

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C03C 17/22 (2006.01)

C03C 17/245 (2006.01)

C23C 14/34 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480024717.4

[43] 公开日 2006 年 10 月 11 日

[11] 公开号 CN 1845882A

[22] 申请日 2004.6.28

[21] 申请号 200480024717.4

[30] 优先权

[32] 2003.6.27 [33] FR [31] 03/07847

[86] 国际申请 PCT/FR2004/001652 2004.6.28

[87] 国际公布 WO2005/000759 法 2005.1.6

[85] 进入国家阶段日期 2006.2.27

[71] 申请人 法国圣戈班玻璃厂

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 C·博贝 K·菲舍尔 M·勒尔根

J·-C·吉龙 N·纳多

E·马特曼 J·-P·鲁索

A·霍夫里希特 M·扬森

[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

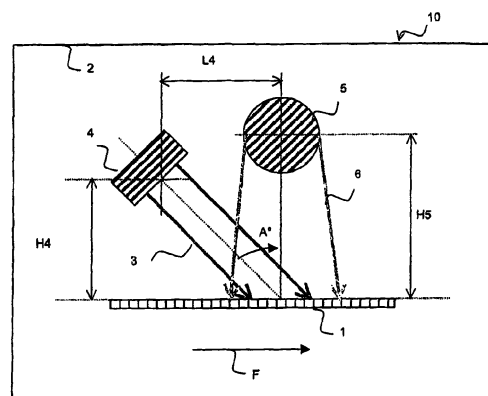
权利要求书 3 页 说明书 11 页 附图 2 页

## [54] 发明名称

涂有电介质层的基材、其制造方法和装置

## [57] 摘要

本发明施加一种基材(1)，特别是玻璃的该基材，通过阴极雾化，特别是磁场辅助和优选在氧和/或氮存在下的活性的阴极雾化，在曝露在至少一种来源于离子源(4)的离子束的条件下，在其上面涂有至少一层电介质薄层，其特征在于，曝露在离子束下的所述电介质层具有能够根据离子源参数调节的折光指数，所述离子源是一个线性源。



1.基材(1),特别是玻璃的基材,通过阴极雾化,特别是磁场辅助和优选在氧和/或氮存在下的活性的阴极雾化,在曝露在至少一种来源于离子源(4)的离子束(3)的条件下,在基材上面涂有至少一层电介质薄层,其特征在于,曝露在离子束下的所述电介质层具有能够根据离子源参数调节的折光指数,所述离子源是线性源。

