[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C03C 17/245 (2006.01)

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480024495.6

[43] 公开日 2006 年 10 月 4 日

[11] 公开号 CN 1842501A

[22] 申请日 2004.7.2
[21] 申请号 200480024495.6
[30] 优先权
[32] 2003. 8.29 [33] US [31] 10/652,248
[86] 国际申请 PCT/US2004/021501 2004.7.2
[87] 国际公布 WO2005/023723 英 2005.3.17
[85] 进入国家阶段日期 2006.2.27
[71] 申请人 皮尔金顿北美公司
地址 美国俄亥俄州
[72] 发明人 D·纳尔逊 T·凯默利
M·P·小雷明顿

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 李连涛

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

在基板上沉积二氧化硅涂层的方法

[57] 摘要

在玻璃基板上制备二氧化硅涂层的方法，所述方法包括提供 SiH_4、NH_3和 O_2的前体混合物，优选存在 C_2H_4和惰性载气。 在常压、在线化学气相沉积方法中沿着玻璃基板表面引入所述前体混合物。使所述前体混合物在玻璃基板表面反应，以在玻璃基板上形成基本不含氮的二氧化硅涂层。

1. 一种在受热玻璃基板上沉积二氧化硅涂层的方法，所述方法包括以下步骤:

a)提供受热玻璃基板，所述玻璃基板具有将在其上沉积涂层的表面；和

b) 朝向并沿着所述待涂覆表面引入含有硅烷、氨、氧和惰性载气的前体混合物，并在所述表面上或其附近使所述混合物反应，从而在所述玻璃基板表面形成二氧化硅涂层。

2. 权利要求 1 的在玻璃基板上沉积二氧化硅涂层的方法，所述方法包括提供自由基清除剂并将所述自由基清除剂加入所述前体混合物中。

3. 权利要求 1 的在玻璃基板上沉积二氧化硅涂层的方法，其中所述硅烷为甲硅烷。

4. 权利要求 2 的沉积二氧化硅涂层的方法，其中所述前体混合物中的所述自由基清除气体选自乙烯和丙烯。

5. 权利要求 4 的沉积二氧化硅涂层的方法，其中所述自由基清除气体为乙烯。

6. 权利要求 1 的沉积二氧化硅涂层的方法，其中在所述玻璃基板上得到的涂层含有少于约 1%原子的氮。

7. 权利要求 1 的沉积二氧化硅涂层的方法，所述方法包括提供惰性载气并将所述惰性载气加入所述前体混合物中，随后朝向并沿着所述待涂覆表面引入所述前体混合物。

8. 权利要求 7 的沉积二氧化硅涂层的方法，其中所述惰性载气含有氮和氦的至少一种。

9. 权利要求 1 的沉积二氧化硅涂层的方法，其中所述前体混合物含有约 0.1%至约 3.0%硅烷、约 1.5%至约 9%氧、约 1.5%至约 9%乙烯和约 7.5%至约 60%氨，其余包含惰性载气。

10. 一种按照权利要求 1 的方法制备的带涂层的玻璃制品。

11. 权利要求 10 的带涂层的玻璃制品，其中所述二氧化硅涂层中的氮浓度小于约 1%原子。

12. 权利要求 10 的带涂层的玻璃制品，其中所述涂层的折射率为约 1.45 至约 1.55。

13. 权利要求 9 的沉积二氧化硅涂层的方法，其中所述前体混合物含有约 1.5%硅烷、约 6%氧、约 4.5%乙烯和约 15%氨，其余包含惰性载气。

14. 权利要求 1 的沉积二氧化硅涂层的方法，其中步骤 b)包括预混合所述硅烷、氨、氧和载气以形成所述前体混合物。

15. 权利要求 1 的沉积二氧化硅涂层的方法，所述方法包括将所述带涂层的玻璃基板冷却到环境温度。

16. 一种在受热玻璃基板上沉积二氧化硅涂层的方法，所述方法包括以下步骤:

a) 提供受热的玻璃基板，所述玻璃基板具有将在其上沉积涂层的表面；和

b) 预混合甲硅烷、氨、氧和惰性载气以形成前体混合物，朝向并沿着待涂覆的表面引入所述前体混合物，并在所述表面或其附近使所述混合物反应，从而在所述玻璃基板表面形成二氧化硅涂层。

