

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C03C 17/34

C03C 17/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96191007.0

[43] 授权公告日 2003 年 3 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1102542C

[22] 申请日 1996.7.10 [21] 申请号 96191007.0

[30] 优先权

[32] 1995.7.12 [33] FR [31] 95/08421

[86] 国际申请 PCT/FR96/01073 1996.7.10

[87] 国际公布 WO97/03029 法 1997.1.30

[85] 进入国家阶段日期 1997.4.30

[71] 专利权人 圣戈班玻璃制造公司

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 P·博伊尔 G·扎加多恩

[56] 参考文献

WO8500555 1985.02.14 B05D1/00

审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

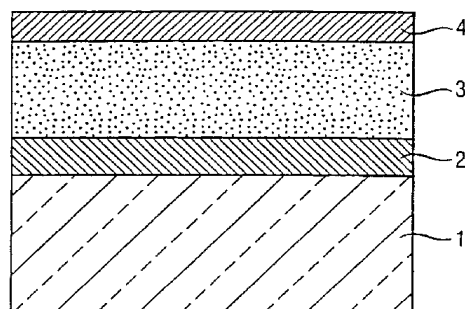
代理人 唐爱军 吴大建

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 6 页

[54] 发明名称 具有导电和/或低辐射层的玻璃隔板

[57] 摘要

本发明的目的涉及一种玻璃隔板，它含有一种透明的基底(1)，特别是由玻璃制成的，带有至少一种功能的、导电的和/或低辐射的、透明的薄层(3)的基底，为了改进玻璃隔板的光学性能特别是色彩外观性能，在基底(1)与功能层(3)之间加入至少一层中间层(2)，这种带有至少一层中间层的玻璃隔板具有沿厚度方向折射率逐渐减少的特点。本发明也涉及到用于该类型的玻璃隔板的制造设备。



ISSN 1008-4274

1. 一种玻璃隔板, 它包括一种透明的基底(1), 带有至少一层功能的、导电的和/或低辐射的、透明的薄层(3), 其特征在于为了提高玻璃隔板光学外观, 在基底(1)与功能层(3)之间放置了至少一层中间层(2), 这种至少一层的中间层在其厚度方向具有递减的折射率梯度, 即是所述折射率沿远离所述透明基底(1)的表面逐渐减少。
2. 根据权利要求1的玻璃隔板, 其特征在于基底(1)是玻璃制成的和/或光学外观是颜色外观。
3. 根据权利要求1或2的玻璃隔板, 其特征在于通过中间层(2)厚度的总折射率变化量至少为0.2。
4. 根据权利要求3的玻璃隔板, 其特征在于通过中间层(2)厚度的总折射率变化量至少为0.25-0.80。
5. 根据权利要求1或2的玻璃隔板, 其特征在于中间层(2)的折射率梯度的最低折射率为1.45-1.60。
6. 根据权利要求1或2的玻璃隔板, 其特征在于中间层(2)的折射率梯度的最高折射率为1.7-2.35。
7. 根据权利要求1或2的玻璃隔板, 其特征在于中间层(2)的折射率从靠近功能层(3)到靠近基底(1)的范围内发生变化。
8. 根据权利要求1或2的玻璃隔板, 其特征在于有折射率梯度的中间层(2)的几何厚度为30-120nm。
9. 根据权利要求8的玻璃隔板, 其特征在于有折射率梯度的中间层(2)的几何厚度为45-90nm。
10. 根据权利要求1或2的玻璃隔板, 其特征在于有折射率梯度的中间层(2)是通过逐步改变其化学组成制得的, 具有最高折射率的组分或组分混合物的量沿着薄层的厚度方向逐渐减少。
11. 根据权利要求10的玻璃隔板, 其特征在于有折射率梯度的中间层(2)是通过将至少两种具有不同折射率的组分进行混合而制得的, 具有最高折射率的组分或组分混合物的量沿着薄层的厚度方向逐渐减少。
12. 根据权利要求10的玻璃隔板, 其特征在于其混合物包含至少一种低的折射率的组分, 该组分是基于氧化硅、氮氧化硅或碳氧化硅的。

13. 根据权利要求1或2的玻璃隔板, 其特征在于其混合物包含至少一种高折射率的组分, 可选择氧化锡、氧化钛、氧化锆、氧化铝、氧化镁、氧化钒、氮化硅或碳氧化硅。

14. 根据权利要求1或2的玻璃隔板, 其特征在于功能层(3)涂布了至少一种外部薄层(4), 它具有的折射率为1.4-1.7, 几何厚度为70-120nm。

15. 根据权利要求14的玻璃隔板, 其特征在于外部层(4)由绝缘材料制成, 它是基于至少一种该组化合物, 包括氧化硅、碳氧化硅、氮氧化硅、氧化铝或混合硅和铝氧化物的和含有氟的化合物的混合物。

16. 根据权利要求1或2的玻璃隔板, 其特征在于功能层(3)具有大约1.8-2的折射率和几何厚度至少300nm。

17. 根据权利要求16的玻璃隔板, 其特征在于功能层(3)具有大约1.8-2的折射率和几何厚度为350-550nm。

18. 根据权利要求1或2的玻璃隔板, 其特征在于功能层(3)是基于掺有添加物的金属氧化物, 包括掺有锡的氧化铟ITO、掺有氟的氧化锡 $\text{SnO}_2\text{:F}$ 、掺有铟的氧化锌 ZnO:In 、掺有氟的氧化锌 ZnO:F 、掺有铝的氧化锌 ZnO:Al 、掺有锡的氧化锌 ZnO:Sn 。

19. 根据权利要求1或2的玻璃隔板, 其特征在于它在层侧反射的残余颜色是蓝色, 在该残余颜色的 (L^*, a^*, b^*) 比色系统中的饱和度 C^* 最多等于5, 具有高的透光率 T_L , 它的值至少75%, 辐射率 ε 最多为0.18。

20. 根据权利要求19的玻璃隔板, 其特征在于它在层侧反射的残余颜色是蓝色, 在该残余颜色的 (L^*, a^*, b^*) 比色系统中的饱和度 C^* 最多等于5, 具有高的透光率 T_L , 它的值至少80-85%, 辐射率 ε 最多为0.18。

具有导电和/或低辐射层的玻璃隔板

5 本发明涉及一种玻璃隔板，它包括带有功能薄层的玻璃基底，该功能薄层具有透明、导电和/或低辐射性能。

本发明也涉及到该玻璃隔板的制造工艺，特别是高温分解技术或真空技术。

该功能层最适合于建筑用玻璃隔板，涂有低辐射层的玻璃基底可以减少玻璃隔板从内到外的远红外辐射。通过减少由于向外辐射而造成的能量的损失，从而使居住的舒适性大大增强，特别是在冬季。所以该被涂布过的基底通过气体层再与另一基底结合，组成了一个非常有效的绝缘双层玻璃，此时低辐射层为第3层(从最外层算起)。

