

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C03C 17/00 (2006.01)

C03C 17/245 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480016541.8

[43] 公开日 2006 年 7 月 19 日

[11] 公开号 CN 1805908A

[22] 申请日 2004.6.10

[21] 申请号 200480016541.8

[30] 优先权

[32] 2003.6.13 [33] FR [31] 0307111

[86] 国际申请 PCT/FR2004/050222 2004.6.10

[87] 国际公布 WO2004/113246 法 2004.12.29

[85] 进入国家阶段日期 2005.12.13

[71] 申请人 法国圣戈班玻璃厂

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 C·纳瓦罗 S·布拉西

J·巴托尼切克

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘维升 段晓玲

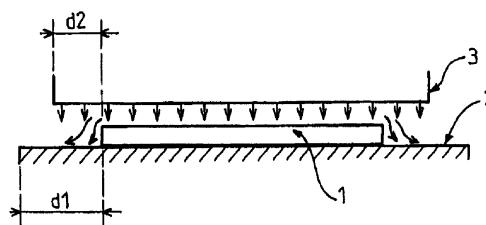
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 3 页

[54] 发明名称

喷涂处理位于挡板支架上的板

[57] 摘要

本发明涉及用于通过喷涂气体、液体或粉状固体材料处理位于至少一个支架(2)上的至少一个板(1)的表面的方法,所述支架延展到所述板以外并充当所喷涂材料的挡板。根据本发明,所喷涂的材料被迫在所述板附近采取平行于所述板的方向,并达到所述板的所有边缘的外面。因此,消除了边缘效应,并且该处理在板边缘和中心产生了相同效果。所述处理可以尤其是 CVD 沉积,尤其是 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 的 CVD 沉积。所述板可用于制备等离子体、LCD 或 TFT 屏幕、烤炉炉门、平面灯或光电池。



1. 处理至少一个放置于至少一个支架(2)上的板(1)的整个主表面的方法,通过喷涂气体、液体或粉状固体材料进行,所述支架延展到所述板以外并充当所喷涂材料的挡板。
- 5 2. 上述权利要求的方法,特征在于在所述板所有边缘的附近或外面,所喷涂材料被强迫在与所述板(1)平行的方向。
3. 前述权利要求之一的方法,特征在于所述材料基本上沿着垂直于所述板的方向喷涂,所述支架迫使所喷涂材料在所述边缘的附近采取平行于所述板的方向。
- 10 4. 前述权利要求之一的方法,特征在于所述处理是在沉积室(6)中通过热解薄层沉积的方法。
5. 前述权利要求之一的方法,特征在于所述处理是通过化学反应由汽相沉积薄层的方法。
6. 前述权利要求之一的方法,特征在于所述支架水平延展到所述板(1)的所有侧以外。
- 15 7. 前述权利要求之一的方法,特征在于所述支架携带所述板,以使其在至少一个横向狭缝形式的喷嘴(3)下运转,所述喷嘴释放所喷涂材料并且在横向方向比所述板宽度更宽。
8. 前述权利要求之一的方法,特征在于所述喷嘴(3)水平延展到所述板的每侧以外至少4cm。
- 20 9. 前述权利要求之一的方法,特征在于所述支架水平延展到所述板的全部侧以外至少4cm。
10. 前述权利要求之一的方法,特征在于所述支架是运转着的带(5)。
- 25 11. 前述权利要求之一的方法,特征在于所述支架提供大于60的气体单一压降系数。
12. 前述权利要求之一的方法,特征在于所述所述方法是连续的,多个板放置在带(5)上,所述带形成了通过沉积室的循环回路。
13. 前述权利要求之一的方法,特征在于带在沉积室以外并且返回到室中之前经过加热,以减少在沉积室(6)中释放的化合物的量,以及浸渍剂的量。
- 30 14. 前述权利要求之一的方法,特征在于所述板是平的。