在基板上沉积二氧化硅涂层的方法

发明背景

1. 发明领域

本发明涉及用于制备带涂层玻璃制品，特别是带涂层建筑玻璃或汽车玻璃的连续化学气相沉积(CVD)方法及由这种方法制备的带涂层制品。具体地讲，本发明涉及用于制备带二氧化硅(SiO_2)涂层的玻璃制品的改进方法及由这种方法制备的带涂层玻璃制品。

2. 相关技术概述

Kirkbride 等的美国专利 4,019, 887 公开了通过用含甲硅烷的非氧化气体对热玻璃基板进行连续化学处理，在所述玻璃上涂覆硅或二氧化硅复合物涂层。将乙烯加入 Kirkbride 等的方法的非氧化气体中来提高二氧化硅复合物层对碱性化合物侵蚀的抵抗力已在 Landau 的美国专利 4,188, 444 中有描述。

美国专利 5,798, 142 中提供了高温下在玻璃基板上热解形成含二氧化硅涂层的方法。美国专利 5,798, 142 通过引用结合于本文中，就如在此阐述其全部内容。在该专利中，硅烷、氧、自由基清除气体和载气组合成前体混合物，随后朝向并沿着受热玻璃基板的表面引入该前体混合物。自由基清除剂的存在使得在操作温度下可燃烧的硅烷与氧进行预混合而没有发生燃烧或过早反应。自由基清除剂还控制并优化了玻璃上化学气相沉积(CVD)的反应动力学。优选前体材料混合物包括甲硅烷和氧，同时用乙烯作为自由基清除剂并包括氮或氦作为载气。

美国专利 5,939,210 公开了在玻璃上形成反射层的方法。该文献讨论了使用硅烷和氨或胺在玻璃板上形成硅/氮涂层，但未公开在反应中使用氧。

美国专利 6,444,588 公开了在用于印刷电路的玻璃基板上形成防反射涂层中含氧前体、含硅前体和含氮前体的用途。反应物在等离子导电 CVD 过程中混合以形成防反射涂层。

采用 CVD 方法在基板上制备二氧化硅层的已知方法在沉积处理的厚度或效率上受到限制，同时还受到各反应成分形成粉末(前反应)的限制。因此，希望得到在基板上形成二氧化硅层的改进方法。

发明概述

本发明提供了在基板上沉积二氧化硅层的改进方法。本文中定义的二氧化硅层是主要含有二氧化硅且可能含有如碳等痕量杂质的涂层。具体地讲，本发明涉及采用硅烷、氨和氧($SiH_4/NH_3/O_2$)或者硅烷、氨、乙烯和氧($SiH_4/NH_3/C_2H_4/O_2$)的混合物在玻璃基板上常压化学气相沉积二氧化硅层的方法。优选所用的硅烷为甲硅烷(SiH_4)。结合本发明的方法发现：氨的存在使得在操作温度下可燃烧的硅烷与氧预混合不会发生燃烧或过早反应。同时，可将最少量的氮，优选少于约 1%原子结合到涂层中，从而在基板上留下基本“纯”的二氧化硅层。二氧化硅涂层可单独使用或与涂覆在基板上的其他涂层结合使用。

在本发明的方法中，将包括氨、硅烷、含氧材料、任选载气和任选的自由基清除剂的各种前体材料在线性分配器装置(distributor beam device)等中混合，并通过所述装置的底部使混合物朝向并沿着玻璃基板表面引入。最优选的各种前体材料混合物包括氨(NH_3)、甲硅烷(SiH_4)、氧气、作为任选自由基清除剂的乙烯(C_2H_4)和作为惰性载气的氩和/或氮。