15 由于这些层具有导电性能，所以也适合于汽车玻璃隔板，例如，可用

具有这些性质的金属氧化物层有：例如，涂有锡的氧化铟(ITO)、涂有铝的氧化锌(ZnO:Al)、涂有铟的氧化锌(ZnO:In)、涂有锡的氧化锌(ZnO:Sn)或涂有氟的氧化锌(ZnO:F)或涂有氟的氧化锡($\text{SnO}_2:\text{F}$)等。

20 这些金属氧化物层可以用各种方法制得，用真空方法(热蒸发或磁电管阴极喷射法)或有机金属化合物高温分解的方法，后者将液态、固态或气态的有机金属化合物用载气喷至加热到高温的玻璃基底表面，加热温度必须在玻璃的软化温度之下，这些化合物由于与热表面接触而分解氧化，氧化后在玻璃表面形成了一层金属氧化物层，该技术在浮动式玻璃生产线上使金属氧化物连续不断地直接沉积在玻璃条上是最有优势的。

25 但是，为了让这些薄层达到高的性能指标，特别是用辐射和/或电导值来表示时，玻璃的厚度必须至少180nm，甚至要大于400nm，通常是在350至550nm之间。这种厚度的薄层使基底盖住了反射的外观，特别是颜色，从美学的观点来考虑是不值得推崇的。

30 这就提出了一个以这种涂布方式的基底反射外观的问题，尤其是所得残余颜色问题。这是因为，据专利EP-B-0,125,153报道，一种涂有氟的氧化锡 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、厚度约为163-165nm的薄层沉积在一个4mm厚的透明浮动玻璃基底上，它具有的反射颜色为蓝色，这种颜色目前被建筑工业和汽车

工业倍加推崇;另一方面,采用同样一种薄层进行观察,但它的厚度为360nm,这种薄层尽管具有优良的性能,但在同样的基底的侧层上反射光为绿色/紫红色,这种颜色在美学上是不很理想的。

5 为了改善涂布了具有这种特点的功能层的玻璃隔板的光学外观,已经提出过多种技术解决方案,根据欧洲专利申请书EP-A-0,573,325的报道,在基底和功能层之间夹一层所谓的“中间”涂层,并选择适宜的涂层光学厚度,可以得到反射光的残余颜色为蓝色而且光的强度不大,出于同样的目的,专利申请书WO-94/25410建议,在一个被称为“内”涂层,另一个被称为“外”涂层的两个涂层之间加了一层功能层,将选择厚度特性选择
10 和这两种涂层折射率结合起来,加宽了精确调节玻璃隔板反射时的颜色外观的可能性。

所以,本发明的目的是通过开发带有功能层的玻璃隔板来进一步改善这几层薄层的性能,该功能层既具有良好的热/电学性能,又可使反射的外观尽可能使眼睛舒服,特别是在反射时,有一种美的颜色,光线不是
15 很强而且是稳定的。

本发明的目的也包括开发这些玻璃隔板的生产工艺以及它的实施所必要的生产设施。

本发明的目的首先是一种玻璃隔板,它包括一层透明的基底,特别是一种由玻璃制成的,带有至少一种功能透明薄层的基底。在该发明的上
20 下文中,“功能”层的意思是该层具有导电和/或热性能,特别是有低辐射性能。为了改进玻璃隔板的光学外观特别是颜色,在基底和该功能层之间放置至少一层所谓的“中间”层,它具有沿厚度折射率递减的性质,“递减”是指在本发明的范围内,薄层的折射率沿远离基底的表面的厚度方向逐渐减少。

25 根据一个优选的实施方案,在该功能层上再沉积至少一层所谓的“外部”层,通过选择这种“外部”层的几何厚度和折射率以改善带有中间层的玻璃隔板的光学外观。

令人惊奇的是,事实表明在基底和功能层之间夹入一种具有折射率递减的薄层对玻璃反射时的外观无论是纯美学的观点来看,还是从工业
30 观点来看都具有正面效应。一方面,本发明的玻璃隔板反射时在“薄层侧”有一种赏心悦目的颜色,尤其是在蓝色区域。这种颜色被高度减弱,好象“用白色洗涤过”,而且没有耀眼的外观,因为其光反射值十分适宜。

这些“抗反射”和“抗颜色”效果由于上述“外部”涂层的存在进一步得到加强。

此外，还发现本发明特有的中间层可以改进玻璃隔板在反射时的外观的稳定性和均匀性。

- 5 这是因为，众所周知，薄层沉积制造的方法决定了其层的允许厚度，超出这个允许范围，眼睛就能很清楚看出一块玻璃与另一个玻璃或玻璃的一个区域与另一个区域之间的外观变化。这种变化是由薄层的厚度特别是功能层的厚度的不规整性通过干涉造成的。但是，已经表明本发明特有的中间层能很明显地减弱外观这些变化。选择好沉积方法，有可能
- 10 大幅度减少因光学外观的晕光和缺陷造成生产玻璃隔板的废品率。或者采用对薄层厚度要求不严格的制造方法，这对玻璃隔板的质量及其生产利润都是很有利的。

在本发明优选的中间层厚度范围内，总的折射率变化选择值为至少等于0.2，特别是0.25-0.80。

- 15 所以，该折射率梯度的最低折射率优选为1.45-1.60，而最高折射率优选为1.70-2.35。为了获得本发明在光学方面好的效果。应选择相对较大的最低折射率与最高折射率的差值。

产生这种折射率梯度的优选方法在于逐渐减少其中间层的折射率，从靠近功能层折射率值减少到靠近基底折射率的值。

- 20 对于中间层的几何尺寸，优选为30-120nm，例如40-120nm，特别是45-90nm或50-100nm。事实上，厚度必须足够大，使之能够真正产生折射率梯度。

- 有各种不同的方法可以产生这种折射率梯度，最简单的方法是在中间层厚度方向通过逐渐改变其的化学组成来达到该目的。特别是将至少
- 25 两种具有不同折射率的组分进行混合，具有最高折射率的组分或组分混合物的用量随着厚度增加而逐渐减少。可以选择如下组分，例如，对于低折射率适宜的组分有氧化硅、氮氧化硅或碳氧化硅；对于高折射率适合的组分有氧化锡、氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化钒、碳氧化硅或氮化硅或至少两种这些化合物的混合物。

- 30 这种梯度可以通过真空技术或高温分解方法来得到，其中气相高温分解最为合适。为了达到这一目的，本发明设计了一种特别适合气体进料的喷嘴，该喷嘴置于玻璃上方，横截于玻璃运动方向，当玻璃条是浮动

形式的玻璃条时,优选的方法是将其置于实际的浮动槽容器中,该喷嘴包括第一个逆流踵形物、第二个逆流踵形物、一个中心模块和一个顺流踵形物。第一个起始气体喷射口设在两个逆流踵形物之间,第二个起始气体喷射口设在中心模块和顺流踵形物之间,在中心模块和顺流踵形物之间有一个用于排出未反应气体的口。所有这些喷口和踵形物和中心块的下表面都导引气流沿沉积区的玻璃提供给两个喷射口。流动的路线大约为U形。为了在沉积区的两气流之间产生部分地、逐渐地混合,从而产生理想的组成梯度,喷嘴的某些几何参数需要调节。其中两个重要的参数为:一个为两个喷射口之间的距离 l ,另一个为两个逆流踵形物和中心块的相对构型,所以为了取得期望的效果,优选的实施方案在于中心块的下表面比邻接于它的第二个逆流踵形物的下表面高。第二个逆流踵形物的下表面比第一个逆流踵形物的下表面高。