2.按照权利要求1的基材(1),其特征在于,通过曝露在离子束的条件下进行的阴极雾化在基材上沉积的电介质层,其密度被保持。

3.按照权利要求1或2的基材(1),其特征在于,在离子束下曝露的电介质层具有与没有曝露在离子束下沉积的电介质层接近的折光指数。

4.按照前面各项权利要求中任何一项的基材(1),其特征在于,在离子束下曝露的电介质层的折光指数高于没有曝露在离子束下沉积的电介质层的折光指数。

5.按照权利要求1~3中任何一项的基材(1),其特征在于,在离子束下曝露的电介质层的折光指数低于没有曝露在离子束下沉积的电介质层的折光指数。

6.按照前面各项权利要求中任何一项的基材(1),其特征在于,所述层具有根据离子源的参数调节的指数梯度。

7.按照前面各项权利要求中任何一项的基材(1),其特征在于,所述电介质层是由化学计量量或非化学计量量的金属或硅的氧化物,或由金属或硅的氮化物或氮氧化物构成的。

8.按照权利要求1~7中任何一项的基材(1),其特征在于,所述电介质层是由选自下面的至少一种元素的氧化物构成的:硅、锌、钽、钛、锡、铝、锆、铌、钨、铈和钨。

9.按照权利要求8的基材(1),其特征在于,该层由氧化锌构成,其折光指数小于或等于1.95,特别是1.85~1.95。

10.按照权利要求8或9的基材(1),其特征在于,该层由氧化锌构成,其密度为大约 $5.3\text{g/cm}^3$ 。

11.按照权利要求1~7中任何一项的基材(1),其特征在于,所述电介质层由硅的氮化物或氮氧化物构成。

12.按照前面各项权利要求中任何一项的基材(1),其特征在于,

所述层的氢含量为大约 0.2~0.6% (原子)。

13.按照前面各项权利要求中任何一项的基材(1), 其特征在于, 所述层的铁含量小于或等于 3% (原子)。

14.按照前面各项权利要求中任何一项的基材(1), 其特征在于, 该基材涂布有叠层, 其中银层位于在离子束下沉积的所述电介质层的上面。

15.按照权利要求 14 的基材(1), 其特征在于, 在该银层的上面有另一层电介质层。

16.按照权利要求 14 或 15 的基材(1), 其特征在于, 该叠层包括至少两层银层。

17.按照权利要求 14~16 中任何一项的基材(1), 其特征在于, 其表面电阻  $R_{\square}$  小于  $6\Omega/\square$ , 甚至小于  $2.1\Omega/\square$ , 特别为大约  $1.9\Omega/\square$ 。

18.窗玻璃, 特别是双层玻璃或夹层玻璃, 它们都包括至少一按照前面各项权利要求中任何一项的基材(1)。

19.在基材(1)上进行沉积的方法, 其中在雾化室(2)中通过阴极雾化, 特别是磁场辅助和优选在氧和/或氮存在下的活性的阴极雾化, 在曝露在至少一种来源于离子源(4)的离子束(3)的条件下, 在该基材上沉积至少一层电介质薄层, 其特征在于, 在雾化室中形成来源于线性离子源的离子束, 其特征还在于, 在曝露在离子束的条件下曝露的所述电介质层的折光指数可根据离子源的参数进行调节。

20.按照权利要求 19 的方法, 其特征在于, 建立氧离子束。

21.按照权利要求 19 或 20 的方法, 其特征在于, 建立能量为 200~2000eV, 甚至于 500~5000eV 的离子束。

22.按照权利要求 19~21 中任何一项的方法, 其特征在于, 通过曝露在离子束下的阴极雾化沉积在基材上的电介质层的密度得以保持。

23.按照权利要求 19~22 中任何一项的方法, 其特征在于, 曝露在离子束下的电介质层, 其折光指数相对于没有曝露在离子束下沉积的此层的折光指数减小。

24.按照权利要求 19~22 中任何一项的方法, 其特征在于, 曝露在离子束下的电介质层, 其折光指数相对于没有曝露在离子束下沉积的此层的折光指数增加。

25.按照权利要求 19~24 中任何一项的方法, 其特征在于, 曝露在

离子束下的操作与通过雾化沉积该层的操作同时进行。

26.按照权利要求 19~25 中任何一项的方法，其特征在于，曝露在离子束下的操作与通过雾化沉积该层的操作相继进行。

27.按照权利要求 19~26 中任何一项的方法，其特征在于，离子束要指向基材（1），特别是在与基材表面形成非 0 角度的方向，优选与基材表面成 10~80°角的方向。

28.按照权利要求 19~27 中任何一项的方法，其特征在于，离子束要指向阴极，特别是在与阴极表面形成非 0 角度的方向，优选与此阴极表面成 10~80°角的方向。

29.按照权利要求 19~28 中任何一项的方法，其特征在于，该电介质层是基于氧化锌的。

30.按照权利要求 19~29 中任何一项的方法，其特征在于，与通过雾化沉积该层的同时，在雾化室（2）中，从线性离子源（4）建立离子束（3），然后对在曝露在至少另一个离子束的条件下沉积的层进行补充的处理。