15. 前述权利要求之一的方法，特征在于所述板包括玻璃板。
16. 一种板，包含在平行于其主表面的所有方向上具有至少 10cm 的玻璃板，所述玻璃板在其至少一个主表面上和其所有侧边上涂覆有至少一层薄层。
- 5 17. 前述权利要求的板，特征在于所述玻璃板在平行于其主表面的所有方向上至少为 20cm。
18. 前述权利要求之一的板，特征在于所述层是 SnO_2 : F。
19. 上述板权利要求之一的板在制备等离子体、LCD 或 TFT 屏幕、烤炉炉门、平面灯、光电池中的应用。

喷涂处理位于挡板支架上的板

5 本发明涉及通过喷涂液体、粉状固体或气体材料处理板表面从而显著减轻边缘效应的方法。本发明更具体适用于沉积薄层，比如热沉积或冷沉积（尤其是等离子体增强沉积），尤其适用于热解沉积，在热解沉积中喷涂膜的至少一种层的前体，所述前体是气体、液体或粉状固体。本发明首先涉及蒸汽的化学沉积（CVD 化学气相沉积），具体适用于 SnO_2 尤其是氟掺杂的 SnO_2 ($\text{SnO}_2:\text{F}$) 的 CVD 沉积。

10 本发明对在通过喷涂气体、液体或粉状固体材料处理板表面时出现的边缘效应问题提供了解决方案。这是因为显然这种处理沿着边界不会均匀，导致板在靠近其边缘处和其主表面内部的性能存在很大差异。本发明通过将板放置在至少一个比该待处理板大的支架上来解决这个问题，使得在板边缘处和主表面内部的喷涂材料处理相同。支架
15 可以认为是延展了板，使边缘和中心处的处理条件基本相同或者至少比较相似。本发明通过使支架充当所喷涂的材料的挡板获得了这种效果。支架以和板自身相同的方式充当挡板，使板延展，就好像板是无限大一样。

在板玻璃连续带制造后直接进行 CVD 沉积是公知的，其中板玻璃
20 通常由浮法玻璃设备制备。当玻璃带仍处于未切割状态而且在辊床上传送时进行沉积。将玻璃带切成各种板以后，通常发现得到的薄层在外观和厚度上都非常均匀，包括在近空心 and 边缘处。由于玻璃带的纵向条是在 CVD 沉积后切割的，所以边缘处的任何不均匀现象都不是问题，因为这些边缘无论如何都在切割操作中去除了。众所周知，
25 通常玻璃是在辊床上运输时连续切割的。用于在辊上传送的系统是在玻璃工业中广泛用于传送玻璃板的系统。

在下文中，术语“板”是指具有两个平行主表面和较小尺寸的边的物体，边的尺寸小于主表面的长度和宽度，主表面的长度和宽度都有限。因此，正从浮法玻璃设备上下来的连续玻璃带就不是板，因为
30 它的长度没有限定。而切割连续玻璃带得到的玻璃板是板。板厚度可以是例如 1 - 10mm。板在所有平行其主表面的方向上，可以具有大于 10cm，或者甚至大于 20cm 的一维尺寸。在所有平行其主表面的方

向上, 其尺寸通常达到 150cm。

在连续玻璃带上进行 CVD 沉积是公知技术。但是, 也希望在具有固定尺寸的板(或板)上, 比如已经切割的玻璃板上, 进行 CVD 沉积。这种要求可能出现在例如下列具体情况:

- 5 如果在正从生产设备上下来的连续玻璃带上方没有可以直接安装 CVD 沉积设备的空间; 或

如果希望制备在其每个面上都沉积了 CVD 涂层的板, 其中一个面上的沉积是连续进行的, 那么将玻璃带切成板, 然后在另一面上进行“返工式”的 CVD 沉积; 或

- 10 出于任何其它原因, 需要在板进行沉积。

但是, 申请人已经发现, 当板在辊上运输的时候对其进行 CVD 沉积, 所沉积的涂层在边缘附近并不均匀。可能是因为板尺寸有限, 导致气体在靠近边缘处的流动由于气体可以通过板之间和辊之间而受到干扰。这种衬底表面的不连续会导致在一方面板表面的主要部分和
15 另一方面其边缘之间的沉积条件存在着差异。这种不均匀性是显而易见的, 体现在颜色不均匀(肉眼可以分辨)和厚度不均匀上。申请人已经发现, 将待涂板放在支架尤其是基本上不透气的支架上, 可以恢复边缘处的正确沉积条件, 其中所述支架充当 CVD 气体的挡板。支架的尺寸(宽度和长度)必须大于板, 迫使板附近的气体在其平行于
20 板的路径持续一定距离, 优选至少 4cm。这个问题虽然是在 CVD 沉积的情况下详细说明的, 但对任何通过喷涂液体、粉状固体或气体材料处理板都具有普遍意义。

