



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009111377/03, 03.05.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
03.05.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
29.08.2006 US 60/840,914

(43) Дата публикации заявки: 10.10.2010 Бюл. № 28

(45) Опубликовано: 10.04.2012 Бюл. № 10

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: JIАННUА HU et al. Textured fluorine-doped ZnO films by atmospheric pressure chemical vapour deposition and their use in amorphous silicon solar cells, Solar cells, Elsevier sequoia, S.A., Lausanne, CH, v.30, N4, 01.05.1991, p.437-450, фиг.1, фиг.4)-Д1. US 4751149 А, 14.06.1988. HU J et al: Deposition of boron doped zinc oxide films and their (см. прод.)

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 30.03.2009

(86) Заявка РСТ:  
US 2007/010669 (03.05.2007)(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2008/027087 (06.03.2008)

Адрес для переписки:

101000, Москва, М. Златоустинский пер., 10,  
кв. 15, "ЕВРОМАРКПАТ", пат.пов. И.А.  
Веселицкой, рег. № 11

(72) Автор(ы):

АБРАМС Майкл Б. (US),  
КОРОТКОВ Роман И. (US),  
СИЛВЕРМАН Гэри С. (US),  
СМИТ Райан (US),  
СТРИКЕР Джеффери Л. (US)

(73) Патентообладатель(и):

ПИЛКИНГТОН ГРУП ЛИМИТЕД (GB),  
АРКЕМА, ИНК. (US)

## (54) СПОСОБ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЯ ИЗ ОКСИДА ЦИНКА НА ИЗДЕЛИЕ (ВАРИАНТЫ)

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу нанесения покрытия из оксида цинка на прозрачную основу. В заявке описан способ химического осаждения из паровой фазы для нанесения покрытия из оксида цинка на основу путем подачи двух потоков газообразных исходных веществ на поверхность основы и смешивания этих потоков газообразных исходных веществ

вблизи этой поверхности в течение промежутка времени менее 1 секунды для образования покрытия из оксида цинка со скоростью осаждения более 5 нм/с. Основа перемещается мимо зоны перемешивания газов, при этом поверхность основы находится при атмосферном давлении и имеет температуру, достаточную для начала реакции между цинксодержащим соединением и водой.

Технический результат изобретения - обеспечение возможности нанесения пленки оксида цинка путем химического осаждения из паровой фазы при атмосферном давлении с

высокими скоростями осаждения в процессе изготовления флоат-стекла. 2 н. и 10 з.п. ф-лы, 7 пр.

(56) (продолжение):

electrical and optical properties, JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY. ELECTROCHEMICAL SOCIETY, MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE, US, vol.139, N7, July 1992, p.2014-2022, фиг.4). US 4508054 A, 02.04.1985. RU 2274616 C1, 20.04.2006.

R U 2 4 4 7 0 3 1 C 2

R U 2 4 4 7 0 3 1 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2009111377/03, 03.05.2007**(24) Effective date for property rights:  
**03.05.2007**

Priority:

(30) Priority:  
**29.08.2006 US 60/840,914**(43) Application published: **10.10.2010 Bull. 28**(45) Date of publication: **10.04.2012 Bull. 10**(85) Commencement of national phase: **30.03.2009**(86) PCT application:  
**US 2007/010669 (03.05.2007)**(87) PCT publication:  
**WO 2008/027087 (06.03.2008)**

Mail address:

**101000, Moskva, M. Zlatoustinskij per., 10, kv.  
15, "EVROMARKPAT", pat.pov. I.A. Veselitskoj,  
reg. № 11**

(72) Inventor(s):

**ABRAMS Majkl B. (US),  
KOROTKOV Roman I. (US),  
SILVERMAN Gehri S. (US),  
SMIT Rajan (US),  
STRIKER Dzhifferi L. (US)**

(73) Proprietor(s):

**PILKINGTON GROUP LIMITED (GB),  
ARKEMA, INC. (US)**

(54) **METHOD FOR APPLYING ZINC OXIDE COATING ONTO ARTICLE (VERSIONS)**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of applying a zinc oxide coating onto a transparent base. Described is a chemical vapour deposition method for applying a zinc oxide coating onto a base by feeding two streams of gaseous starting materials onto the surface of the base and mixing said streams of gaseous starting materials near said surface for not less than 1 s in order to form a zinc oxide coating at a deposition rate of more than 5 nm/s. The

base moves past the gas mixing zone, where the surface of the base is at atmospheric pressure and temperature which is sufficient for the onset of a reaction between the zinc-containing compound and water.