至于两个喷口之间的距离 l ,选择最多等于沉积区总长的 $3/4$,特别是大约为 $1/4$ - $2/3$ 比较有利。

为了得到希望的递减折射率梯度以制备本发明的中间层,有必要提供两个喷射槽。第一个喷射口,其反应混合物高温分解成给定折射率有最高折射率指数的氧化物(TiO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 MgO 、 V_2O_5 、 SiO_xCy 、 Si_3N_4 ,或至少两种这些氧化物的混合物或至少其中一种氧化物与 Al_2O_3 的混合物);第二个喷射口,其反应混合物高温分解成有最低折射率的氧化物(例如 SiO_2)。

当然,如果想得到递增的折射率,则有必要将该情形倒过来。

本发明还涉及到采用喷嘴的工艺,以及用该工艺来制备玻璃隔板。

对于以前提到的所谓的置于功能层之上的“外部”薄层,其优选折射率为 1.4 - 1.7 ,几何厚度为 70 - 120nm ,这是因为该特征使玻璃获得了最佳光学外观,特别是使光反射 R_L 得到最大的减少,从而使透光率 T_L 得到了最大的增加。为了形成这种层可以选择各种绝缘材料,特别是基于至少一种如下组分:氧化硅、氧氮化硅、碳氧化硅、氧化铅或氧化铝与氧化硅的混合物,也包括含氟的卤化物等。

为了制备这种层,可以借助真空沉积技术,特别反应或非反应阴极喷涂。也可采用高温分解技术,特别是在气相的场合,该技术也叫CVD(气相热分解技术),这种技术特别适于浮动玻璃的连续沉积,采用有机硅作为初始化合物与氧化性气体如氧气(或其它任何较弱的氧化性气体如 H_2O 或

N₂O)混合,用氮气作为惰性稀释气体,例如二乙基硅烷SiH₂(CH₃)₂、六甲基二硅烷(CH₃)₃-Si-Si-(CH₃)₃、四乙氧基硅烷Si(OC₂H₅)₄、六甲基二硅氧烷(CH₃)₃-Si-O-Si-(CH₃)₃、八甲基环四硅烷((CH₃)₂SiO)₄、四甲基环四硅氧烷(CH₃HSiO)₄以及六甲基二硅氮烷或四甲基硅烷和/或采用已知的金属有机化合物作为初始化合物,特别是带有烷氧基或β-二酮基官能团的,也可采用粉末或液相高温分解的沉积技术。关于这种“外部”层的结构和制备方法的更详细的情况,可参阅以前提到过的PCT专利申请书WO-94/25410和法国专利申请书FR-94/13911,其对应的欧洲专利为EP-0,712,815。

10 本发明的功能层有如前述专利申请书中所描述类型,它的折射率一般说来大约为1.8-2,为了保证足够水平的热性能和电性能,几何厚度至少300nm,特别是350-550nm,它可以是基于掺有添加物的金属氧化物的,例如,掺有锡的氧化铟ITO、掺有氟的氧化锡SnO₂:F、掺有铟的氧化锌ZnO:In、掺有氟的氧化锌ZnO:F、掺有铝的氧化锌ZnO:Al或掺有锡的氧化锌ZnO:Sn。

15 这种薄层可以用反应性或非反应性阴极喷射型的真空沉积技术或通过高温分解技术,特别是粉末化合物的高温分解,在尤其是当采用SiO₂:F或ITO制成的薄层时,它能理想地连续、直接沉积在浮动玻璃条上。

20 采用粉末高温分解技术,可以使用二丁基锡氧化物(DBTO)粉末和气态无水氢氟酸制备SiO₂:F薄层,这在专利FR-2,380,997中已描述过。对于采用二丁基锡氟化物DBTF的场合,可采用与DBTO的混合物,如EP-A-178,956或EP-A-039,256的文献所述。

对于ITO层,它可以这样获得:例如用甲酸铟与诸如DBTO的锡化合物,如文献EP-A-192,009所述。

25 也可以通过气相热分解技术或CVD来制备F:SiO₂层,特别是使用专利说明书EP-A-027,403中所描述的锡化合物例如(CH₃)₂SnCl₂、(C₄H₉)₂SnCl₂、Sn(C₂H₅)₄与有机氟化合物例如CCl₂F₂、CHClF₂与CH₃CHF₂的混合物。或者采用一丁基三氯锡化合物与专利申请以及在EP-A-121,459所提及的化合物例如一氯二氟甲烷或四氯化锡SnCl₄。

30 F:SiO₂层也可在液相中制得,特别象在法国专利FR-2,211,411中描述的那样,采用溶在适当溶剂中的锡的乙酰丙酮化合物或二甲基锡-2-丙酸盐。

掺有铟或掺有铝的氧化锌层可以采用二乙基锌或乙酸锌和三乙基铟、氯化铟或三乙基铝、氯化铝通过气相热分解技术法制得，如专利申请书EP-A-385,769所述。

5 本发明的中间层，有可以与外部层结合在一起。本发明的这几种薄层无论热学、美学还是光学观点来看都具有很好的性能。得到的玻璃隔板具有高透光率，例如至少75%，特别是至少80-85%，低的光反射，其反射的残余颜色在“层侧”为蓝色，在色度系统(L^* , a^* , b^*)中残余颜色的饱和度 C^* 最多等于5。最后，玻璃的辐射性大大降低，最大的值 ϵ 为0.18。

当采用两层玻璃时，它们也能得到至少70%的透光率。

10 本发明的涂布过的单层基底可能掺入到层状玻璃隔板或绝缘的双层型玻璃多次装配上，在后种情况，具有这种薄层的基底被置于两层玻璃之间，当它被安装作为建筑物的护墙时，该薄层处在第3层(在多层装配时，基底的层数习惯上用从外到内的层数表示)。

15 正如已经提及的，任何类型的沉积技术都可以用来沉积功能层、它的中间层、还可以是外部层，特别是当它是基于金属氧化物的，至少一层薄层可以采用真空技术沉积，特别是用阴极喷射的方法，可以在氧气的存在下的反应性喷射，用金属合金和适当组成的陶瓷制得的目标物。

20 然而，对于至少一层这种薄层的沉积，优选的方法是采用已经提到过的固态、液态、气态热分解技术，因为这种技术允许在玻璃条上连续沉积。

所以，为获得这种层状物，本发明的优选实施方案在于首先在浮动容器中的玻璃条通过CVD沉积中间层，然后，用CVD沉积功能层，特别是在浮动厢中。或在浮动厢和退火炉之间，将粉状化合物高温分解。最后，在沉积外层时，可以在退火炉前或退火炉中用CVD方法沉积，也可以采用在功能层沉积之后，马上采用粉末高温分解方法。

