



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103946173 A

(43) 申请公布日 2014.07.23

(21) 申请号 201280045705.4

C03C 17/245(2006.01)

(22) 申请日 2012.09.13

C03C 17/34(2006.01)

(30) 优先权数据

C23C 16/02(2006.01)

61/536,382 2011.09.19 US

C23C 16/40(2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014.03.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2012/052266 2012.09.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/041840 EN 2013.03.28

(71) 申请人 皮尔金顿集团有限公司

地址 英国默西赛德

(72) 发明人 D·M·内尔森

(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 李英

(51) Int. Cl.

C03C 17/00(2006.01)

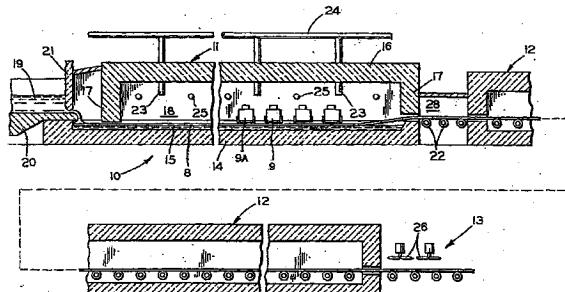
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

在玻璃基板上形成氧化硅涂层的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种用于在玻璃基板上沉积氧化硅层的化学气相沉积方法。该方法包括提供玻璃基板。该方法还包括形成一种包含硅烷化合物、氧、水蒸气和自由基清除剂的气态前体混合物，以及将该前体混合物向着并沿着玻璃基板导入。该混合物在玻璃基板上方反应并在其上形成氧化硅涂层。



1. 一种用于沉积氧化硅涂层的化学气相沉积方法,包括:
提供玻璃基板;
形成包含硅烷化合物、氧、水蒸气和自由基清除剂的气态前体混合物;
以及
将前体混合物向着并沿着玻璃基板导入,使混合物在玻璃基板上方反应以在其上形成氧化硅涂层。
2. 如权利要求1所述的化学气相沉积方法,其中气态前体混合物包含10%或更多的水蒸气。
3. 如权利要求1所述的化学气相沉积方法,其中气态前体混合物包含40%或更多的水蒸气。
4. 如前述权利要求任一项所述的化学气相沉积方法,其中以约150nm*m/min或更高的沉积速率形成氧化硅涂层。
5. 如前述权利要求任一项所述的化学气相沉积方法,其中当在基板的表面上形成时氧化硅涂层时,该基板的表面基本上处于大气压力下。
6. 如前述权利要求任一项所述的化学气相沉积方法,还包括在玻璃基板的表面上沉积氧化锡涂层,其中在该氧化锡涂层上方沉积氧化硅涂层。
7. 如前述权利要求任一项所述的化学气相沉积方法,其中在导入涂层装置前形成气态前体混合物。
8. 如前述权利要求任一项所述的化学气相沉积方法,其中当在玻璃基板上沉积氧化硅涂层时,玻璃基板处于约1100°F(600°C)至1400°F(750°C)。
9. 如前述权利要求任一项所述的化学气相沉积方法,其中当沉积氧化硅涂层时玻璃基板是移动的。
10. 如前述权利要求任一项所述的化学气相沉积方法,其中气态前体混合物包括50%至98%的水蒸气。
11. 如前述权利要求任一项所述的化学气相沉积方法,其中气态前体混合物包含比例大于4:1的氧和硅烷化合物。
12. 如前述权利要求任一项所述的化学气相沉积方法,其中玻璃基板以125in/min(3.175m/min)至600in/min(15.24m/min)的速率移动。
13. 一种用于沉积氧化硅涂层的化学气相沉积方法,包括以下步骤:
提供具有在其上方待沉积氧化硅涂层的表面的移动的玻璃基板;
在该玻璃基板表面上沉积氧化锡涂层;
混合气态硅烷化合物、氧、自由基清除剂和水蒸气以形成气态前体混合物;
将气态前体混合物向着并沿着涂覆有氧化锡的玻璃基板的表面导入,使所述混合物在涂覆的基板表面处或附近反应以在其上形成氧化硅涂层;和
将涂覆的玻璃基板冷却至环境温度。
14. 如权利要求13所述的化学气相沉积方法,其中当在玻璃基板的表面上方沉积氧化锡和氧化硅涂层时,玻璃基板的表面基本上处于大气压力下。
15. 如权利要求13或14所述的化学气相沉积方法,其中将氧化锡涂层沉积成具有5nm至100nm的厚度,且直接沉积在玻璃基板的表面上。

16. 如权利要求 13 至 15 任一项所述的化学气相沉积方法, 其中使用含卤素的锡前体化合物沉积氧化锡涂层。
17. 如权利要求 13 至 16 任一项所述的化学气相沉积方法, 其中当在玻璃基板上方沉积氧化硅涂层时, 玻璃基板处于约 1100° F(600°C) 至 1400° F(750°C)。
18. 如权利要求 13 至 17 任一项所述的化学气相沉积方法, 其中玻璃基板以 125 in/min 至 600 in/min 的速率移动。
19. 如权利要求 13 至 18 任一项所述的化学气相沉积方法, 其中氧化锡和氧化硅涂层在玻璃基板上形成两层独立的涂层。
20. 如权利要求 13 至 19 任一项所述的化学气相沉积方法, 其中气态前体混合物包含 > 10% 的水蒸气。