EFFECT: possibility of applying a zinc oxide film via chemical vapour deposition at atmospheric pressure at a high rate of deposition when producing float glass.

12 cl, 7 ex

Настоящее изобретение относится к способу нанесения покрытия из оксида цинка на прозрачную основу (подложку); в частности, оно касается способа нанесения покрытия из оксида цинка на стекло химическим осаждением из паровой (газовой) фазы.

5 Способ осаждения металлооксидных покрытий, прореагировавших с  $H_2O$ , описан в патентной литературе.

Например, в патенте US 4751149 описан способ химического осаждения из паровой фазы (ХОПФ, англ. CVD) для нанесения пленок оксида цинка, обладающих  
10 определенными свойствами, благодаря которым они могут применяться в фоторезистивных приборах (фотоэлементах с внутренним фотоэффектом), таких как солнечные элементы (фотоэлементы) и другие фотоэлектрические (фотогальванические) приборы. Способ осаждения включает введение  
15 цинкорганического соединения, оксиданта и инертного газа-носителя в камеру, в которой находится основа, нагретая до температуры в интервале примерно от  $60^\circ C$  до  $350^\circ C$ . Сообщается, что полученные пленки оксида цинка имеют удельное сопротивление в пределах примерно от  $10^{-4}$  до  $10^{-2}$  Ом-сантиметр. Такие пленки содержат водород, а при введении в камеру наряду с цинкорганическим соединением и  
20 оксидантом летучих соединений элементов III группы могут также содержать элемент III группы.

В патенте US 5698262 описан способ нанесения покрытий из оксида олова с легирующими примесями, используя однородную смесь реагентов в паровой фазе,  
25 содержащую оловоорганическое соединение, фтористоводородную кислоту, воду и кислород, и подавая эту смесь реагентов на поверхность горячей ленты стекла, где вышеуказанные соединения вступают в реакцию с образованием покрытия из оксида олова, содержащего фтор. Покрытия из оксида олова, содержащие фтор, нанесенные предлагаемым в изобретении способом, характеризуются низким поверхностным  
30 удельным сопротивлением слоя и повышенным постоянством поверхностного удельного сопротивления слоя на поверхности стеклянной основы, имеющей покрытие.

Было бы желательно иметь возможность наносить пленки оксида цинка путем химического осаждения из паровой фазы при атмосферном давлении с высокими  
35 скоростями осаждения в процессе изготовления флоат-стекла, используя сравнительно недорогие исходные вещества.

В общем в настоящем изобретении обеспечивается способ химического осаждения из паровой фазы при атмосферном давлении для нанесения покрытия из оксида цинка  
40 на горячую стеклянную основу, включающий первый и второй потоки газообразных исходных веществ, причем эти газовые потоки состоят соответственно из цинксодержащего соединения и воды. Первый и второй газовые потоки смешивают при соответствующем регулировании и подают на поверхность горячей стеклянной основы, поверхность которой имеет температуру, достаточную для начала реакции  
45 между цинксодержащим соединением и водой. Заданное время перемешивания первого и второго потоков газообразных исходных веществ является достаточно коротким, так что на поверхности стекла со скоростью осаждения более 5 нм/с образуется покрытие из оксида цинка.

50 Соответственно, в одном из вариантов осуществления настоящего изобретения предлагается способ химического осаждения из паровой фазы для нанесения покрытия из оксида цинка на основу, в котором осуществляют:

формирование первого потока газообразных исходных веществ, включающего

цинксодержащее соединение;

формирование второго потока газообразных исходных веществ, включающего воду;

5 подачу первого и второго потоков газообразных исходных веществ в зону перемешивания газов на заданном расстоянии над поверхностью стеклянной основы, на которую наносится покрытие и которая находится снаружи зоны перемешивания газов; и