更详细与更有利的特征是在下面的非限制性实施方案说明中，并借助于下面一些图进行描述。

- 图1 用本发明方法涂布的玻璃基底的横截面
- 图2 用于本发明沉积有折射率梯度的中间层的气相热分解技术喷嘴的剖面图
- 30 • 图3-5 本发明的中间层的《SIMS》剖面图
- 图6与7 折射率梯度和本发明的中间层的化学组成的示意图

应该指出,图1与图2只是很粗略的示意图,为了便于阅读,没有精确考虑所述的各种原料/元素之间的相对比例。

例1-7

实例1-7是根据本发明方法和数学模型的结果而实现的。如图1所示,5 这些实例采用了由4mm厚透明钠-钙-硅系统玻璃制成的基底1,并涂布了基于 $\text{SiO}_2\text{:F}$ 的低辐射层3和外部层4。薄层3的制法正如以前提到过的专利描述的那样,采用的是DBTF的粉末高温分解的这种众所周知的连续技术,薄层4是基于氧化硅和氧化铝混合物的,也可以用氟,这种薄层采用四乙氧基硅烷TEOS、六氟乙酰丙酮铝和氧气作原料,通过CVD这种常见的技术连续制得。10 薄层4的制法依据的是法国申请书FR-94/13911的报道,其公开号为FR-2,727,107,其对应的欧洲专利号为EP-0,712,815。夹在基底1与功能层3之间的是具有递减折射率梯度的中间层2,该薄层的折射率从与玻璃1的界面到与 $\text{SiO}_2\text{:F}$ 薄层3的界面逐渐减少,为了得到这种梯度,薄层的化学组成在这层厚度上要逐渐改变,它由氧化物的混合物组成,其具有最高折射率的组分15 的比例逐渐减少。为了达到这一目的,选用CVD沉积技术,采用图2说明的进料喷嘴,关于喷嘴的更详细的描述以后接着讨论,其起始物为适当的硅和有机金属化合物。

中间层2的低折射率组分在这种情况下为氧化硅。它的气态起始物可特别选用四乙氧基硅烷、TEOS、硅烷 SiH_4 或四甲基硅烷 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$,将它(它们)与氧化起始物 O_2 、 N_2O 或 H_2O 混合。20

高折射度组分可能是氧化锡,如用三氯化一丁基锡或二乙酸二丁基锡盐作为气态起始物;或氧化钛,用四异丙酸钛作为起始物;或氧化锆,用乙酰丙酮锆,例如六氟乙酰丙酮锆或四丁氧基锆作为起始物,最后或是氧化铝,用乙酰丙酮铝或六氟乙酰丙酮铝作为起始物;也可采用氧化镁25 MgO ,在这种情况下用乙酰丙酮镁、乙醇镁、六氟乙酰丙酮镁或三氟乙酰丙酮镁等作为起始物。还可选用氧化钒 V_2O_5 ,它可以从烷氧钒如四乙氧基钒或卤化物如 VCl_5 或氯氧化物如 VOCl_3 中制得。也可选用硅的碳氧化物 SiO_xCy ,通过改变碳的含量来调节其折射率,起始物尤其可采用硅烷、乙烯和一种氧化剂如 O_2 、 H_2O 或 N_2O 的混合物,最后,也可选用氮30 化硅 Si_3N_4 ,它可以从硅烷和氨和/或胺的气态混合物中制得。

用于这些实例的实施方案为两组分体系,在该体系中,中间层的组分从接近氧化锡的组分改变至接近氧化硅的组分。

另外一些合适的两组分体系有SiO₂/MgO、SiO₂/V₂O₅、SiO₂/TiO₂、SiO₂/ZrO₂、SiO₂/SiOxCy或SiO₂/SiC，合适的三组分体系如在靠近玻璃的地方采用Al₂O₃/TiO₂混合物，在末端采用SiO₂组分。

在所有这些实例中，功能层2的几何厚度为410nm，外部层4的几何尺寸大约为93nm。

下表1总结了这些实例，其中e为中间层的几何厚度，通过该厚度的总折射率变化值用Δ r.i.来表示，靠近功能层3最低折射率用r.i.(min)来表示，在基底1侧的最高折射率用r.i.(max)来表示。

10

表1

	e	Δ r.i.	r.i.(min)	r.i.(max)
实例1	60nm	0.35	1.50	1.85
实例2	60nm	0.30	1.50	1.80
实例3	60nm	0.25	1.50	1.75
实例4	60nm	0.5	1.45	1.95
实例5	60nm	0.21	1.63	1.84
实例6	54nm	0.35	1.45	1.80
实例7	66nm	0.35	1.45	1.80

与之对照的下面的表2是所有采用本发明的方法涂布的基底的光谱数据，该数据是采用D65光源测得的。用于总结涂层侧的基底反射的颜色性质的缩写字有如下意义：

- a*、b*是比色系统(L*,a*,b*)的因子
- c*是该系统中的饱和值，它等于(a*²+b*²)^{1/2};

Δ c*是当功能层2的平均厚度为410nm，变化值为± 50nm时，观察到的饱和度的变化。

本发明的所有涂布过的基底都有高的光透过率T_L，大约为86%，在“薄层侧”有低的光反射率大约为4-5%。

表2

	a*	b*	c*	Δc^*
实例1	1.6	-4.0	4.3	2
实例2	1.9	-4.4	4.8	2.4
实例3	1.7	-5.0	5.1	2.3
实例4	2.6	-4.3	5	3.6
实例5	1.9	-3.8	4.2	3.3
实例6	1.6	-5.2	5.4	3.2
实例7	2.4	-5.8	6.2	2.4

5 比较例8与9

这两个比较例与前面的实施例的基底1, 功能层3和外部层4有相同的特征。

另一方面, 在实例8的场合, 中间层2由前面提及的专利申请书EP-0,573,325中所述的方法得到的SiOxCy组成, 它在其厚度范围内具有不变的折射率, 大约为1.75, 几何厚度为60nm。

在实例9的场合, 中间层2是基于SiO₂/SnO₂混合物的, 但它具有的是递增而不是递减的折射率梯度-它的折射率从玻璃侧的大约1.45(纯SiO₂)变化至SnO₂:F层侧的大约1.85(大部分为SnO₂), 薄层的几何厚度为60nm。

15 下表3表示的是这两个比较例的光谱数据, 表示方法同上表2

表3

	a*	b*	c*	Δc^*
比较例 8	0.8	-7.2	7	6
比较例 9	0.5	-5.5	5.6	5

对于这些结果可以做各种讨论。

表2表明本发明所有涂布过的基底在“薄层侧”的反射光为蓝色(很小的正 a^* 与负的 b^*)。该值是在涂布过的基底双层安装,其薄层为第3层的情况下测得的。

5 由于与色彩相联系的饱和度最多保持在大约5,所以具有很好的美学效果,没有很刺眼的颜色。

尽管从表3来看,依据比较例涂布的基底也有蓝-紫色,但色彩太强,因为它们的饱和值明显超过了5。

10 通过比较这两个表,尤其能显示出的是依据本发明实例的饱和度变化 Δc^* 比较例的饱和度变化低得多,尽管他们维持在至多3左右,但对于功能层厚度来说,它是远远有不能忽略的。事实上,毫无疑问,在工业生产线上,沉积厚度可以控制比 $\pm 50\text{nm}$ 小得多的范围内,这意味着在实际工业生产条件下,本发明涂布的基底具有非常均一的视觉效果,保持的差别在肉眼的敏感度之下,而对于比较例来说就不是这种情况。