31.在基材（1）上，特别是玻璃基材上进行沉积，以制造按照权利要求 1~17 中任何一项的基材或实施按照权利要求 19~30 中任何一项方法的装置（10），该装置包括雾化室（2），在其中通过阴极雾化，特别是磁场辅助和优选在氧和/或氮存在下的活性的阴极雾化，在曝露在至少一种离子束（3）的条件下，在该基材上沉积至少一层电介质薄层，其特征在于，在该雾化室（2）中包括至少一个能够建立至少一个离子束的线性离子源（4）。

32.按照前面一项权利要求的装置（10），其特征在于，放置一个线性离子源，使离子束指向该基材，特别是在与该基材形成非 0 角的方向上，优选成 10~80°角的位置上。

33.按照权利要求 31 或 32 的装置（10），其特征在于，放置线性离子源，使离子束指向至少一个阴极，特别是在与此阴极形成非 0 角的方向上，优选成 10~80°角的位置上。

## 涂有电介质层的基材、其制造方法和装置

本发明涉及借助于真空沉积的技术，在透明的基材，特别是玻璃基材上沉积的基于电介质，特别是金属氧化物、氮化物或氮氧化物类型的电介质薄层涂层的领域。

本发明涉及被涂布的基材、制造方法、制造装置和该基材和/或该方法在装置窗玻璃，特别是包括至少一层按照本发明基材的双层窗玻璃或夹层窗玻璃中的应用。

实际上，为了制造所谓“功能性”窗玻璃，一般在至少一个窗玻璃所包括的基材上沉积一层薄层或薄层的叠层，以赋予该窗玻璃以光学性能，比如抗反射性能、红外线性（低发射性能）和/或导电性能。经常使用基于氧化物和/或氮化物电介质的薄层，比如在银层或掺杂的金属氧化物层的两侧，或者在具有高折光指数和低折光指数交替的叠层中作为干涉层。

一般认为通过阴极雾化所沉积的层，其耐化学品性能和机械性能要比裂解途径沉积的层更差。因此，开发了离子束辅助沉积的实验技术，在该技术中，用比如氧或氢的离子束轰击一个层，这能够增加其紧密的程度以及该层与基材载体的粘接。由于一方面离子束来源于很局限的离子源，而另一方面来自靶蒸发或雾化而产生的颗粒，由于这两者交汇而产生的问题，使此技术长时间来只能应用于尺寸很小的基材。

文献 EP601928 公开了首先在一个雾化容器中沉积一个层，然后在其沉积了以后，用来源于点离子源的“低能”离子束轰击此介电层，此离子束的能量能够限制在离子束的离子冲击下的雾化，一般为小于 500eV，在一百个 eV 左右。

此处理的目的主要是通过使该层致密化来增加该层的物理和/或化学的耐久性，能够得到该层表面的更小的粗糙度，这就有利于“铺上”沉积在其上面的后面的层。

然而此处理方法具有的缺点是只能在已完全沉积的层上操作。

此处理方法的另一个缺点是只能使如此处理的层致密化，而且此致密化会促使如此处理的层的反射指数增大。因此，如此处理的层不

能替代没有处理的层，因为它们的光学性能不同，这就意味着要完全重新定义层的体系，其中包括应有的材料。

另外，此处理没有对在大尺寸基材上的操作进行优化，比如对于制造建筑窗玻璃。

再有，此方法与阴极雾化的方法，特别是由磁场辅助的，优选在氧和/或氮存在下的反应性的阴极雾化方法是完全不相容的，特别是由于处理的压力非常不同：在此发明的时期，离子源在阴极雾化，特别是由磁场辅助的，优选在氧和/或氮存在下的反应性的阴极雾化方法所用压力的 1/10~1/100 以下操作。

更近一些时候，开发了一种与阴极雾化进行层沉积的方法更好相容的离子源，特别解决了粒子束交汇的问题，改善了一方面是阴极的尺寸和几何形状，另一方面是离子源之间的适应性。此系统被称为“线性离子源”，具体在 US 6,214,183 或 US 6,454,910 中有所叙述。