在玻璃基板上形成氧化硅涂层的方法

[0001] 发明背景

[0002] 本发明主要涉及一种生产涂覆玻璃制品的化学气相沉积 (CVD) 方法以及由此形成的涂覆玻璃制品。特别地, 本发明涉及一种在玻璃基板上方形成氧化硅涂层的 CVD 方法以及具有在其上形成的氧化硅涂层的玻璃制品。

[0003] 已知在玻璃基板上沉积氧化硅涂层。然而, 已知的氧化硅涂层的生产方法受限于沉积方法的效率和 / 或反应元素的粉末形成 (预反应)。因此, 希望设计一种在玻璃基板上方形成氧化硅涂层的改进的方法。

[0004] 在第一方面, 本发明提供了一种沉积氧化硅涂层的化学气相沉积方法, 包括 : 提供玻璃基板 ; 形成包含硅烷化合物、氧、水蒸气和自由基清除剂的气态前体混合物 ; 和将所述前体混合物向着并沿着玻璃基板导入, 以及使混合物在玻璃基板上方反应以在其上形成氧化硅涂层。

[0005] 优选地, 气态前体混合物包含 10% 或更多的水蒸气。优选地, 气态前体混合物包含 40% 或更多的水蒸气。优选地, 以约 150nm*m/min 或更高的沉积速率形成氧化硅涂层。优选地, 当在其上形成氧化硅涂层时, 基板的表面基本上处于大气压力下。

[0006] 优选地, 化学气相沉积方法进一步包括在玻璃基板的表面上沉积氧化锡涂层, 其中优选地, 将氧化硅涂层沉积在氧化锡涂层上方。优选地, 将氧化锡涂层沉积为具有 5nm 至 100nm 的厚度。优选地, 使用含卤素的锡前体化合物沉积氧化锡涂层。优选地, 当沉积氧化锡和优选地在其上方沉积氧化硅涂层时, 玻璃基板的表面基本上处于大气压力下。

[0007] 优选地, 气态前体混合物在导入涂覆装置前形成。优选地, 当在其上沉积氧化硅涂层时, 玻璃基板在约 1100° F(600°C) 至 1400° F(750°C) 下。

[0008] 优选地, 当沉积氧化硅涂层时玻璃基板在移动。优选地, 玻璃基板以 125in/min (3.175m/min) 至 600in/min (15.24m/min) 的速率移动。

[0009] 优选地, 气态前体混合物包含 50% 至 98% 的水蒸气。优选地, 气态前体混合物包含比例大于 4 : 1 的氧和硅烷化合物。

[0010] 在进一步的方面, 本发明提供了一种沉积氧化硅涂层的化学气相沉积方法, 该方法包括以下步骤 : 提供移动的具有在其上方待沉积氧化硅涂层的表面的玻璃基板 ; 在玻璃基板的表面上沉积氧化锡涂层 ; 混合气态硅烷化合物、氧、自由基清除剂和水蒸气以形成气态前体混合物 ; 将气态前体混合物向着并沿着涂覆氧化锡的玻璃基板表面导入, 使混合物在涂覆的基板表面处或附近反应以在其上形成氧化硅涂层 ; 冷却涂覆的玻璃基板至环境温度。

[0011] 优选地, 当沉积氧化锡和优选地在其上方沉积氧化硅涂层时, 玻璃基板的表面基本上处于大气压力下。

[0012] 优选地, 将氧化锡涂层沉积为具有 5nm 至 100nm 的厚度且优选直接沉积在玻璃基板的表面上。优选地, 使用含卤素的锡前体化合物沉积氧化锡涂层。

[0013] 优选地, 当在其上方沉积氧化硅涂层时, 玻璃基板在约 1100° F(600°C) 至 1400° F(750°C) 下。优选地, 玻璃基板以 125in/min 至 600in/min 的速率移动。

[0014] 优选地，氧化锡和氧化硅涂层在玻璃基板上形成两个独立的涂覆层。优选地，气态前体混合物包含> 10%的水蒸气。

[0015] 本文中描述的所有特征可以与上述方面的任何一个以任何组合形式组合。

[0016] 发明概述

[0017] 提供了一种沉积氧化硅涂层的化学气相沉积方法。

[0018] 在一个实施方案中，该方法包括提供玻璃基板。该方法还包括形成一种包含硅烷化合物、氧、水蒸气和自由基清除剂的气态前体混合物。该方法包括将前体混合物向着并沿着玻璃基板导入，并使混合物在玻璃基板上方反应以在其上形成氧化硅涂层。

[0019] 在另一个实施方案中，该方法包括提供移动的玻璃基板。玻璃基板具有在其上方待沉积氧化硅涂层的表面。该方法还包括在玻璃基板的表面上沉积氧化锡涂层。将气态硅烷化合物、氧、自由基清除剂和水蒸气混合以形成气态前体混合物。该方法还包括将气态前体混合物向着并沿着涂覆氧化锡的玻璃基板表面导入，使混合物在涂覆的基板表面处或附近反应以在其上形成氧化硅涂层，以及冷却涂覆的玻璃基板至环境温度。

附图说明

[0020] 图 1 显示了浮法玻璃制造方法的示意图，当根据附图考虑如下的详细描述时，本发明的上述以及其他优点对本领域技术人员来说将变得显而易见。

[0021] 发明详述

[0022] 应当理解的是，本发明可采用多种可选择的方向和步骤顺序，除非明确指定为相反。还应当理解的是，在附图中举例说明的和在下面的说明书中描述的具体制品和方法仅是本发明概念的示例性实施方案。因此，不能认为公开的涉及本实施方案的具体尺寸、方向或其它物理特征是限制性的，除非另外明确指出。