因此, 本发明首先涉及通过喷涂气体、液体或粉状固体材料处理放置于至少一个支架上的至少一个板的表面进行处理的方法, 所述支
25 架延展到板以外, 充当所喷涂的材料的挡板。通过这种方式, 在整个接受处理的主表面上的处理基本相同, 也就是说, 在所述板主表面的边缘和更内部区域上相同。根据本发明, 迫使所喷涂的材料在所述板的所有边缘附近都沿着和该板平行的方向, 包括到所述板之外(也就是说尤其是图 1 中的 d1 区域)。具体而言, 材料基本上沿着垂直于板
30 的方向喷涂, 支架迫使所喷涂的材料在所述板附近采取和所述板平行的方向。通常, 材料通过和待处理板相对设置的至少一个喷嘴喷涂。通常, 该喷嘴将材料垂直向下喷到水平放置的板上。通常, 气体承载

待喷涂的材料。

所述处理尤其可以是在沉积室中的通过热解薄层沉积的方法（形成热解层），比如由汽相通过化学反应沉积薄层的方法。因此，本发明首先涉及在沉积室中通过汽相化学反应在位于支架的板上沉积薄层的方法，其中所述支架充当气体的挡板并迫使气体在该板边缘附近采取和该板平行的方向。

具体而言，支架水平延展到板所有边，即其横向边和纵向侧边的外面。

所喷涂的材料可以是至少两种具有不同物理本质，即粉状固体、液体或气体的组分的混合物。实际上，在粉状固体或喷涂液体的情况下，通常采用载体气体，可能是惰性气体，来传送该凝结物质。

不管所喷涂材料的本质如何，支架可以是不透气的。也可以是轻微透气的，但具有不透气的性质应该足以使其担当挡板的角色（比如具有足量封闭网眼的织物）。在担当挡板角色时，尤其如果所喷涂的材料是气体时，支架优选在该气体上施加压降（*perte de charge*），使其对于气体的单一压降系数（*coefficient de perte de charge singulière au gaz*）大于 60。这种具体情况适用于支架完全透气的情况。

支架可以例如是完全透气的盘，例如，由玻璃或耐火金属或陶瓷，或者能耐处理条件尤其是 CVD 沉积条件的任何其它材料制成。该盘比板的尺寸大，并且板在盘上的放置方式使得盘延展足以到板的所有边以外。盘延展到板每条边以外（图 4 中的 d_1 和 d_3 距离）至少 4cm，优选至少 5cm。通过将每个板放置在盘上并将盘放置在传输辊上，可以在多个顺序传送（例如，通过 CVD 沉积站）的板上进行连续处理。盘延展到板横向边以外的距离（图 4 中的距离 d_3 ）优选至少等于喷射材料（尤其是图 3 中的气体 7）的喷嘴和所述材料的主吸出口（图 3 中的 8）之间距离的 50%，更优选至少等于 95%。通常，盘延展到板横向边以外至少 20cm，甚至至少 50cm，尤其是 20cm - 120cm（图 4 中的 d_3 ）。实际上，在连续盘的情况下，如果盘的横向边充分接近或者重叠，那么盘的每个横向边延展到它们所承载的板以外的量可以较小，关键问题是材料（具体而言是气体）在板边缘附近碰到已经提到的挡板。在这种具体情况下，板充当另一个相邻盘的挡板。所需的挡板位于板横向边以外的距离优选是喷射材料的喷嘴和所述材料的主吸