10 смешивание вместе первого и второго потоков газообразных исходных веществ в зоне перемешивания газов с образованием смеси исходных веществ и затем, при выходе из зоны перемешивания газов, взаимодействие этой смеси с поверхностью основы, когда она перемещается мимо зоны перемешивания газов, и при этом поверхность основы находится при атмосферном давлении и имеет температуру, достаточную для начала реакции между указанными цинксодержащим соединением и

15 водой; причем первый и второй потоки газообразных исходных веществ смешивают вместе в зоне перемешивания газов в течение промежутка времени менее 1 секунды перед контактом смеси исходных веществ с поверхностью подложки, так что 20 покрытие из оксида цинка формируется на этой поверхности при скорости осаждения более 5 нм/с.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения предлагается способ химического осаждения из паровой фазы для нанесения покрытия из оксида цинка на основу, в котором осуществляют:

25 формирование первого потока газообразных исходных веществ, включающего цинксодержащее соединение;

формирование второго потока газообразных исходных веществ, включающего источник кислорода, содержащий воду;

30 подачу первого и второго потоков газообразных исходных веществ в зону перемешивания газов на заданном расстоянии над поверхностью стеклянной основы, на которую наносится покрытие и которая находится снаружи зоны перемешивания газов и при атмосферном давлении; и

35 смешивание вместе первого и второго потоков газообразных исходных веществ в зоне перемешивания газов с образованием смеси исходных веществ и затем, при выходе из зоны перемешивания газов, взаимодействие этой смеси с поверхностью основы, когда она перемещается мимо зоны перемешивания газов, и при этом поверхность основы имеет температуру, достаточную для начала реакции между 40 указанными цинксодержащим соединением и водой;

причем первый и второй потоки газообразных исходных веществ смешивают вместе в зоне перемешивания газов в течение промежутка времени менее 1 секунды, так что при контакте с поверхностью подложки покрытие из оксида цинка 45 формируется на этой поверхности при скорости осаждения более 5 нм/с.

Несмотря на то что покрытия из оксида цинка и способы их нанесения известны, экономически эффективные способы нанесения пиролитических покрытий из оксида цинка с подходящей для промышленного производства скоростью образования 50 покрытия в процессе изготовления стекла на линии для производства флоат-стекла ранее известны не были. Настоящее изобретение устраняет прежние трудности в нанесении таких пленок оксида цинка с подходящей для промышленного производства скоростью образования пленки.

Хотя в связи с настоящим изобретением можно использовать любой подходящий

способ химического осаждения из паровой фазы при атмосферном давлении, предпочтительным является способ осаждения, раскрытый в патенте US 6268019 (Atofina Chemicals, Inc.). Этот патент целиком включен в данное описание в виде ссылки. Показано, что раскрытым в нем способом можно осаждением получать металлооксидные пленки различного типа с подходящей для промышленного производства скоростью образования пленки, например со скоростью более 5 нм/с. Кроме того, преимущество способа осаждения, раскрытого в этом патенте, заключается в том, что можно изменять продолжительность перемешивания реагирующих веществ, что, в свою очередь, позволяет "регулировать" свойства в данном случае покрытий из оксида цинка. В частности, настоящее изобретение демонстрирует преимущества использования воды для повышения скорости образования пленок оксида цинка, которые здесь будут подробно рассмотрены.

Такие стеклоизделия с покрытиями из оксида цинка используются в виде слоев с низким коэффициентом излучения и (или) солнцезащитных слоев в строительном остеклении. К другим возможным областям применения этой электропроводной оксидной пленки относятся фотоэлектрические (фотогальванические) приборы, твердотельные светоизлучающие устройства и органические светодиоды, устройства для индукционного (высокочастотного) нагрева, индикаторные панели (дисплеи с плоским экраном) и экраны с сенсорной индикаторной панелью, а также светопроницаемые тонкопленочные транзисторы, которые находят применение в электронных метках (микрочипах для радиочастотной идентификации) и интегральных схемах.

Подходящими цинксодержащими соединениями являются, например, соединения, соответствующие общей формуле  $R^1R^2Zn$  или  $R^1R^2Zn-[R^3R^4N(CHR^5)_n(CH_2)_m(CHR^6)_nNR^7R^8]$ , где  $R^{1-8}$  могут быть одинаковыми или разными алкильными или арильными группами, такими как метил, этил, изопропил, н-пропил, н-бутил, втор-бутил, фенил или замещенный фенил, и могут включать один или несколько фторсодержащих заместителей,  $R^5$  и  $R^6$  могут представлять собой H-группу, или алкильную, или арильную группу, n может равняться 0 или 1, а m может равняться 1-6, если n=0, и m может равняться 0-6, если n=1.