15 我们也可以注意到,将中间层2与外部层4结合出来,可以获得非常显著的抗辐射效果,在“薄层侧”具有非常低的 R_L 值。

现在让我们回到图2所示的能沉积具有折射率梯度的中间层的喷嘴。

20 由该图可以看出玻璃条5以通过浮动容器的方向运动,喷嘴6是一个装在玻璃条上面的,在口的区域内有获得尺寸稳定性的装置,它将气体起始物供料至热的玻璃表面,使它们与玻璃接触,反应并分解成氧化物。该喷嘴横置在玻璃条上方,覆盖它的整个宽度。图中显示的,并在此讨论的只是执行本发明所需的喷嘴的重要部件。(关于一般操作的更为详细的情况,可参阅:例如专利申请书EP-A-499,523或者尤其是专利申请书EP-A-518,755)。该图显示出了一个中心模块7,第一个逆流踵形物8,第二个逆流踵形物9和一个顺流踵形物10。选择词汇“逆流”和“顺流”是为了方便起见,它们是根据玻璃运动的方向来定义的。在第一个逆流踵形物8和第二个逆流踵形物9之间形成了第一个气体起始物进料口11,在第二个逆流踵形物9与中心模块7之间制作了第二个起始物气体进料口12。在中心块7和顺流踵形物10之间装有一个抽空口13,它的上部与抽空系统相连收集未反应的废气。所有这些口与第二个逆流踵形物和中心模块7的下表面
30 都可以让气体沿玻璃条表面流动,该流动区域的长度对应于沉积区15的长度 L 。为了能得到折射率梯度,要同时满足几个条件。

首先, 每一个进料口被提供了“完全的”起始物气体混合物, 也就是说, 它自己拥有制备所需氧化物的必要组分。

所以, 第一个进料口加了适合于沉积 SnO_2 的反应混合物, 既是单丁基锡三氯化物与“软”氧化剂 H_2O 或 N_2O 的混合物, 也可以是二丁基二乙酸锡盐, 用 N_2 作为惰性载气将其带入。在第二个进料口12中加入适合于沉积低折射率的氧化物的反应混合物, 在这种情况下, 氧化物为 SiO_2 , 起始反应混合物为TEOS与“软”氧化剂 H_2O 或 N_2O 。

但应该指出这个原则也可以改进, 假如选择了 $\text{SiO}_x\text{Cy}/\text{SiO}_2$ 体系, 而不是 $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ 体系, 为了制得具有折射率梯度的中间层, 可以选择两个喷射口中的—个, 为其提供制造 SiO_2 的“完全的”起始物混合物, 特别是在惰性气体中的TEOS与氧化剂的混合物, 而另—个喷射口用“完全的”起始物混合物制备 SiO_xCy , 特别是在惰性气体中的 SiH_4 与乙烯的混合物, 或仅以乙烯为原料, 来作为碳的来源(薄层中碳含量的变化可以控制它的折射率的变化)。

其次, 有必要改进来自每个喷射口, 沿玻璃方向流动的两气流局部的和控制的混合。为了达到这一目的, 必须调整各种几何参数。

—方面, 两进料口11与12之间的距离 l , 以平行于玻璃运动的方向测量, 在这里选择的值大约是 $l/L=0.27$ 。

另—方面, 各种踵形物与中心块的相对构型是重要的: 首先放置好喷嘴以便第—个逆流踵形物8和顺流踵形物10的下表面能很接近于玻璃表面, 例如, 以2-5mm的距离, 以保证在沉积区的气体密封。逆流踵形物和中心块的下表面也需要构型, 以便使第—个逆流踵形物9的下表面比第—个逆流踵形物8的下表面高 Δh_1 , 中心块7的下表面比第—个逆流踵形物9下表面高 Δh_2 (例如选用 $\Delta h_1 \approx \Delta h_2 \approx 4\text{mm}$)。

其次对第—个逆流踵形物9的“鼻形物”是进行适当的构型。(踵形物9的“鼻形物”是指靠近玻璃5表面, 并以出口至沉积区15的喷射口12为界的踵形物区域)。

事实上, 为了得到折射率梯度, 喷嘴的操作方法如下: 第—股起始物气流来自第—个喷射口11, 它的区域为 h_1 , 第—股起始物气流来自第—个喷射口12, 它的区域为 h_2 , 沉积区15的高度为 h_3 , 它是第—个逆流踵形物8与顺流踵形物10的下表面与中心块7之间的距离。

为了保证在沉积区15沿玻璃方向的两股气流为层流，要满足如下关系：

$$(1)h_1+h_2=h_3$$

(或 $\Delta h_1+\Delta h_2=h_3$ ，在这里选择 $h_1=\Delta h_1$ 和 $h_2=\Delta h_2$)

5 在此场合，选择 $h_1=h_2$ ，两者高度均在2-8mm，特别是在约4mm，此时 h_3 大约为8mm。

但是如果在整个沉积区都满足关系(1)，那么两个叠加层将会得到，一个是 SnO_2 层，另一个是 SiO_2 层，事实上将得不到期望的折射率梯度。为了得到这种折射率梯度，事实上必须在沉积区15产生局部的湍流，特别
10 是在第二个喷射口12进入到沉积区15的区域。为了达到这一目的，采用的踵形物9的鼻形物形状具有区域 h_2' ，使得喷射口在该点局部加宽。

适宜的“鼻形物”形状是倾斜的形状，例如如图所示，它的角被切了一块，或多或少成圆形(图2虚线表示另一种设想的构图)。

事实上，在此区域沉积区的高度等于 h_1+h_2' ，它大于 h_3 。因此，两股气
15 流部分混合，能产生折射率梯度。事实上局部加宽的 h_2' 越大，两种气流混合得越好，不同的起始物之间的相互扩散越大。

所以在沉积区的区域1中，只有氧化锡起始物与玻璃接触，故首先沉积的是几乎纯的 SnO_2 薄层，其次，在区域1的末端起始处两个反应性混合物同时反应，沉积层中的 SnO_2 逐渐减少，而 SiO_2 浓度增大。

20 本发明的喷嘴可以得到具有折射率梯度和/或化学组成梯度的薄层，通过选择起始物加入喷射口的顺序，可以得到具有折射率沿厚度增大或减少的薄层。

实例10-12

25 这些实例采用上述的喷嘴，在4mm厚的钠-钙-硅系统玻璃基底上沉积上基于 $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ 的薄层，该薄层的折射率在远离玻璃的方向上逐渐减少。

第一个口11提供二丁基二乙酸锡盐DBTA，第2个口提供TEOS。

下面的表4显示了这三个实例的结果，R为TEOS与DBTA体积流速的比率，e为层的厚度，单位为nm，r.i.(min)与r.i.(max)同表1所采用的习惯。

表4

	R	e	r.i.(min)	r.i.(max)
实例10	66	60	1.46	1.75
实例11	16	100	1.48	1.98
实例12	26	90	1.46	1.80