出口之间距离的 50%，更优选是至少 95%，并且通常是至少 20cm，甚至至少 50cm，尤其是 20cm - 120cm。通常，板是平的。

支架也可以是传送带。和盘的情形一样，带充分延展到盘的每条边以外至少 4cm，优选至少 5cm（图 1 的距离 d1）。带具有充分的不渗透性，因而充当挡板，尤其当喷涂材料是气态时是不透气的。实际上，难以制备出既是柔性（因为带必须以回路形式连续运转）又完全不透气和耐 CVD 沉积条件（由于高温和气体的化学本质）的带。这种带可以由耐火纤维的织物，尤其是含有玻璃纤维和不可氧化的耐火金属纤维的混合物的织物制成。这种植物具有足量的封闭网眼，使其在需要时能够充当气体挡板。如果所喷涂的材料是气态的，那么这种织物优选具有大于 60 的对于该气体的单一压降系数。Elit 销售的织物 2002 V4A G1 是合适的织物，它提供了约 140 的单一压降系数。众所周知气体单一压降系数 ξ 是无量纲数，可以通过测量空气的压降（例如在 20℃ 和大气压下）然后用下列公式求出 ξ ：

15

$$\Delta P = \xi \rho_{\text{空气}} \frac{v^2}{2}$$

其中 ΔP 是测量的压降， $\rho_{\text{空气}}$ 是空气密度， v 是空气的速度。

带可以例如以 4 - 30m/min 的速度运转。

传送带尤其适于本发明的连续方法，其中多个板放置在带上，所述带形成通过处理室尤其沉积室运转的回路。

在热解沉积的情况下，优选当带在沉积室外面和返回到沉积室之前经过加热，从而减少在沉积室中释放的化合物的量，和浸渍剂的量。这样加热诱发了这些化合物——热解反应的反应物的残留物的挥发和/或反应。通过这种方式，从而防止了浸渍后的带在返回沉积室时在板和它接触的面上留下无法控制的而且是不需要的标记。

在本申请中，术语“横向（穿过）”在连续处理（尤其是沉积）方法的上下文中，是指垂直于待涂覆板的运转方向的方向。

对连续热解沉积装置而言，置于支架上的待涂覆板在分布所喷涂材料——涂层前体的设备下面运转。该装置通常包括至少一个横向狭缝（垂直于板的运转方向）式的喷嘴用以分布涂料，所述狭缝至少和

板的横向方向一样宽。该狭缝优选延展到板每个边以外至少 4cm，优选至少 5cm（图 1 中的距离 d2）。该分布材料的设备还可以包括一个或多个用于所述材料的吸取槽，相对于运转方向位于下游或上游或者下游和上游。

- 5 本申请具体涉及 SnO_2 的 CVD 沉积，尤其涉及掺杂氟(F)的 SnO_2 的 CVD 沉积。对这种沉积而言，可以用作 CVD 气体的有例如采用单丁基三氯化锡（MBTCl）、三氟乙酸（TFA）和水的混合物，以及可以例如是空气或氮气或空气/氧气混合物的载体气体。

- 10 沉积的 SnO_2 : F 层一般包括 0.5 - 2 摩尔 % 的氟（氟原子相对于原子总数的百分比）。这些膜一般厚度为 50 - 700nm，更一般厚度为 100 - 600nm。膜的厚度和厚度不均匀性尤其可以通过反射测定法或椭圆光度法测量。

- 15 在处理室或事实上的沉积室中，喷涂材料的流通通常是层流。也可以介于层流和紊流之间，而且不排除是紊流。通常，处理室基本处于大气压下。为了防止有毒产物从中逃逸，可以在室内形成轻微的负压。

- 20 衬底在进入处理室之前优选经过清洗，以去除表面上的灰尘和其它杂质，优选经过预热使其温度更加均匀。在 SnO_2 : F CVD 系统的情况下，衬底可以预热到 550 - 700℃，CVD 气体一般可以预热到 150 - 250℃，尤其是 170 - 210℃。沉积本身的时间一般是 2 - 15 秒。这样制成的 SnO_2 : F 膜是多晶态。

在热解沉积后，涂覆的衬底缓慢或快速甚至激冷形式的冷却，取决于具体情况。

- 25 在 SnO_2 : F 膜的情况下，涂覆的衬底可以充当等离子屏幕的前表面， SnO_2 : F 膜充当导电体并置于所述屏幕的所述表面的内侧。这种情况下，采用具有高应变点的玻璃作为衬底是有利的，比如 Saint - Gobain Glass France 销售的 CS77（应变点为 585℃）。这种情况下，玻璃在 CVD 沉积后缓慢冷却，尤其是以每分钟 50 - 150℃的速率。