[0023] 在某些实施方案中，将描述用作太阳能电池制造中的覆板 (superstrate) 的涂覆的玻璃制品。然而，本领域技术人员会理解，涂覆的玻璃制品也可作为太阳能电池制造中的基板利用。而且，本文中描述的涂覆的玻璃制品并不限于太阳能电池应用。例如，涂覆的玻璃制品可被用于建筑窗玻璃、电子产品，和 / 或具有汽车和航天航空应用。

[0024] 在一个实施方案中，提供了一种沉积氧化硅涂层的 CVD 方法。该方法的实施方案的一个非限制特征就是它允许以商业上可行的沉积速率沉积氧化硅涂层。例如，在某些实施方案中，可以约 150nm*m/min 或更高的沉积速率沉积氧化硅涂层。

[0025] 本文中定义的氧化硅涂层是主要包含硅和氧，并可能含有微量污染物，例如碳的涂层。在优选的实施方案中，氧化硅涂层是化学计量比的二氧化硅 (SiO_2)。然而，也可能产生轻度缺氧的氧化硅涂层，其可为有用的。因此，氧化硅涂层可以具有另一种合适的化学计量比。

[0026] 在一个实施方案中，CVD 方法包括提供玻璃基板。该方法可以与玻璃基板的制造结合在一起进行。在该实施方案中，可利用公知的浮法玻璃制造方法形成玻璃基板。图 1 举例说明了浮法玻璃制造方法的实例。在该实施方案中，玻璃基板可以是玻璃带 8。然而，应当认识到，该方法可与浮法玻璃制造方法分离利用，或在基板形成和 / 或进一步的加工（如切割）后利用。

[0027] 优选地，玻璃基板在形成氧化硅涂层时是移动的。因此，在某些实施方案中该方法

是一个动态的沉积过程。另外，在一个实施方案中，当在其上或其上方沉积氧化硅涂层时玻璃基板的温度在约 1100° F(600°C) 至 1400° F(750°C)。

[0028] 在一个实施方案中，玻璃基板是钠-钙-硅玻璃。在该实施方案中，玻璃基板可以是基本上透明的。然而，该方法不限于使用透明玻璃基板，因为在实施该方法时也可以利用半透明玻璃基板。而且，基板的透明度可基于玻璃基板的组成和厚度而变化。因此，该方法不限于一种组成或厚度的玻璃基板，例如可以利用透明、蓝色、绿色、灰色和棕色玻璃基板实施该方法。此外，可以利用具有变化的吸收特征的玻璃基板实施该方法。例如，可优选利用具有低铁含量的玻璃基板。

[0029] 该方法也包括形成气态前体混合物。该前体混合物可包括适于基本上在大气压力下形成氧化硅涂层的前体材料。这样的材料在某些时刻可为液体或固体但是易挥发的，使得它们能够蒸发形成用于前体混合物中的气态前体材料。

[0030] 气态前体混合物包含硅烷化合物。在一个实施方案中，硅烷化合物可以是甲硅烷 (SiH_4)。然而，该方法不限于甲硅烷，因为其它硅烷化合物也适用于实施该方法。

[0031] 气态前体混合物也包含氧。在一个实施方案中，氧 (O_2) 可作为气态组合物，例如空气的一部分提供。在另一个实施方案中，以基本上纯化的形式提供氧。在任一个实施方案中，氧都处于分子氧的形式。

[0032] 通常，通过 CVD 沉积仅含有硅烷化合物的气态前体流在基板上产生非晶硅涂层。然而，硅烷化合物可自燃并且当向自然的硅烷化合物中单独添加氧时，产生氧化硅，但其以不可接受的高速率产生，导致爆炸反应。已知的防止这种爆炸反应的方法导致涂层以非常低、商业上不可行的速率沉积、通常导致不可接受的薄层。已知的方法也受限于可包含在反应混合物中的硅烷和氧的量，因为太高的浓度导致元素的气相反应而不产生膜。因此，气态前体混合物包含自由基清除剂。

[0033] 自由基清除剂的存在允许硅烷化合物与氧在该方法的操作温度下预混合而不发生着火和过早反应。自由基清除剂还提供控制和允许玻璃基板上 CVD 反应的动力学的优化。在一个实施方案中，自由基清除剂是烃气体。优选地，烃气体是乙烯 (C_2H_4) 或丙烯 (C_3H_6)。在通过引用将其全文并入本文中的美国专利 US5798142 中教导了通过组合硅烷、氧、自由基清除剂和载气形成前体混合物来形成氧化硅涂层。

[0034] 气态前体混合物包含水蒸气。尽管本方法不受限于前体混合物中水蒸气的浓度，但已发现，高浓度的水蒸气的添加实现了与例如单独采用分子氧作为氧化剂相比更高的氧化硅涂层沉积速率。因此，在一个实施方案中，气态前体混合物包含约 10% 或更多的水蒸气。在另一个实施方案中，气态前体混合物包含 > 10% 的水蒸气。此外，已发现在某些实施方案中，采用前体混合物中更高浓度，例如 > 约 20% 的水蒸气，实现了沉积速率的非常明显上升。在又一实施方案中，前体混合物包含甚至更高百分比的水蒸气。例如，前体混合物可包含 > 40% 的水蒸气。优选地，在该实施方案中，前体混合物包含 50% 至 98%，且甚至更优选地 50% 至 90% 的水蒸气。在前体气体混合物中包括水蒸气所提供的好处包括约 12nm/sec 或约 150nm*m/min 或更高的动态沉积速率。