Молярная концентрация смеси газообразных исходных веществ может лежать в интервале между 3 и 14 мол.%.

Подходящими кислородсодержащими соединениями являются, например: органические ацетаты, спирты, молекулярный кислород и вода ( $H_2O$ ), причем, предпочтительно,  $H_2O$  или спирты, содержащие регулируемое количество воды (например, спирт 2-бутанол, а заданное количество воды - между 1 и 10 мол.%).

В качестве компонента потока газообразных реагентов, предлагаемого в настоящем изобретении, может также использоваться инертный газ-носитель, такой как азот, гелий или подобный газ.

Установлено, что для протекания требуемых химических реакций температура предпочтительно должна быть не менее  $400^\circ C$ , в частности между  $500^\circ C$  и  $700^\circ C$ .

Установлено, что приемлемая продолжительность перемешивания потоков химических исходных веществ, предлагаемых в изобретении, предпочтительно должна быть менее 1 секунды, в частности, предпочтительно, менее 0,5 секунды, а более предпочтительно, в интервале между 70 и 100 мс.

Соответствующие стеклянные основы предпочтительно изготовлены в широко известном "флоат-процессе", описанном, например, в патентах US 3356474, 3433612, 3531274 и 3790361, которые включены в данное описание в виде ссылок.

## Примеры

Представленные ниже не ограничивающие примеры иллюстрируют некоторые особенности настоящего изобретения.

Устройство для АДХОПФ (химическое осаждение из паровой фазы при атмосферном давлении, англ. APCVD), которое использовали в этих экспериментах, аналогично устройству, описанному в патенте US 6268019 B1. Основной особенностью этого устройства является возможность регулировать продолжительность перемешивания газообразных реагентов благодаря отдельной подаче паров в насадку для нанесения покрытий. В представленных ниже сравнительном примере 1 и примере 1 насадка для нанесения покрытий состояла из концентрических трубок - второй трубки диаметром 1/4 дюйма, введенной в первую трубку диаметром 5/8 дюйма с помощью фитинга, уплотняемого вручную, что позволяет изменять длину зоны перемешивания, и внешней трубки диаметром примерно 1 дюйм, соединенной с вытяжным вентилятором для удаления побочных продуктов и непрореагировавших паров. Пленки, получаемые с такой конфигурацией насадки, были круговыми с диаметром приблизительно 3/4 дюйма. В сравнительном примере 2 и примерах 2-7, представленных ниже, насадка для нанесения покрытий состояла из концентрических трубок - второй трубки диаметром 1/4 дюйма, введенной в первую трубку диаметром 3/4 дюйма с помощью фитинга, уплотняемого вручную, что позволяет изменять длину зоны перемешивания, и внешней трубки диаметром примерно 1,25 дюйма, соединенной с вытяжным вентилятором для удаления побочных продуктов и непрореагировавших паров. Пленки, получаемые с такой конфигурацией насадки, были круговыми с диаметром приблизительно 7/8 дюйма.

### Сравнительный пример 1

В первую питающую трубку при температуре 170°C подавали газовую смесь с 0,034 мол.%  $\text{Et}_2\text{Zn}\cdot\text{TЭЭДА}$  (ТЭЭДА - N,N,N',N'-тетраэтилэтилендиамин, англ. TEEDA) в потоке азота в качестве газа-носителя при расходе 7,5 (стандартных) л/мин. Во вторую питающую трубку при температуре 170°C подавали газовую смесь с 0,60 мол.%  $\text{O}_2$  очень высокой степени чистоты в потоке азота при расходе 5 (станд.) л/мин. Чтобы обеспечить длину зоны перемешивания 23 см, что соответствует продолжительности перемешивания потоков поступающего материала из первой и второй питающих трубок приблизительно 114 мс, была установлена вторая насадка. Основой для нанесения покрытия являлось натриево-кальциевое силикатное флоат-стекло толщиной 2,5 мм. Основу нагревали на резистивно нагретом (выделяющем тепло) никелевом блоке с температурой 675°C. Температура основы, зарегистрированная инфракрасным пирометром, была равна 650°C. Время осаждения пленок составило 500 секунд, а толщина полученной пленки  $\text{ZnO}$  - 297 нм при скорости осаждения 0,6 нм/с. Матовость таких пленок, измеренная прибором для измерения уровня видимости ВУК HazeGuard Plus, в среднем равнялась 0,84%.

