用于二氧化硅沉积的气流由370slm N<sub>2</sub>载气,200slm He载气,27slm O<sub>2</sub>,32slm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>及4.5slm SiH<sub>4</sub>构成。

[0088] 使用涂覆机C和D(B2下游的相邻涂覆机)在处理过的窗玻璃表面上方沉积SnO<sub>2</sub>:F层(~330nm厚):

[0089] • 用于涂覆机C的气流由140slm He载气、230slm O<sub>2</sub>、31磅/小时二甲基二氯化物、12slm HF和322slm H<sub>2</sub>O构成。

[0090] • 用于涂覆机D的气流由140slm He载气、230slm O<sub>2</sub>、31磅/小时二甲基二氯化物、15slm HF和267slm H<sub>2</sub>O构成。

[0091] 按照ASTM D 1003-61标准测量样品的雾度值。

[0092] 表1:在如所示处理样品后由未涂覆的玻璃和涂覆的玻璃样品所表现出的百分比雾度值。按照本发明,在其制造过程中在SiO<sub>2</sub>和SnO<sub>2</sub>:F层的沉积之前处理涂覆的玻璃样品。

		雾度 (%)	
		未涂覆的玻璃	涂覆的玻璃 (玻璃/25nm SiO <sub>2</sub> /330nmSnO <sub>2</sub> :F)
[0093]	未处理的	0.08	0.37
	仅 HF	0.10	0.49
	仅 HCl	0.16	3.36
	HCl 和 H <sub>2</sub> O	0.06	4.60

[0094] 表1显示对于本发明的涂覆玻璃样品,所有的处理(在涂覆之前进行的)均导致改进的雾度值,与未处理的样品相比,并与相应的处理的未涂覆的样品相比。此外,使用HCl的两种处理导致远高于HF处理的雾度值。当与相应处理的未涂覆的样品相比时,用HCl处理所达到的高雾度是更加显著的。

[0095] 本发明并不局限于前述实施方案的细节。本发明延伸到在本说明书(包括任何所附权利要求,摘要和附图)中公开的特征中的任何新颖的一个或任何新颖的组合,或者如此公开的任何方法或工艺的步骤中的任何新颖的一个或任何新颖的组合。