[0035] 在一个实施方案中，气态前体混合物包含甲硅烷、氧、水蒸气和乙烯。在该实施方案中，气态前体混合物可包含约 0.19% 或更多的甲硅烷、约 0.4 至 0.8% 或更多的氧、约 10% 或更多的水蒸气和约 1.1% 或更多的乙烯。甚至更优选地，在该实施方案中，前体

混合物可包含：约 0.21% 或更多的甲硅烷、0.8% 或更多的氧、约 40% 或更多的水蒸气和约 1.2% 或更多的乙烯。在另一实施方案中，前体混合物可包含：约 0.19% 至约 1.2% 的甲硅烷、0.8% 至约 4.8% 的氧、约 40% 或更多的水蒸气和约 1.1% 至约 7.2% 的乙烯。

[0036] 因此，在本方法的一些实施方案中，前体混合物中氧与硅烷化合物的比例可以是约 4 : 1 或更大。然而，在该方法的其它实施方案中，可优选前体混合物包括高浓度的水蒸气和更高浓度的氧。前体混合物中高浓度的水蒸气和更高浓度的氧导致提高的氧化硅涂层沉积速率并可降低在氧化硅涂层沉积期间生成的反应副产物的量。因此，在一个实施方案中，前体混合物可以包含约 7 : 1 或更大比例的氧与硅烷化合物。在进一步的实施方案中，前体混合物可以包含约 10 : 1 或更大比例的氧与硅烷化合物。在又一个实施方案中，前体混合物可以包含约 20 : 1 或更大比例的氧与硅烷化合物。另外，应当理解，在这些实施方式和上述百分比中，水蒸气和乙烯也包括在前体混合物中。

[0037] 优选地，在某些类似于图 1 中所示的实施方案中，在形成氧化硅涂层前将前体混合物导入涂覆装置 9 中。在该实施方案中，可在前体材料被导入涂覆装置 9 之前形成前体混合物。在该实施方案中，可在气体混合室等中混合前体材料以形成气态前体混合物。例如，可在与涂覆装置 9 的进口相连接的给料线中混合前体材料。在其它实施方案中，可在涂覆装置 9 内形成前体混合物。适于实施该方法的涂覆装置的描述可发现于美国专利申请系列号 US13/426697 和美国专利号 4922853 中，将它们的全部公开内容通过引用并入本文中。

[0038] 本方法还包括将前体混合物向着并沿着玻璃基板导入，且使混合物在玻璃基板上方反应以在其上形成氧化硅涂层。优选地以层流的方式将前体混合物向着并沿着玻璃基板导入。此外，前体混合物优选地在玻璃基板的表面处或附近反应以形成氧化硅涂层，同时玻璃基板以例如 > 125 in/min (3.175 m/min) 的预定速率移动。在另一个实施方案中，玻璃基板以 125 in/min 至 600 in/min (15.24 m/min) 的速率移动。

[0039] 如上所讨论的，本方法可以与在众所周知的浮法玻璃制造方法中的玻璃基板的制造结合在一起进行。通常使用在本文中描述且显示于图 1 的浮法玻璃装置 10 实施所述的浮法玻璃制造方法。然而，应理解，尽管图 1 举例说明了这类装置但其并不限制本发明。

[0040] 浮法玻璃装置 10 更特别包括：通道部 20，沿该通道部 20 将熔融玻璃 19 从熔炉中传送到其中形成玻璃基板的浮槽部 11。在该实施方案中，玻璃基板被称为玻璃带 8。玻璃带 8 是在其上沉积氧化硅涂层的优选的基板。然而，应当理解，玻璃基板不限于玻璃带 8。

[0041] 玻璃带 8 从浮槽部 11 前进，通过邻近的退火窑 12 和冷却部 13。浮槽部 11 包括：其内含有熔融锡浴 15 的底部 14、顶板 16、相对的侧壁（未描述）和端壁 17。顶板 16、侧壁和端壁 17 一起构成了在其中保持非氧化性气氛以防止熔融锡 15 氧化的外壳。

[0042] 在操作中，熔融玻璃 19 以可控的量沿着调节炉闸门 21 下面的通道 20 流动并向下滑向锡浴 15 的表面上。在熔融锡表面上，熔融玻璃 19 在重力和表面张力的影响下以及某些机械影响下横向蔓延，并跨锡浴 15 前进以形成玻璃带 8。通过提升辊 22 从浮槽部 11 将玻璃带 8 移出，且随后在排列的辊上被传送通过退火窑 12 和冷却部 13。氧化硅涂层的沉积优选发生在浮槽部 11 中，尽管沉积可能进一步沿着玻璃生产线，例如在浮槽 11 和退火窑 12 之间的间隙 28 中，或在退火窑 12 中发生。

[0043] 氧化硅涂层优选基本上在大气压力下形成。因此，浮槽部 11、退火窑 12 和 / 或浮槽 11 和退火窑 12 之间的间隙 28 中的压力可以基本上为大气压力。然而，本方法不限于大