### Пример 1

В первую питающую трубку при температуре 160°C подавали газовую смесь с 0,096%  $\text{Et}_2\text{Zn}\cdot\text{TЭЭДА}$  в потоке азота в качестве газа-носителя при расходе 12 (станд.) л/мин. Во вторую питающую трубку при температуре 160°C подавали газовую смесь с 6,92 мол.% воды в потоке азота при расходе 3 (станд.) л/мин. Чтобы обеспечить длину зоны перемешивания 18 см, что соответствует продолжительности перемешивания потоков поступающего материала из первой и второй питающих трубок приблизительно 76 мс, была установлена вторая насадка. Основой для нанесения покрытия являлось боросиликатное флоат-стекло толщиной 1,1 мм. Основу

нагревали на резистивно нагретом (выделяющем тепло) никелевом блоке с температурой 675°C. Температура основы, зарегистрированная инфракрасным пирометром, была равна 650°C. Время осаждения пленок составило 60 секунд, а толщина полученных пленок ZnO - 531 нм при скорости осаждения 8,8 нм/с.

5 Матовость таких пленок, измеренная прибором для измерения уровня видимости ВУК HazeGuard Plus, в среднем равнялась 2,65%.

#### Пример 2

10 В первую питающую трубку при температуре 170°C подавали газовую смесь с 1,04 мол.% Et<sub>2</sub>Zn·ТЭЭЦА в потоке азота в качестве газа-носителя при расходе 15 (станд.) л/мин. Во вторую питающую трубку при температуре 170°C подавали газовую смесь с 8,30 мол.% воды в потоке азота при расходе 5 (станд.) л/мин. Чтобы обеспечить длину зоны перемешивания 18 см, что соответствует продолжительности перемешивания потоков поступающего материала из первой и второй питающих

15 трубок приблизительно 71 мс, была установлена вторая насадка. Основой для нанесения покрытия являлось боросиликатное флоат-стекло толщиной 1,1 мм. Основу нагревали на резистивно нагретом (выделяющем тепло) никелевом блоке с температурой 675°C. Температура основы, зарегистрированная инфракрасным пирометром, была равна 650°C. Время осаждения пленок составило 3 секунды, а толщина полученных пленок ZnO - 287 нм при скорости осаждения 95,7 нм/с. Матовость таких пленок, измеренная прибором для измерения уровня видимости ВУК HazeGuard Plus, в среднем равнялась 4,0%.

#### Сравнительный пример 2

25 В первую питающую трубку при температуре 160°C подавали газовую смесь с 0,096% Et<sub>2</sub>Zn·ТЭЭДА в потоке азота в качестве газа-носителя при расходе 12 (станд.) л/мин. Во вторую питающую трубку при температуре 160°C подавали газовую смесь с 3,46 мол.% воды в потоке азота при расходе 3 (станд.) л/мин. Чтобы обеспечить

30 длину зоны перемешивания 18 см, что соответствует продолжительности перемешивания поступающего материала из первой и второй питающих трубок приблизительно 400 мс, была установлена вторая насадка. Основой для нанесения покрытия являлось боросиликатное флоат-стекло толщиной 1,1 мм. Основу нагревали на резистивно нагретом (выделяющем тепло) никелевом блоке с температурой 675°C.

35 Температура основы, зарегистрированная инфракрасным пирометром, была равна 650°C. Время осаждения пленок составило 60 секунд, но при этих условиях осаждение пленки на основу не произошло.