用SIMS(次级离子质谱)分析了这三种涂布的基底,图3,4,5分别对应
5 于根据实例10,11,12制得的薄层,图的横坐标表示分析的深度,单位为
mm,纵坐标为每秒计数,用对数标尺表示。

只有与本发明特别有关的元素才在这三个图中体现。

通过考察这些图,它们可以分成两个区域,区域A对应于玻璃,区域B
10 对应于薄层,在B区域中,B1区域是薄层中氧化锡最多的地方,B2区域是
薄层中氧化硅最多的地方。

通过考察钠含量的变化可以看出,本发明的层,尤其是区域B2可形成
一个阻止这种元素分散的屏障。

用铝含量可以区分玻璃/薄层的界面。

图6与7是对这些光谱分析的计算得到的,用实心菱形表示的曲线对
15 应于实例10,用空心方形表示的曲线对应于实例11,用实心方形表示的曲
线对应于实例12。在图6中,横坐标亦是薄层厚度,单位为nm,纵坐标为
其折射率。在图7中,横坐标仍为薄层厚度,单位为nm,纵坐标为薄层中的
SnO₂重量百分数。

这两个图清楚地显示了本发明期望的折射率和化学组成梯度的效
20 果。

本发明适用于所有实施方案。事实上,可以通过调整诸如起始物流速
的比率等沉积参数,玻璃在喷嘴下的运动速度,喷嘴的结构等来选择薄层
的厚度,折射率或组成变化。

在实例11的场合,它具有最高的折射率和组成梯度,在靠近玻璃的界
25 面,SnO₂的含量大于90%。

在实例12中,可以看出即使在靠近玻璃的一端,薄层所含的SiO₂已经
低于80%。

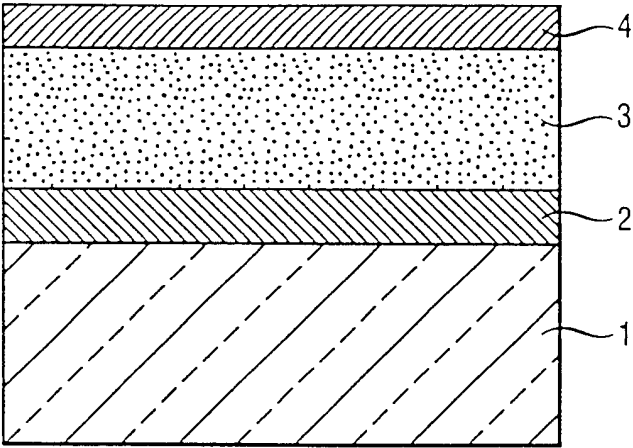


图 1

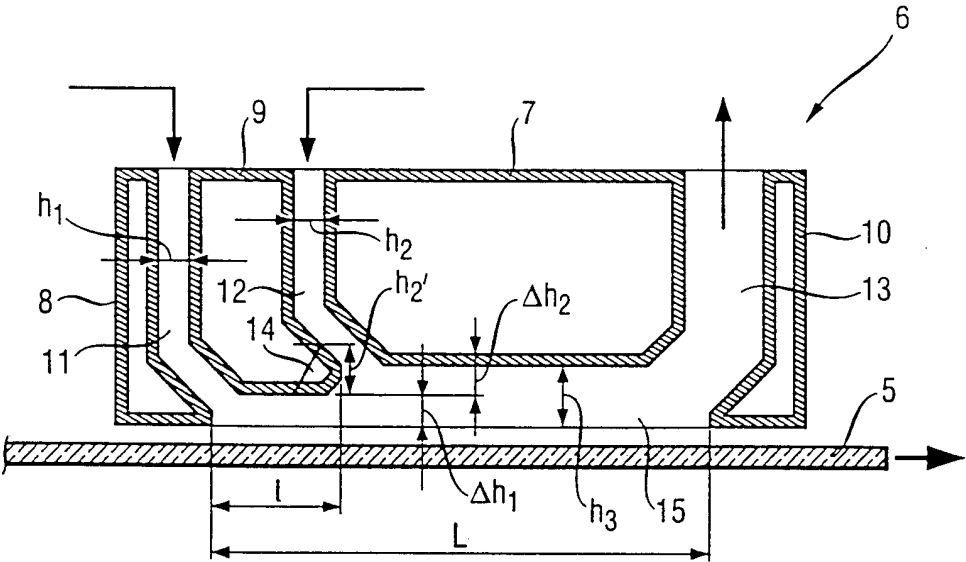
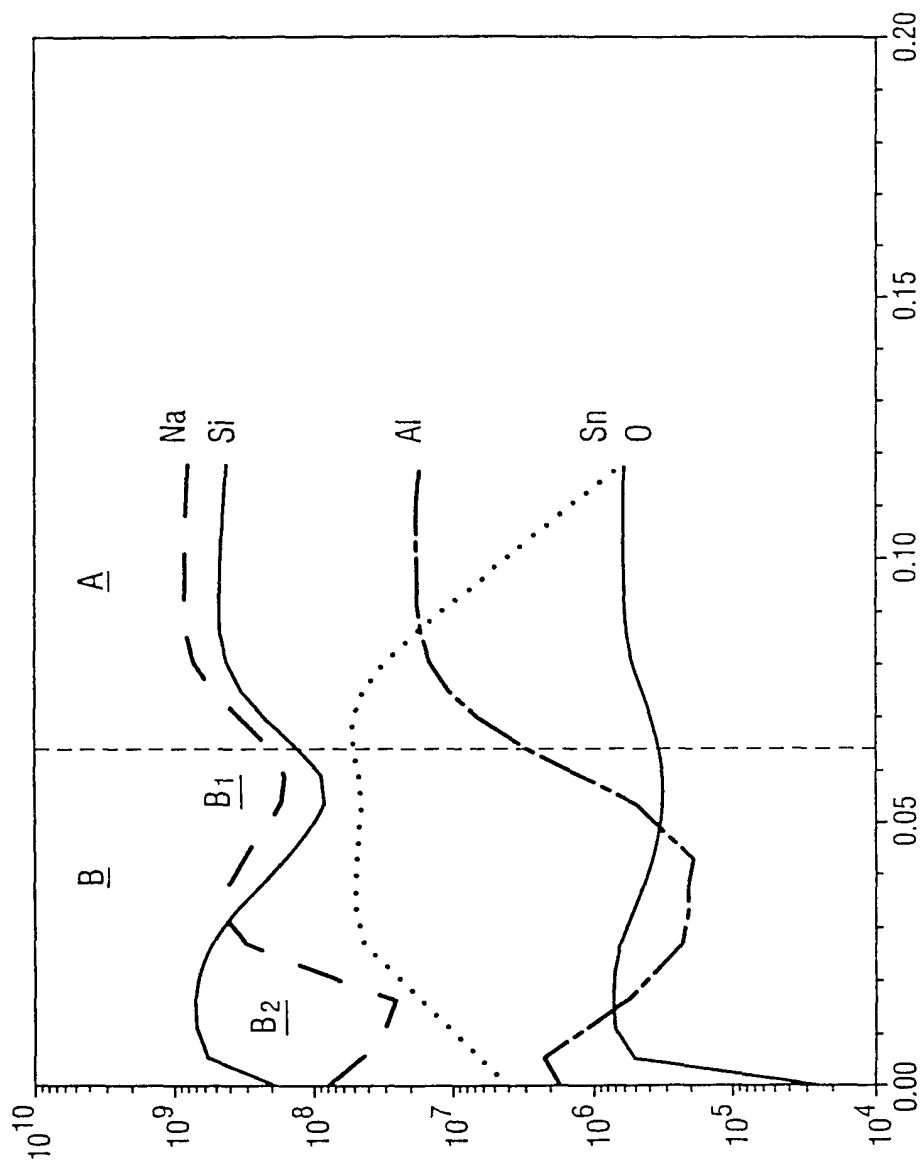
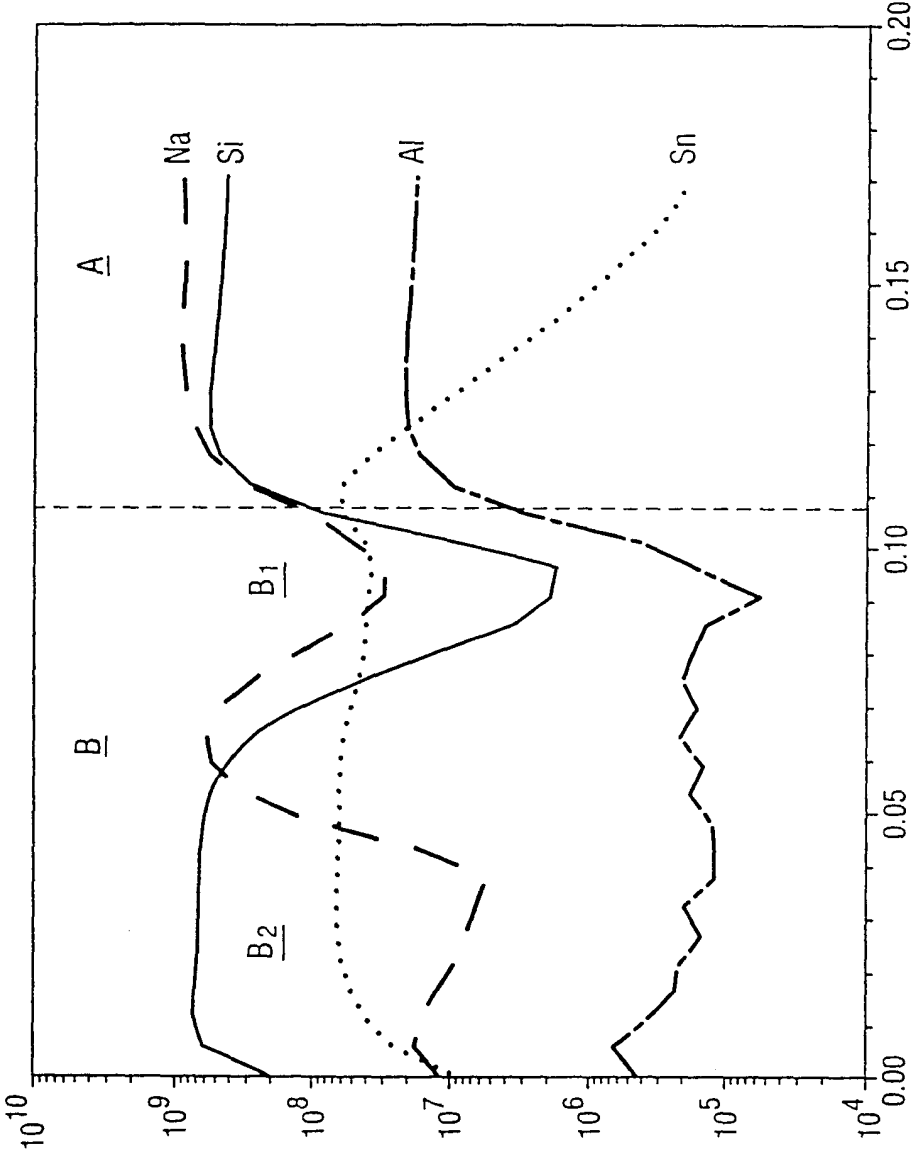