- 30 根据本发明还可以在更常见的硅石 - 苏打 - 石灰型玻璃，比如 Saint - Gobain Glass France 销售的 PLANILUX 牌上制备 CVD 涂层，尤其是 SnO_2 : F 涂层，用于下列应用：

a) 加热的格子：本发明的导电膜（尤其由 SnO_2 : F 制备），由电

阻加热法加热;

5 b) 低发射率格子: 在一个表面上沉积一种低发射率的膜(例如 SnO_2 : F 制备), 或者在每个表面沉积这种膜。这样涂覆的玻璃格子可以用作烤炉炉门, 膜在烤炉加热时降低了炉门的温度, 这对于热解清洁烤炉而言是特别需要的, 因为热解时使用高温。实际上, 为了在格子的每侧制备膜, 可以在浮法玻璃成型装置(尤其是浮法玻璃型)后直接制备一侧膜, 然后将连续玻璃带切成板, 然后在另一表面上就像返工一样制备本发明的膜;

10 c) 用于平面灯的格子: 本发明的导电层(尤其由 SnO_2 : F 制成)充当电极; 和

d) 用于光电池的格子: 本发明的导电层(尤其由 SnO_2 : F 制成)充当电极。

15 对刚刚提到的应用 a) - d) 而言, 一般需要将衬底进行韧化或硬化处理。这种情况下, 所以在 CVD 沉积后进行激冷或淬火型的快速冷却操作。

本发明不限于制备 SnO_2 : F 层, 而且可能采用相同的原理尤其在玻璃衬底上制备下列组成的均匀层:

氧化铟锡, 通常称作 ITO, 尤其适用于要求导电层的应用;

硅氧碳化物, 通常记为 SiOC;

20 氧化铬; 和

二氧化钛 TiO_2 , 尤其适于制备自清洁层。

本发明还可以制备用于 LCD (液晶显示器) 或 TFT (薄膜晶体管) 屏幕制备的导电层(尤其由 SnO_2 : F 制成)。

25 本发明使得可以制备具体包括玻璃板和至少一 CVD 层(尤其由 SnO_2 : F 制成)的板, 所述玻璃板在所有平行于其主表面的方向上的尺寸是至少 10cm, 或者甚至至少 20cm, 所述玻璃板在至少一个主表面上和所有边上涂覆有至少一 CVD 层。这是因为和在浮法玻璃带(在 CVD 涂覆后从中切除板)上连续沉积的方法不同, 这些方法导致边没有涂覆, 而本发明方法获得了整个边界的边都被涂覆的板。

30 而且, 根据本发明的方法尤其适用于在两个主表面都需要涂覆的衬底(尤其是玻璃衬底)上沉积至少一侧层。这是因为对两个主表面都需要涂覆的玻璃衬底而言, 本发明可以如下进行:

-直接在玻璃带的第一主表面上连续沉积第一涂层，所述沉积或者在通过使其漂浮在金属浴（浮法浴）上形成浮法玻璃的装置内进行，或者仅仅在玻璃离开该装置后进行，然后

-玻璃带通过退火炉，然后

5 -玻璃带纵向横向切割，得到板，然后

-第二主表面根据本发明进行涂覆，然后

-任选地，进行热韧化操作。

这种两个主表面都涂覆了（尤其采用掺杂 F 的 SnO_2 ）的玻璃板尤其适用于在可见光区有良好透光率同时强烈反射红外线的板。在制
10 备烤炉炉门时需要这种类型的板，因为需要在可以看见的同时不会出现在接触时会发生的严重用户烧伤的危险（比如例如 FR2726633 或 GB1524650 教导的炉门）。