#### Пример 3

40 В первую питающую трубку при температуре 160°C подавали газовую смесь с 0,29% Et<sub>2</sub>Zn·ТЭЭДА в потоке азота в качестве газа-носителя при расходе 12 (станд.) л/мин. Во вторую питающую трубку при температуре 160°C подавали газовую смесь с 0,58 мол.% воды в потоке азота при расходе 3 (станд.) л/мин. Чтобы обеспечить длину зоны перемешивания 18 см, что соответствует продолжительности перемешивания

45 потоков поступающего материала из первой и второй питающих трубок приблизительно 76 мс, была установлена вторая насадка. Основой для нанесения покрытия являлось боросиликатное флоат-стекло толщиной 1,1 мм. Основу нагревали на резистивно нагретом (выделяющем тепло) никелевом блоке с температурой 525°C.

50 Температура основы, зарегистрированная инфракрасным пирометром, была равна 500°C. Время осаждения пленок составило 20 секунд, а толщина пленки - 467 нм при скорости осаждения 23,4 нм/с.

#### Пример 4



В первую питающую трубку при температуре 160°C подавали газовую смесь с 0,29% Et<sub>2</sub>Zn·ТЭЭДА в потоке азота в качестве газа-носителя при расходе 12 (станд.) л/мин. Во вторую питающую трубку при температуре 160°C подавали газовую смесь с 1,16 мол.% воды в потоке азота при расходе 3 (станд.) л/мин. Чтобы обеспечить длину зоны перемешивания 18 см, что соответствует продолжительности перемешивания потоков поступающего материала из первой и второй питающих трубок приблизительно 76 мс, была установлена вторая насадка. Основой для нанесения покрытия являлось боросиликатное флоат-стекло толщиной 1,1 мм. Основу нагревали на резистивно нагретом (выделяющем тепло) никелевом блоке с температурой 525°C. Температура основы, зарегистрированная инфракрасным пирометром, была равна 500°C. Время осаждения пленок составило 20 секунд, а толщина пленки - 502 нм при скорости осаждения 25,1 нм/с.

#### Пример 5

В первую питающую трубку при температуре 160°C подавали газовую смесь с 0,29% Et<sub>2</sub>Zn·ТЭЭДА в потоке азота в качестве газа-носителя при расходе 12 (станд.) л/мин. Во вторую питающую трубку при температуре 160°C подавали газовую смесь с 4,65 мол.% воды в потоке азота при расходе 3 (станд.) л/мин. Чтобы обеспечить длину зоны перемешивания 18 см, что соответствует продолжительности перемешивания потоков поступающего материала из первой и второй питающих трубок приблизительно 76 мс, была установлена вторая насадка. Основой для нанесения покрытия являлось боросиликатное флоат-стекло толщиной 1,1 мм. Основу нагревали на резистивно нагретом (выделяющем тепло) никелевом блоке с температурой 525°C. Температура основы, зарегистрированная инфракрасным пирометром, была равна 500°C. Время осаждения пленок составило 20 секунд, а толщина пленки - 549 нм при скорости осаждения 27,4 нм/с.

#### Пример 6

В первую питающую трубку при температуре 160°C подавали газовую смесь с 0,29% Et<sub>2</sub>Zn·ТЭЭДА в потоке азота в качестве газа-носителя при расходе 12 (станд.) л/мин. Во вторую питающую трубку при температуре 160°C подавали газовую смесь с 6,92 мол.% воды в потоке азота при расходе 3 (станд.) л/мин. Чтобы обеспечить длину зоны перемешивания 18 см, что соответствует продолжительности перемешивания потоков поступающего материала из первой и второй питающих трубок приблизительно 76 мс, была установлена вторая насадка. Основой для нанесения покрытия являлось боросиликатное флоат-стекло толщиной 1,1 мм. Основу нагревали на резистивно нагретом (выделяющем тепло) никелевом блоке с температурой 525°C. Температура основы, зарегистрированная инфракрасным пирометром, была равна 500°C. Время осаждения пленок составило 20 секунд, а толщина пленки - 581 нм при скорости осаждения 29 нм/с.