图 2



3

图



4



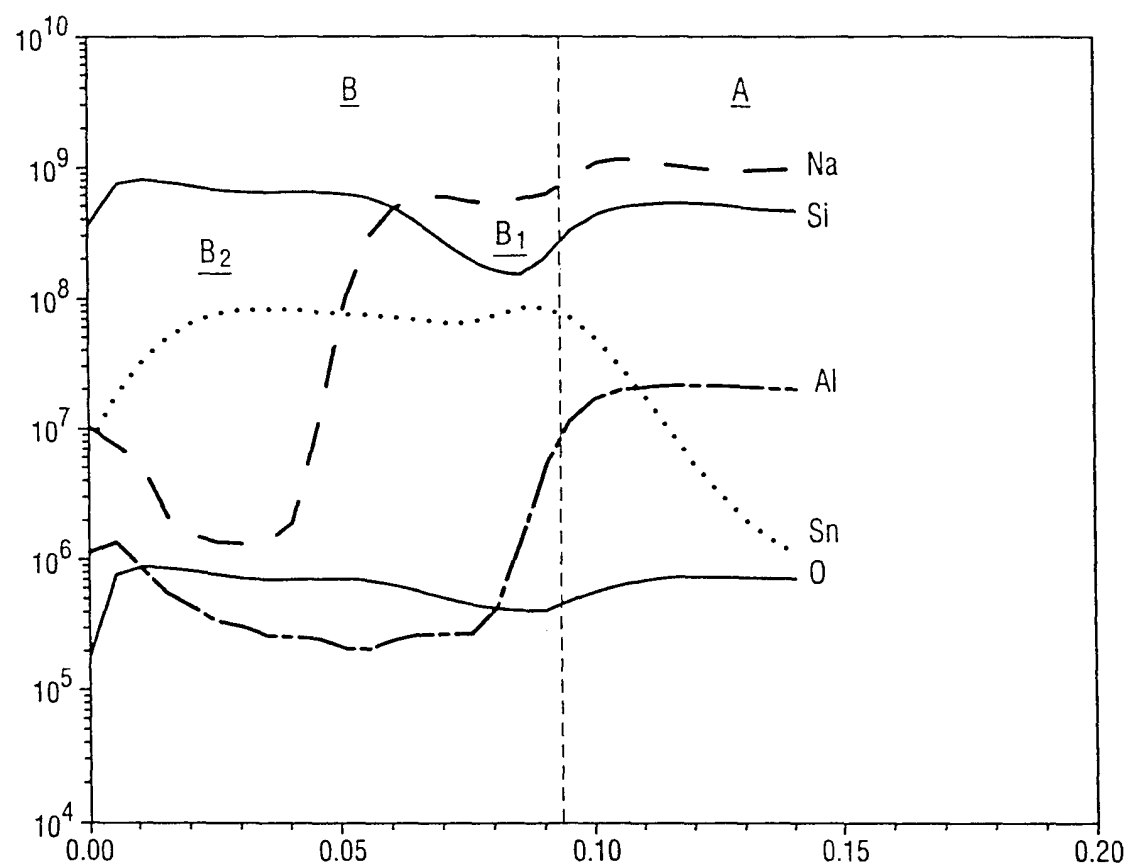


图 5

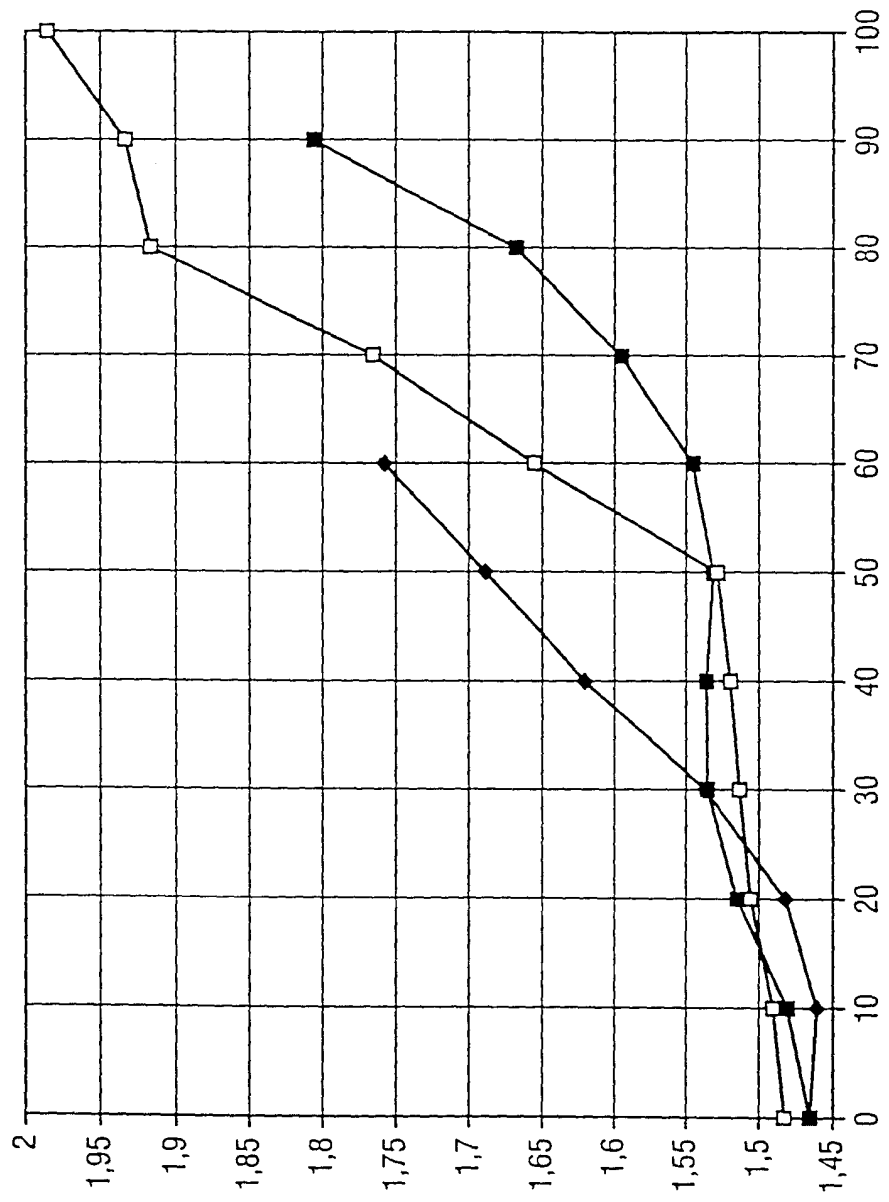
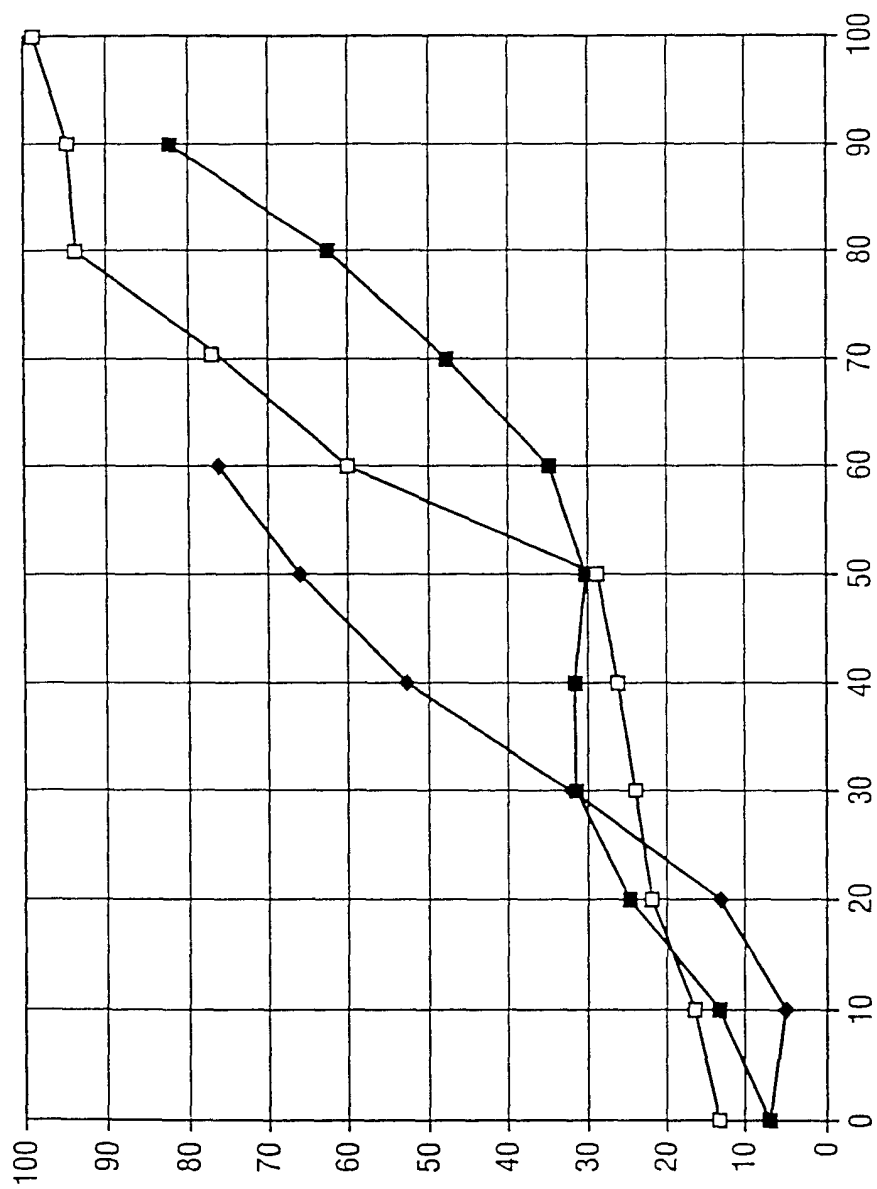


图 6



7