图 1 给出了放置在支架 2 上的板 1、在所述板主表面之一上方的用于释放 CVD 气体（箭头）的喷嘴 3。板的运转方向如图所示。支
15 架水平延展到板所有侧（也就是说，平行运转方向的侧和垂直运转方向的侧）以外 d1 距离处，至少是 4cm。喷嘴水平延展到板每侧以外 d2 距离处。板每侧的箭头表明，支架迫使板附近的气体沿着横向方向水平向外流动。

图 2 给出了本申请没有涉及到的实施方案，用作对比。其中，板
20 1 沿着辊床 4，在箭头所示的分布 CVD 气体的喷嘴（未示出）下运转。可以发现，气体在紧邻板处垂流通过辊之间。

图 3 给出了本发明的连续方法，多个板 1 由带 5 输送并沿着箭头 S 方向运转通过 CVD 室 6，其中板 1 位于带 5 上。狭缝（狭缝方向是横向，所以图中是这种情况）形式的喷嘴 7 释放 CVD 气体，这些气
25 体随后通过出口 8（主吸口）和 9（次级吸口，比主吸口弱）。带由辊 10 驱动。形成通过室的循环运转，也就是说，进入室、从中通过并从中退出，然后返回室进口。加热器 11 加热带，以减少来自室并会污染带的化合物的量。转向控制系统 12 弥补了带的任何横向运动。带的张力在 13 处调节。

30 图 4 给出了本发明的连续方法，每个都位于盘 14 上的多个板 1 被驱动沿着箭头 S 方向通过 CVD 室（图中没有示出）。盘本身由辊 15 驱动。盘延展到板横向边以外 d3 距离处，延展到板纵向边以外 d1 距