#### Пример 7

В первую питающую трубку при температуре 160°C подавали газовую смесь с 0,29% Et<sub>2</sub>Zn·ТЭЭДА в потоке азота в качестве газа-носителя при расходе 12 (станд.) л/мин. Во вторую питающую трубку при температуре 160°C подавали газовую смесь с 13,84 мол.% воды в потоке азота при расходе 3 (станд.) л/мин. Чтобы обеспечить длину зоны перемешивания 18 см, что соответствует продолжительности перемешивания потоков поступающего материала из первой и второй питающих трубок приблизительно 76 мс, была установлена вторая насадка. Основой для нанесения покрытия являлось боросиликатное флоат-стекло толщиной 1,1 мм. Основу нагревали на резистивно нагретом (выделяющем тепло) никелевом блоке с температурой 525°C.

Температура основы, зарегистрированная инфракрасным пирометром, была равна 500°C. Время осаждения пленок составило 20 секунд, а толщина пленки - 588 нм при скорости осаждения 29,4 нм/с.

5 Следует отметить, что в газовой смеси в сравнительном примере 1 для реакции с соединением диэтилцинк·ТЭЭДА используется 0,60 мол.% O<sub>2</sub> очень высокой степени чистоты в потоке азота в качестве газа-носителя. Для получения пленки ZnO толщиной 297 нм требовалось время осаждения 500 секунд. Следовательно, зарегистрированная скорость образования пленки составила всего 0,6 нм/с.

10 В примере 1 в соответствии со способом, предлагаемым в изобретении, O<sub>2</sub> заменили водой. При осаждении в течение 60 секунд получили пленку толщиной 531 нм или скорость образования пленки - чуть менее 9 нм/с.

15 В соответствии со способом, предлагаемым в изобретении, доля воды в газовой смеси в примере 2 была значительно выше, чем в примере 1 (8,30 мол.% в сравнении с 6,92 мол.%); в соответствии со способом, предлагаемым в изобретении, доля исходного вещества, содержащего цинк, мол.%, в примере 2 (1,04 мол.%,) также была больше, чем в сравнительном примере 1 и примере 1 (0,034 мол.% и 0,096 мол.%). При вышеуказанных содержаниях компонентов в газовой смеси в примере 2 всего за 3

20 секунды образовалась пленка ZnO толщиной 287 нм. Это соответствует скорости образования пленок, равной приблизительно 95,7 нм/с. Пленки в примере 2 были более матовыми, чем пленки в примере 1.

25 В сравнительном примере 2 основное внимание уделяется повышению влияния длины зоны перемешивания исходных веществ и продолжительности перемешивания исходных веществ (времени пребывания в зоне). В этом примере время пребывания в зоне перемешивания значительно увеличено, в результате чего, после того как предположительно произошла предварительная химическая реакция, пленка не образовалась.

30 Примеры 3 и 4 в соответствии со способом, предлагаемым в изобретении, показывают, что даже при температурах нанесения покрытия, соответствующих нижнему пределу предпочтительного интервала для осуществления настоящего изобретения, и при минимальных концентрациях исходных веществ пленки оксида цинка хорошего качества можно получить с приемлемой для промышленного

35 производства скоростью.

Кроме того, пример 5, почти аналогичный примерам 3 и 4, но с более высоким содержанием воды, показывает положительное влияние содержания воды на скорость осаждения пленки.

40 Точно так же примеры 6 и 7 показывают влияние значительного увеличения доли воды на толщину пленки и скорость ее образования.

Очевидно, что сравнительно большая доля H<sub>2</sub>O в газовой смеси обеспечивает быстрое и эффективное взаимодействие с соответствующими цинксодержащими исходными веществами с образованием пленок оксида цинка с приемлемой для

45 промышленного производства скоростью.

50 Хотя описание настоящего изобретения касается различных конкретных примеров и вариантов его осуществления, следует понимать, что данное изобретение этим не ограничивается и что оно может иметь различное применение на практике в пределах его объема, определенного приведенной ниже формулой изобретения.