优选实施方案详述

本发明的方法优选在本领域中广为人知的在线(on-line)浮法玻璃生产过程中进行。这种方法的实例参见上述美国专利5,798,142，该专利通过引用结合到本文中。

本发明的一个优选实施方案提供了受热玻璃基板，该基板具有将在其上沉积涂层的表面。将硅烷、氧、氨、优选的惰性载气和优选的自由基清除气混合形成前体混合物，并将该混合物朝向并沿着待涂覆的表面引入，优选以层流方式引入。该混合物在玻璃基板表面或附近反应以形成二氧化硅涂层。接着将带涂层的基板冷却到环境温度。优选惰性载气为氦或氮或其混合物。尽管其它硅烷可用于本发明的实施方案中，但发现甲硅烷为用于本发明的优选硅烷。氧气为用于本发明的优选氧源，但在本发明范围内也可使用其它氧源。

通常，仅含硅烷的前体的CVD沉积在基板上得到无定形硅涂层。当只加入氧到硅烷前体时，形成了二氧化硅，但其形成速率过高，会导致爆炸反应而不可接受。预防这种爆炸反应的已知方法导致涂层的沉积速率非常低，在工业上不实用，通常形成不合格的薄涂层。已知方法还局限于在反应物中可增加的硅烷和氧的量，这是由于太高浓度会导致各成分的气相反应，从而不会形成膜层。已知添加乙烯到硅烷和氧的反应中将以可接受的速率得到二氧化硅涂层。

在前体混合物中包含氨和硅烷与其它组分的混合物已被常规用于制备Si_3N_4涂层。实验结果表明在本发明的常压CVD方法中，仅硅烷和氨的混合物在低于约1290°F温度下不形成涂层、Si_3N_4和无定形硅。发现一般在较高温度(高于约1290°F)下，加入氧化剂到前体混合物中会形成包含某些Si/O/N组合的涂层，这种涂层一般为折射率较高(>1.6)的材料，且折射率随着结合的氧和氮的量变化而变化。带涂层板的折射率随着涂层中二氧化硅/氮化硅的相对浓度的变化而变化。

但是，在本发明的方法中，已惊人且出乎意料地发现：将氨加入到用于二氧化硅沉积的已知 CVD 方法中得到的二氧化硅涂层具有痕量(少于约 1%原子)至检测不出量的氮。因此，在本发明的方法中，制备二氧化硅涂层的方法可通过将氨加入到前体混合物中而得到改进，同时没有在二氧化硅涂层中增加可检测量的氮。提供的益处包括提高的沉积效率和反应曲线(reaction profile)的有利变化。本发明涂层的折射率一般为约 1.45 至约 1.55，这表明二氧化硅层基本上不含任何氮组分。

在本发明的优选实施方案中，前体混合物含有约 0.1%至约 3.0%硅烷、约 1.5%至约 9%氧、约 1.5%至约 9%乙烯和 7.5%至约 60%氨，其余包含惰性载气。上述浓度用气相百分比表示。

甚至更优选，本发明的前体混合物含有：约 1.5%硅烷、约 6%氧、约 4.5%乙烯和约 15%氮，其余包含惰性载气。

实施例

下面的实施例反映了在实验装置中得到的真实实验结果。

采用 Harold Haller's EDO 软件设计实验。某些实施例的设计条件在下列各表中给出。所有的沉积在 1170°F 的实验室用带式炉中，以总流速为 30slm、SiH_4 浓度为 1.5%进行。表 1 说明没有乙烯或其它自由基清除剂的情况下得到的 SiO_2 涂层。涂层厚度经光学测定并以埃为单位记录。基本上各实施例的任何残留组分含有惰性载气。实施例 1 和 3 表现出良好的重现性。

表 1

实施例	$\%O_2$	$\%C_2H_4$	$\%NH_3$	厚度
1	9	0	60	385
2	3	0	15	170
3	9	0	60	360
4	3	0	60	350
5	6	0	60	370
6	9	0	15	310

表 2 显示了不同实验设计提出的不含 NH_3 的对比实施例的结果。这些实施例基本上举例说明了 US5,798,142 中例举的现有 SiO_2 沉积技术。实施例 7、8 和 15 表现出这些已知方法的重现性。

表 2

实施例	$\%O_2$	$\%C_2H_4$	$\%NH_3$	厚度
7	6	9	0	360
8	6	9	0	340
9	9	9	0	360
10	3	9	0	310
11	9	1.5	0	180
12	3	1.5	0	280
13	3	9	0	310
14	6	1.5	0	260
15	6	9	0	360