文献 WO 02/46491 叙述了此类源对于使用氧离子束，通过阴极雾化从银靶制造氧化银功能层的应用。离子束被用来使银材料致密化，并将其转变为含有氧化银的层。由于致密化，明显使得氧化银层能够吸收和/或反射紫外线。

本发明的目的是克服先有技术的缺点，提供一种能够用来涂布玻璃型透明基材的新型薄层材料、新的沉积方法和新型装置。

本发明基于这样一个事实，即能够通过曝露在离子束中，通过控制条件来沉积电介质，特别是氧化物和/或氮化物的薄层，使得最终层的材料具有调节到目标值的指数，特别是低于或高于在传统条件下沉积的材料的指数，即该层没有受到至少离子束照射的被沉积材料的指数。

在此方面，本发明的目的是按照权利要求 1 的特别是玻璃的基材。通过阴极雾化，特别是通过磁场辅助和优选在氧和/或氮存在下的活性的阴极雾化的沉积，通过曝露在至少一种来自离子源的离子束之下，使按照本发明的基材被涂布至少一层电介质薄层，曝露在离子束下沉积的电介质层所具有折光指数能够按照离子源的参数，特别是施加在其接线柱(bornes)上的电压来调节，所述离子源为线性源。

用来实施本发明的离子束是所谓“高能”离子束，其具有的能量一般在几百至几千个 eV 的数量级。

有利地控制参数，使得该层所具有的指数远低于或远高于没有暴露在离子束下时沉积的层的指数，但也可以接近没有离子束时所沉积层的指数。

在本说明的意义上，“接近”的指数偏离参考值最多大约5%。

本发明还能够对被沉积的层中建立指数的梯度。

因此在一个实施方案中，所述层具有按照离子源的参数调节的指数梯度。

有利的是，对于至少一部分能够被沉积的电介质材料，无论指数如何改变，通过暴露在离子束下由阴极雾化而沉积在基材上的电介质层的密度保持接近或相同。

在本说明的意义上，“接近”的密度值与参考值的偏差最大为大约10%。

本发明特别用来制造化学计量或非化学计量的金属氧化物或氧化硅的电介质层或者金属或硅的氮化物或氮氧化物的电介质层。

电介质层特别能够用选自下面的至少一种元素的氧化物制造：硅、锗、钽、钛、锡、铝、镓、铌、铟、铈和钨。在可以设想的混合氧化物中，可特别举出氧化铟锡(oxyde d'indium et d'étain)(ITO)。

可以由掺杂金属，即含有少量元素的金属的阴极得到该层：作为说明，通常使用含有少量其它金属，比如铝或镓的锌阴极。在本说明中，氧化锌可理解为可含有少量其它金属的氧化锌。对于提到的其它氧化物也是同样的。

比如，按照本发明沉积的氧化锌层，其折光指数可调节得小于或等于1.95，特别是大约1.35~1.95。其密度可保持在接近 $5.3\text{g/cm}^3$ ，特别是大约 $5.3 \pm 0.2\text{g/cm}^3$ 的值，这与在低压下沉积的ZnO的密度大约 $5.3\text{g/cm}^3$ 是同样的。

将其折光指数调节到小于或接近1.88的氧化锌层可以通过调节阴极雾化的条件（特别是大气中的氧含量）来得到，使其与旨在补偿离子轰击影响的化学计量的氧化物有小的偏差。

电介质层还可以是由氮化硅或氮氧化硅制造的。这样的氮化物电介质层可以通过调节阴极雾化的条件（特别是大气中的氮含量）来得到，使其与旨在补偿离子轰击影响的化学计量的氮化物有小的偏差。

一般说来,离子束具有改善电介质层机械性能的效果。

通过离子轰击,在电介质层中引入了一定量的轰击物质,其含量取决于源中混合气体的性质,还取决于源/阴极/基材的结构形状。作为说明,在氦离子束轰击下沉积的层,其氦的含量为大约 0.2~0.6% (原子),特别是大约 0.45% (原子)。