离处， $d1$ 和 $d3$ 都至少等于 4cm。

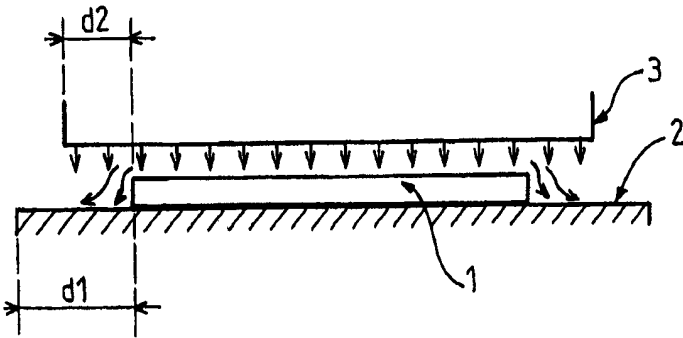


图 1

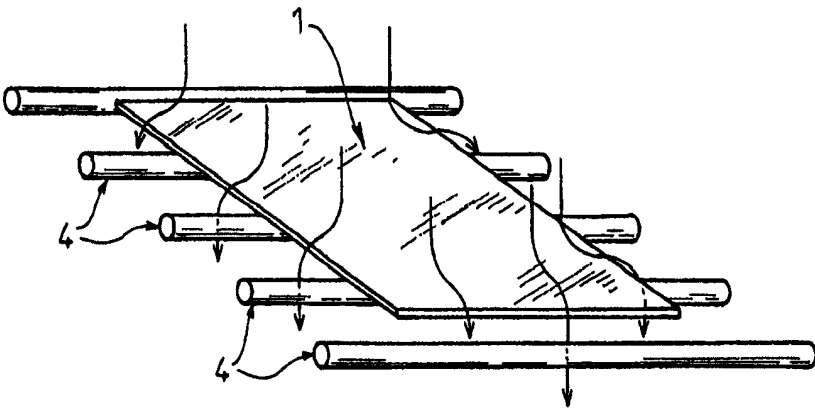


图 2

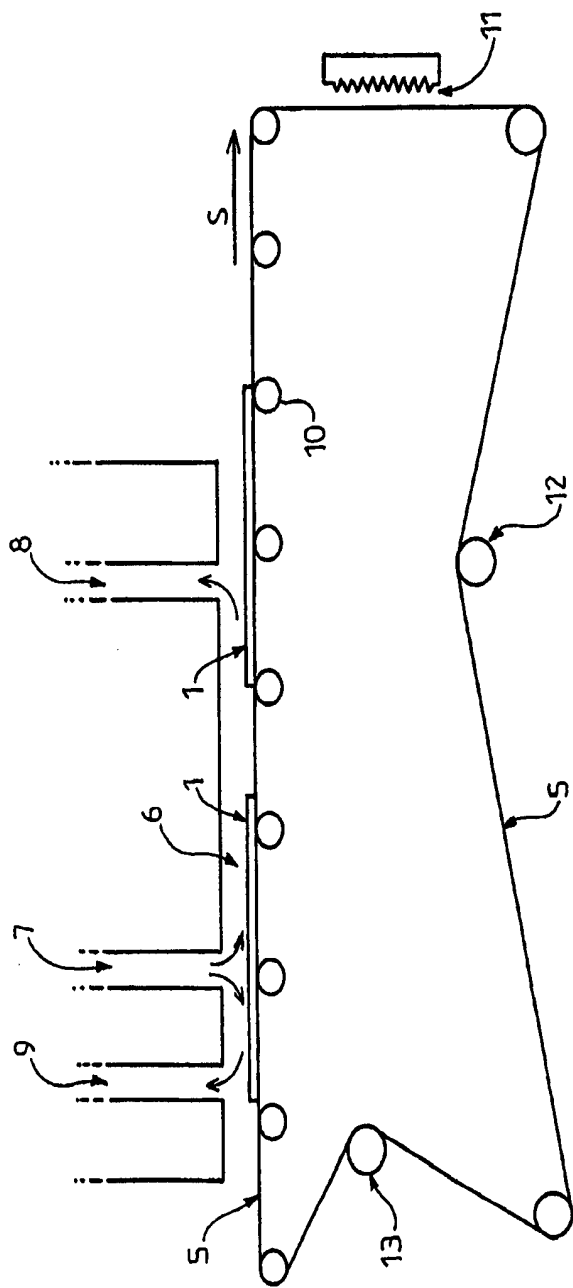


图 3

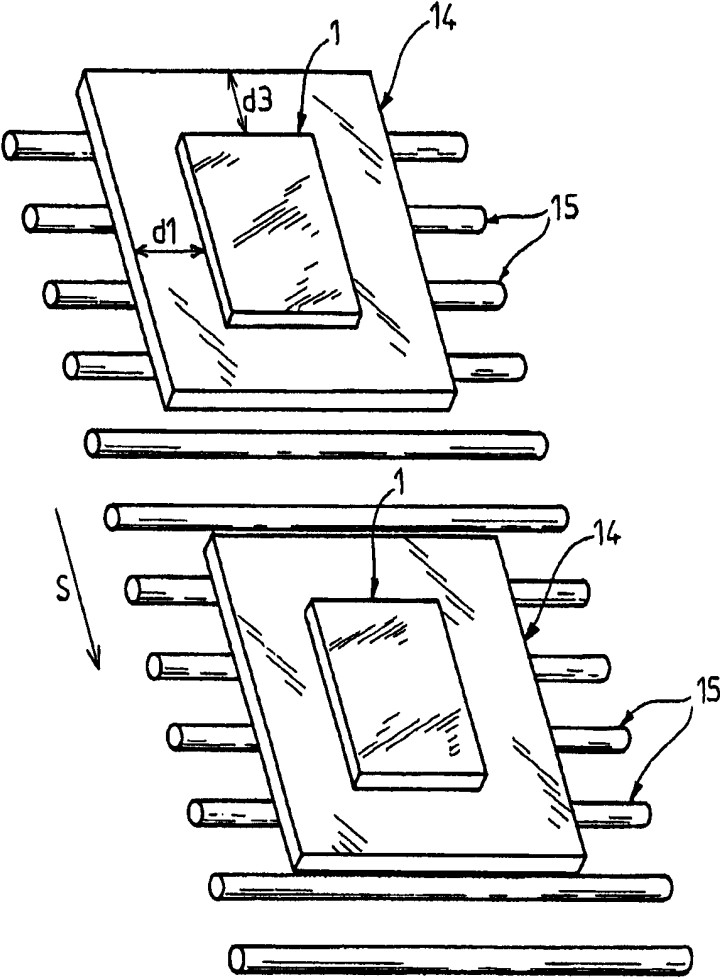


图 4