如表 1 中所示，仅采用 SiH_4、NH_3 和 O_2 的组合就可产生基本上纯的 SiO_2 涂层。然而，如表 3 所示，在采用 NH_3 和 C_2H_4 组合时就沉积效率和改变反应曲线而言获得最好的结果。在实施例 16-33 说明：如 US5,798, 142 所述将 NH_3 加入现有的 SiO_2 沉积技术影响了反应曲

线，使得反应在整个涂覆设备表面而不是直接在喷嘴下方发生。这可能导致预反应、粉末形成大幅度地减少和生产次数/效率增加。

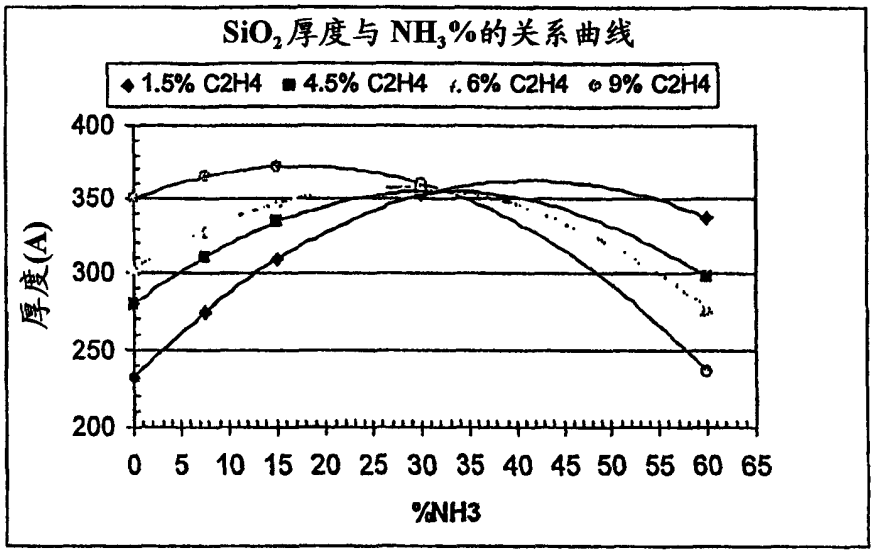
表 3

实施例	%O_2	% C_2H_4	% NH_3	厚度
16	6	4.5	7.5	360
17	9	9	7.5	400
18	9	9	7.5	380
19	9	9	7.5	380
20	9	1.5	30	420
21	9	1.5	30	400
22	6	1.5	30	340
23	9	1.5	30	390
24	3	4.5	30	340
25	1.5	6	30	330
26	6	9	30	320
27	1.5	3	60	350
28	9	4.5	60	330
29	3	4.5	60	260
30	3	4.5	60	310
31	3	9	60	320
32	9	9	60	240
33	9	9	60	210

与不采用 NH_3 的相似沉积条件相比，本发明的厚度/效率增加平均为约 5-7%并可高达约 16%。但是，本发明的由 SiH_4/NH_3 和氧化剂的组合产生的基本纯的 SiO_2 涂层而不会使可燃烧的硅烷燃烧。涂层的氮含量优选少于约 1%原子，或换句话说低于用于测试涂层中氮浓度的标准仪器(Auger 电子光谱和 X-射线电子光谱)的检测极限。此

外，如上所述，当在现有的 SiO_2 沉积化学方法中加入 NH_3 时，反应曲线的变化可意味着发生更少的预反应。

然后采用多边相关分析(MCA)技术(采用用于这种目的的 Harold Haller's MCA 软件)分析所有上述结果。下图代表采用 MCA 产生的模型。



模型表明该体系中 SiO_2 增长不依赖于设计范围内的 O_2 浓度(约1.5%至约 9%)，但依赖于 NH_3 和乙烯的浓度。

由以上所用实验模型可知：1) 厚度随着 NH_3 浓度的提高而增加至一最大值然后减小；2) 随着乙烯百分比的提高，厚度峰值在较低的 NH_3 百分比下获得；3) 当 NH_3 加入含有较低百分比的乙烯气流中时，涂层厚度的增加最大。