气压 CVD 方法。因此,可以在低压条件下形成氧化硅涂层。

[0044] 在浮槽部 11 中保持有合适的非氧化生气氛,通常为氮或以氮为主的氮与氢的混合物,以防止包括熔融锡 15 的浮槽的氧化。气氛气体通过与分配进气管 24 可操作地连接的导管 23 供给。以足以补偿正常损失和保持轻度正压(比环境大气压力高约 0.001 至约 0.01 大气压力)的速率导入非氧化性气体,以防止外部大气的渗入。为了本发明的目的,认为上述压力范围构成正常的大气压力。

[0045] 用于保持浮槽 11 和外壳中的需要的温度制度的热量通过外壳内的辐射加热器 25 提供。退火窑 12 中的气氛通常为大气,因为冷却部 13 未被密闭且因此玻璃带 8 对环境大气开放。在形成一层或多层的涂层后,随后使涂覆的玻璃基板冷却至环境温度。为了冷却涂覆的玻璃基板,环境空气可通过冷却部 13 中的风扇 26 导向玻璃带 8。也可以在退火窑 12 中提供加热器(未描述),用于使玻璃带 8 的温度根据预定制度随着被传送通过而逐渐降低。

[0046] 在一个实施方案中,提供涂覆装置 9 来将气态前体气体混合物向着并沿着玻璃基板导入。涂覆装置 9 可包括一个或多个气体分配器杆 (beam)。应当理解,可提供多个涂层装置和由此额外的气体分配器杆用于提供前体材料以在玻璃基板上方形成额外的涂层。在某些实施方案中,优选在浮槽部 11 中、退火窑 12 中和 / 或浮槽 11 和退火窑 12 之间的间隙 28 中提供涂覆装置 9,并横向跨过玻璃基板延伸。根据所需的氧化硅涂层厚度,通过本方法形成的氧化硅涂层可通过连续形成多层氧化硅涂层进行沉积。然而,由于本发明所提供的改进,可以只需要一个单独的涂覆装置用于形成氧化硅涂层。

[0047] 本方法导致形成于玻璃基板上方的高品质氧化硅涂层的沉积。在一个实施方案中,氧化硅涂层是热解涂层。在另一个实施方案中,氧化硅涂层直接形成在玻璃基板上。然而,当氧化硅涂层直接形成在先前沉积的氧化锡涂层 (SnO_2) 上时,实现了本方法的氧化硅涂层的最高的生长速率。因此,在一个实施方案中,氧化硅涂层直接形成在氧化锡涂层上。在该实施方案中,氧化锡涂层已先前沉积在玻璃基板的表面上方。因此,在其上方将要沉积氧化硅涂层的氧化锡涂层可直接沉积在玻璃基板上。

[0048] 氧化锡涂层可在氧化硅涂层形成之前不久形成。在一个实施方案中,可以结合浮法玻璃制造方法形成氧化锡涂层。然而,应当理解,可利用另一种制造方法形成氧化锡涂层。当结合浮法玻璃制造方法形成氧化锡涂层时,氧化锡涂层可利用涂覆装置 9A 和 / 或基本上在大气压力下通过化学气相沉积进行沉积。在这些实施方案中,氧化锡涂层的沉积优选发生在浮槽部 11 中。然而,应当理解,可在低压条件下且没有使用涂覆装置的情况下利用另一种沉积方法形成氧化锡涂层。

[0049] 在一个实施方案中,氧化锡涂层是热解涂层。可使用含卤素的锡前体化合物,优选地含 C1 的前体化合物形成氧化锡涂层。用于形成氧化锡涂层的优选的含 C1 前体化合物是二甲基二氯化锡 (DMT) 和四氯化锡 (SnCl_4)。

[0050] 在一个实施方案中,在玻璃基板上直接沉积厚度为 5nm 至 100nm 的氧化锡涂层。优选地,在该实施方案中,沉积的氧化锡涂层的厚度约为 25nm。因此,在形成氧化硅层前已沉积氧化锡涂层的实施方案中,在玻璃基板上沉积至少两个独立的涂层。

[0051] 如所描述的,在某些实施方案中,涂覆的玻璃制品可以为玻璃 / 氧化硅或玻璃 / 氧化锡 / 氧化硅的排列。然而,本方法也可以与一层或多层另外的涂覆层组合使用以实现所

需的涂层叠层。额外的一层或多层的涂层可在形成氧化硅涂层之后不久与浮法玻璃制造方法相结合形成,和 / 或作为另一制造方法的一部分来形成。此外,这些额外的涂层可通过热解或另一涂层沉积方法形成。

[0052] 作为一个实施例,薄膜光伏材料或其它半导体材料的额外的一层或多层涂层可在氧化硅涂层上方形成以提供所需的涂层叠层。光伏材料或其它半导体材料可在太阳能电池制造期间在涂覆的玻璃制品上方形成。由于本方法的氧化硅涂层具有高品质,与先前已知的具有相同涂层叠层但通过不同方法形成的氧化硅涂层的涂覆的玻璃制品相比,本发明的涂覆的玻璃制品可提供更高的可见光透过率。因此,在太阳能电池制造中利用该涂覆的玻璃制品可导致更高的太阳能效率和 / 或更大的功率输出。