#### Формула изобретения

1. Способ химического осаждения из паровой фазы для нанесения покрытия из

оксида цинка на основу, в котором осуществляют:

формирование первого потока газообразных исходных веществ, включающего цинксодержащее соединение,

формирование второго потока газообразных исходных веществ, включающего воду,

подачу первого и второго потоков газообразных исходных веществ в зону перемешивания газов на заданном расстоянии над поверхностью стеклянной основы, на которую наносится покрытие, и которая находится снаружи зоны перемешивания газов; и

смешивание вместе первого и второго потоков газообразных исходных веществ с образованием смеси исходных веществ и затем при выходе из зоны перемешивания газов взаимодействие этой смеси с поверхностью основы, когда она перемещается мимо зоны перемешивания газов, и при этом поверхность основы находится при атмосферном давлении и имеет температуру, достаточную для начала реакции между указанными цинксодержащим соединением и водой,

причем первый и второй потоки газообразных исходных веществ смешивают вместе в зоне перемешивания газов в течение промежутка времени менее 1 с перед контактом смеси исходных веществ с поверхностью подложки, так что покрытие из оксида цинка формируется на этой поверхности при скорости осаждения более 5 нм/с.

2. Способ по п.1, в котором стеклянную основу нагревают до температуры не менее 400°C.

3. Способ по п.2, в котором стеклянную основу нагревают до температуры 500-700°C.

4. Способ по п.1, в котором цинксодержащее соединение имеет формулу  $R^1R^2Zn$  или  $R^1R^2Zn-[R^3R^4N(CHR^5)_n(CH_2)_m(CHR^6)_nNR^7R^8]$ , где

$R^{1-8}$  могут быть одинаковыми или разными алкильными или арильными группами, такими как метил, этил, изопропил, н-пропил, н-бутил, втор-бутил, фенил или замещенный фенил, и могут включать один или несколько фторсодержащих заместителей,

$R^5$  и  $R^6$  могут представлять собой Н-группу или алкильную или арильную группы,  $n$  может равняться 0 или 1, а

$m$  может равняться 1-6, если  $n=0$ , и  $m$  может равняться 0-6, если  $n=1$ .

5. Способ по п.1, в котором цинксодержащее соединение и воду смешивают в зоне перемешивания газов в течение менее 0,5 с.

6. Способ по п.5, в котором цинксодержащее соединение и воду смешивают в зоне перемешивания газов в течение 70-100 мс.

7. Способ по п.1, в котором скорость осаждения покрытия из оксида цинка составляет более 20 нм/с.

8. Способ по п.1, в котором молярная концентрация смеси газообразных исходных веществ составляет от 3 до 14 мол. %.

9. Способ по п.4, в котором цинксодержащее соединение выбрано из группы, включающей:  $Me_2Zn$  или  $Me_2Zn \cdot TMEDA$  ( $TMEDA=N,N,N',N'$ -тетраметил-1,3-пропандиамин), или  $Me_2Zn \cdot TEEDA$  ( $TEEDA=N,N,N',N'$ -тетраэтилэтилендиамин), или  $Me_2Zn \cdot TMEDA$  ( $TMEDA=N,N,N',N'$ -тетраметилэтилендиамин), или  $Et_2Zn$ , или  $Et_2Zn \cdot TEEDA$ , или  $Et_2Zn \cdot TMEDA$ , или  $Et_2Zn \cdot TMEDA$ .

10. Способ химического осаждения из паровой фазы для нанесения покрытия из оксида цинка на основу, в котором осуществляют: формирование первого потока

газообразных исходных веществ, включающего цинксодержащее соединение, формирование второго потока газообразных исходных веществ, включающего источник кислорода, содержащий воду, подачу первого и второго потоков газообразных исходных веществ в зону перемешивания газов на заданном расстоянии над поверхностью стеклянной основы, на которую наносится покрытие, и которая находится снаружи зоны перемешивания газов и при атмосферном давлении; и смешивание вместе первого и второго потоков газообразных исходных веществ с образованием смеси исходных веществ и затем при выходе из зоны перемешивания газов взаимодействие этой смеси с поверхностью основы, когда она перемещается мимо зоны перемешивания газов, и при этом поверхность основы имеет температуру, достаточную для начала реакции между указанными цинксодержащим соединением и водой, причем первый и второй потоки газообразных исходных веществ смешивают вместе в зоне перемешивания газов в течение промежутка времени менее 1 с, так что при контакте с поверхностью подложки покрытие из оксида цинка формируется на этой поверхности при скорости осаждения более 5 нм/с.

11. Способ по п.10, в котором источником кислорода, содержащим воду, является спирт, содержащий заданное количество воды.

12. Способ по п.11, в котором используют спирт 2-бутанол, а заданное количество воды составляет от 1 до 10 мол. %.