[0053] 此外,其它材料的一层或多层涂覆层可沉积在氧化硅涂层上方以提供涂层叠层且由此提供具有高电导率、低发射率和 / 或抗反射性质的涂覆的玻璃制品。在一个实施方案中,这些额外的材料可以是透明导电金属氧化物 (TCO 类)。这些 TCO 材料的实例有掺杂氟的氧化锡 ($\text{SnO}_2 : \text{F}$) 和掺杂铝的氧化锌 ($\text{ZnO} : \text{Al}$)。然而,在某些实施方案中,为了获得所需的涂层叠层,透明金属氧化物材料不必是导电的。在这些实施方案中,可在氧化硅涂层上方形成透明金属氧化物材料如氧化锡,额外的氧化硅、氧化铁 (Fe_2O_3) 和二氧化钛 (TiO_2) 层。

实施例

[0054] 在表 1、2 和 3 中,表示氧化硅涂层性质和与其相关的氧化硅沉积方法的特征的栏表示为 SiO_2 。本发明范围之内的实施例在表 1、表 2 和表 3 中以 Ex1–Ex21 列出。然而 Ex1–Ex21 只用于举例说明的目的而不能解释为对本发明的限制。不认为是本发明部分的对比例表示为 C1 和 C2。

[0055] 下面的实验条件可施加于 C1、C2 和 Ex1–Ex21。

[0056] C1、C2 和 Ex1–Ex21 中的涂覆的玻璃制品为玻璃 / SnO_2 / 氧化硅 / $\text{SnO}_2 : \text{F}$ 的排列。表 1、2 和 3 中描述的涂覆的玻璃制品是与浮法玻璃制造方法相结合沉积在移动玻璃基板上。对于 C1、C2 和 Ex1–Ex21,在形成氧化硅涂层前,在玻璃基板上方沉积厚度约为 25nm 的热解 SnO_2 涂层。利用 DMT 形成 SnO_2 涂层。形成氧化硅涂层后,在氧化硅涂层上方沉积厚度约为 340nm 的热解 $\text{SnO}_2 : \text{F}$ 涂层。

[0057] 对于 C1、C2 和 Ex1–Ex15,垂直于玻璃基板行程 (1/min/m) 的气体分配器杆的气态前体混合物的所有成分的总气流量为 166/ 升 / 分钟 / 米,在 Ex16–Ex21 中为 2241/min/m。每种气态前体材料的量在表 1、2 和 3 中列出。线速度,即玻璃基板在传送前体气体的涂覆装置下方移动的速度,分别是 5.94m/min 和 10.5m/min。

[0058] 以两种方式表示用于本应用目的的沉积速率:

[0059] (1) 动态沉积速率 (DDR) 等于以 nm 表示的氧化硅涂层厚度乘以 m/min 表示的线速度,并以 nm*m/min 表示。DDR 用于比较在不同线速度下的涂层沉积速率。

[0060] (2) 浓度调整 - 动态沉积速率 (CA-DDR) 等于 DDR 除以前体混合物中可得到的硅烷浓度 (% SiH_4)。CA-DDR 以 (nm*m/min) / % SiH_4 表示且用于比较沉积速率,就氧化硅涂层来说,其在不同线速度下具有不同前体浓度。

[0061] 使用反射计算表 1、2 和 3 中报告的氧化硅涂层厚度。此外,对于报告的实施例,%

改进是已知方法 (C1、C2) 的 CA-DDR 与本文中描述的方法的 CA-DDR 的比较。而 % Tvis 是由对比的氧化硅沉积方法 C2 和当前描述的方法生产的涂覆玻璃制品的总可见光透射率并以百分比表示。

[0062] 表 1- 线速度 -5.94m/min

[0063]

实施例 对比例	总流量 1/min/m	% SiH ₄	% O ₂	% C ₂ H ₄	% N ₂	% H ₂ O	SiO ₂ 厚度 (nm)	DDR SiO ₂ nm* m/min	CA-DDR (nm* (m/ min)) /% SiH ₄	% 改进	% Tvis
C1	166	0.28	1.1	1.7	96.9	0.0	24.7	147	52810	-	-
Ex1	166	0.28	1.1	1.7	87.1	9.8	24.9	148	53238	.8	85.2
Ex2	166	0.21	0.8	2.5	37.4	59.0	21.4	127	61593	16.6	-
Ex3	166	0.28	1.1	1.7	77.3	19.7	26.8	159	57300	8.5	85.3
Ex4	166	0.28	1.1	1.7	67.4	29.5	28.5	169	60935	15.4	85.2
Ex5	166	0.28	1.1	1.7	57.6	39.4	30.0	178	64142	21.5	85.4
Ex6	166	0.28	1.1	1.7	47.7	49.2	31.3	186	66922	26.7	-
Ex7	166	0.28	1.1	1.7	37.9	59.0	33.0	196	70556	33.6	-
Ex8	166	0.28	1.1	1.7	37.9	59.0	38.0	226	81247	53.9	85.6
Ex9	166	0.21	0.8	1.2	38.7	59.0	26.4	157	75984	44.9	85.4

[0064] 表 2- 线速度 -10.5m/min

[0065]

实施例 对比例	总流量 1/min/m	% SiH ₄	% O ₂	% C ₂ H ₄	% N ₂	% H ₂ O	SiO ₂ 厚度 (nm)	DDR SiO ₂ nm* m/min	CA-DDR (nm* (m/ min)) /% SiH ₄	% 改进	% Tvis
C2	166	0.57	2.3	3.4	93.7	0.0	24.8	259	45291	-	86.1
Ex10	166	0.36	1.4	2.1	17.3	78.7	25.7	268	75101	65.8	-
Ex11	166	0.34	1.4	2.0	17.5	78.7	25.5	266	77981	72.2	86.2
Ex12	166	0.57	2.3	3.4	74.0	19.7	28.8	301	52703	16.4	86.3
Ex13	166	0.57	2.3	3.4	54.3	39.4	32.0	335	58558	29.3	86.4
Ex14	166	0.57	2.3	3.4	34.7	59.0	33.3	348	60842	34.3	86.5
Ex15	166	0.57	2.3	3.4	15.0	78.7	36.5	381	66702	47.3	86.7

[0066] 表 3- 线速度 -10.5m/min

[0067]

实施例 对比例	总流量 1/min/m	% SiH ₄	% O ₂	% C ₂ H ₄	% N ₂	% H ₂ O	SiO ₂ 厚度 (nm)	DDR SiO ₂ nm* m/min	CA-DDR (nm* (m/ min)) /% SiH ₄
Ex16	224	0.21	0.8	1.3	39.3	58.4	22.0	230	108635
Ex17	224	0.21	1.5	1.3	38.7	58.4	24.0	251	118511
Ex18	224	0.21	2.1	1.3	38.0	58.4	26.0	272	128387
Ex19	224	0.21	3.2	1.3	37.0	58.4	26.5	277	130856
Ex20	224	0.19	3.8	1.1	36.6	58.4	24.0	251	133325
Ex21	224	0.19	4.7	1.1	35.6	58.4	24.0	251	133325

[0068] 如 Ex1-Ex21 所示,本方法提供了一种超过对比氧化硅沉积方法 C1 和 C2 的改进的方法。例如,在气态前体混合物中 SiH₄ 为 0.57mol% 时,对比氧化硅沉积方法 C2 的氧化硅膜厚度为 24.8nm。然而,对于 Ex10 和 Ex11,氧化硅膜厚度分别为 25.7 和 25.5nm。尽管 Ex10 和 Ex11 中的气态前体混合物中的 SiH₄ 的 mol% 仅分别为 0.36 和 0.34。此外,如 Ex1 和 Ex3-Ex7 以及对比氧化硅沉积方法 C1 所示的氧化硅沉积速率,当 SiH₄ 的 mol% 等于气态

前体混合物时,本方法的氧化硅沉积速率大于对比沉积方法的沉积速率。

[0069] 此外,Ex1 和 Ex3-Ex7 显示了前体混合物中增加的水蒸气对氧化硅沉积速率的影响。如举例说明的,随着前体混合物中水蒸气的% (百分比) 提高,氧化硅沉积速率也提高。如由表 1 中的 Ex1 和 Ex3-Ex9 可见,当保持 SiH₄ 与 O₂ 和 C₂H₄ 的比例相对相等时,例如在 1-4-6 的比例时,气态前体混合物中额外的水蒸气通常导致氧化硅涂层厚度的增加以及氧化硅沉积速率的改进。例如,表 2 中的 Ex12-Ex15 显示氧化硅涂层厚度和氧化硅沉积速率的显著提高,超过对比沉积方法 C216%。如也可从对比 Ex1 与 Ex3-Ex9 的氧化硅沉积速率中看出,提高水含量通常导致氧化硅涂层厚度的显著增加和氧化硅沉积速率 8.5% 或更高的改进。此外,气态前体混合物中水蒸气的 mol% 的进一步提高通常导致氧化硅涂层厚度的增加和氧化硅沉积速率的改进。例如,表 2 中的 Ex12-Ex15 显示氧化硅涂层厚度显著增加且氧化硅沉积速率超过对比沉积方法 C216%。

[0070] 因此,如举例说明的,本方法提供了一种更有效的沉积方法,其产生比对比沉积方法更好的氧化硅沉积速率。

[0071] 表 3 举例说明了在本方法中使用高浓度水蒸气和更高浓度氧的好处。在 Ex16 中,当前体混合物中水蒸气浓度为 58.4、前体混合物中氧与硅烷化合物的比例为约 4 : 1 时,以 230nm*m/min 的 DDR 沉积氧化硅涂层。然而,如 Ex17-Ex21 举例说明的,DDR 随着前体混合物中氧与硅烷化合物比例的提高而提高。例如,在 Ex17 中,以 251nm*m/min 的 DDR 沉积氧化硅涂层。在该实施例中,前体混合物中水蒸气的% 保持在 58.4 而前体混合物中氧与硅烷化合物的比例为约 7 : 1。在 Ex18 中,以 272nm*m/min 的 DDR 沉积氧化硅涂层,同时保持水蒸气浓度为 58.4%。然而,前体混合物中氧与硅烷化合物的比例提高至约 10 : 1。当前体混合物中氧与硅烷化合物的比例为约 15 : 1 时,在 Ex19 中观察到氧化硅涂层进一步增加,其中以 277nm*m/min 的 DDR 沉积氧化硅涂层。在 Ex20 中,前体混合物中氧与硅烷化合物的比例为约 20 : 1,且以 251nm*m/min 的 DDR 沉积氧化硅涂层。Ex21 举例说明了当前体混合物中氧与硅烷化合物的比例大于 20 : 1 时,可实现氧化硅涂层 DDR 方面的改进。

[0072] 此外,当与通过对比沉积方法提供的涂覆的玻璃制品相比时,通过本方法形成的涂覆的玻璃制品具有更高的可见光透过率。例如,如表 2 中所示,Ex11-Ex15 的涂覆的玻璃制品的可见光透过率大于对比沉积方法 C2 的可见光透过率。

[0073] 认为以上描述仅是本发明原理的举例说明。进一步,由于对本领域技术人员来说容易想到许多改进和改变,因此不希望将本发明限制于本文中所显示和描述的精确结构和方法。因此,所有合适的改进和等价物可被认为落入由下面的权利要求所限定的本发明的范围。

[0074] 读者的注意力应针对于同时或早于本说明书提交的、与本申请有关的所有文章和文献,其与本说明书对公众查询来说是开放的,并且通过引用将所有这些文章和文献的内容并入本文中。

[0075] 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 / 或公开的任何方法或工艺的所有步骤,可以任意组合而组合,除非组合中至少一些这样的特征和 / 或步骤相互排斥。

[0076] 本说明书(包括任何所附的权利要求、摘要和附图)中公开的各个特征可被起到相同、等价或相似目的的可选特征替代,除非另有明确的规定。因此,除非另有明确的陈述,

公开的各个特征只是等价或相似特征的同类系列的一个实例。

[0077] 本发明不受限于以上一个或多个实施方案的细节。本发明扩展至本说明书（包括任何所附的权利要求、摘要和附图）中公开的特征中的任何一个新的特征或任何新的组合，或公开的任何方法或工艺的步骤中的任何一个新的方法或步骤或新的组合。

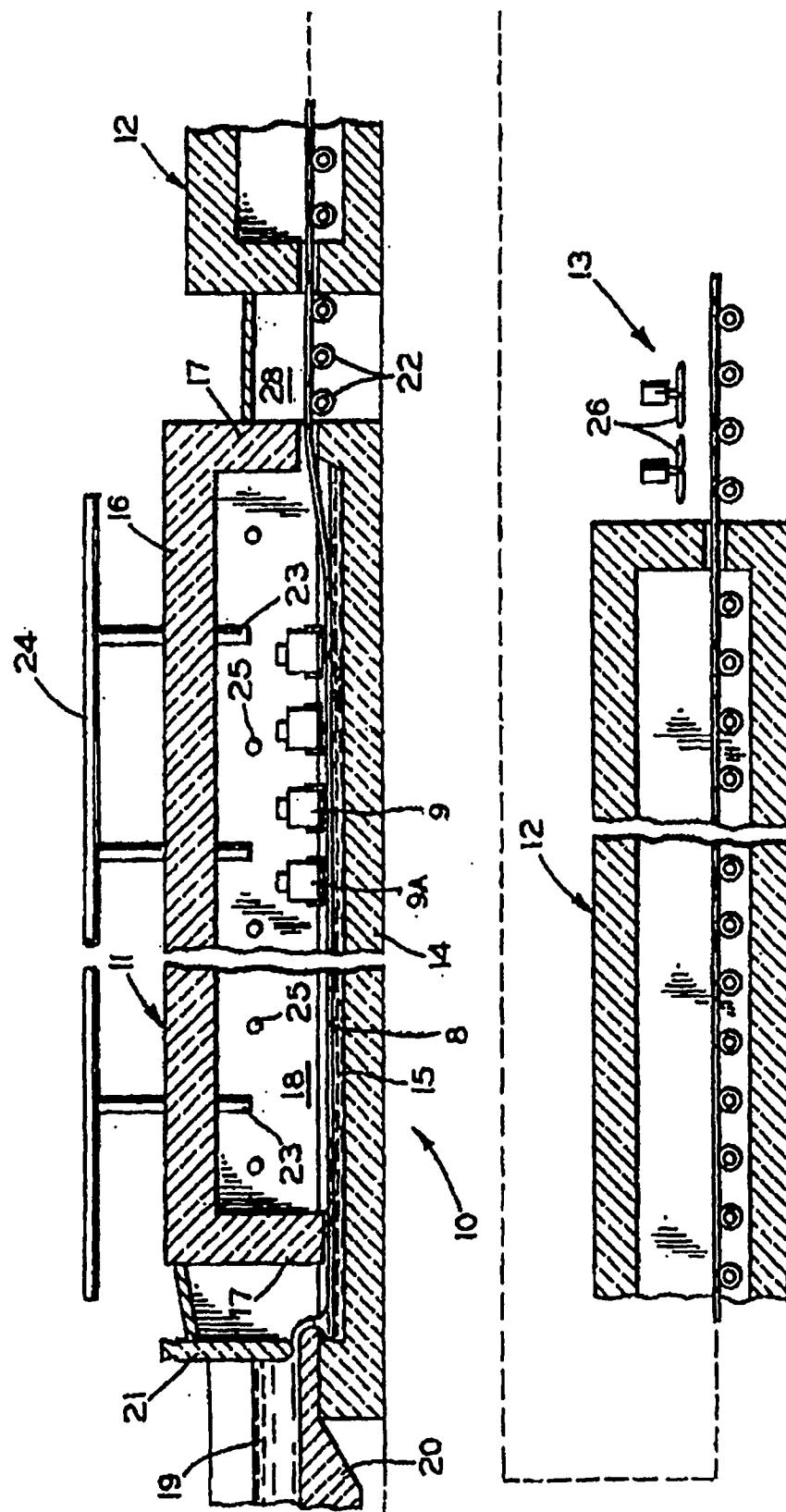


图 1