由使用软铁或各种其它金属材料,特别是顺磁材料(在工艺进行的过程中被销蚀)阴极的离子源产生离子束会致使在沉积的层中有痕量铁存在。已经证实,低于 3% (原子)或更低的铁含量是可以接受的,因为这不会干扰电介质层的特别是光学性能或电学性能的性能。有利地调节沉积参数(特别是基材的输送速度),会使得铁的含量低于 1% (原子)。

由于维持了通常的光学性能,就很容易将如此得到的电介质层放入用来制造所述功能玻璃的已知叠层中,特别是对使用银基金属的功能层。

可以设想通过放入其指数被调节到与标准值不同的电介质层来制造特别的叠层。

因此本发明的目的是一种涂有叠层的基材,其中银层被沉积在暴露在离子束下的所述电介质层的上面。随后至少可将另一层电介质层沉积在此银层的上面。

当下面的电介质层是基于氧化锌和/或氧化锡时,这种结构形状显示出是特别有利的,因为这导致银层在氧化物层上生长时很好地取向,改善其最终性能。在银层下面有氧化锌层存在特别会影响所述银层的质量是众所周知的。在按照本发明沉积的氧化锌层上面形成银层会提供特别明显的改善。

如此该叠层可具有小于  $6\Omega/\square$ ,甚至小于  $2.1\Omega/\square$ ,特别为大约  $1.9\Omega/\square$  的表面电阻  $R_{\square}$ 。

由此,这样的基材对于制造低发射性或阳光控制的窗玻璃或具有高电导的半透明元件是特别有利的,比如等离子体显示装置的电磁防护屏。

在这些基材中,可以在银层上面沉积其它的电介质层。它们可以基于如上所述的氧化物或氮化物或氮氧化物选择。其本身可以或不可以暴露在离子束下进行沉积。



叠层可以包括至少两层银层，甚至于三层或四层银层。

可按照本发明能够制造的叠层的例子包括如下顺序的各层：

...ZnO<sup>(i)</sup>/Ag/氧化物如 ZnO...

...Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ ZnO<sup>(i)</sup>/Ag/氧化物如 ZnO...

...Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ ZnO<sup>(i)</sup>/Ag/ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ （任选的氧化物）...

...Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ ZnO<sup>(i)</sup>/Ag/ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ ZnO<sup>(i)</sup>/Ag/ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ...

...Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ ZnO<sup>(i)</sup>/Ag/ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ ZnO<sup>(i)</sup>/Ag/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ （氧化物）...

在此(i)指出该层是曝露在离子束下的，而且在至少一个银层的上面和/或下面可以插入金属阻隔层。

使用的基材也可以是塑料材料，特别是透明塑料材料。

本发明的另一个目的是如上所述基材的制造方法，即沉积叠层的方法，在该方法中，在雾化容器中，在曝露在至少一种来自离子源的离子束的条件下，通过阴极雾化，特别是磁场辅助和优选在氧和/或氮存在下的活性的阴极雾化，在基材上沉积至少一层电介质层。按照本发明的方法，从线性离子源产生离子束，能够根据离子源的参数来调节曝露在离子束下的所述电介质层的折光指数。

如此就能够相对于没有离子束时沉积的此层的指数降低或增大曝露在离子束下的电介质层的折光指数。

有利的是，对于至少一部分可被沉积的电介质材料，无论指数如何变化，都通过曝露在离子束下来保持由阴极雾化而沉积在基材上的电介质层的密度。

在雾化室中曝露在离子束下的操作是与通过雾化沉积该层同时和/或相继进行的。

所谓“同时”，意味着电介质薄层的构成材料在受到离子束作用的时候，沉积还没有完全完成，即还没有达到其最终的厚度。

所谓“相继”，意味着电介质薄层的构成材料在受到离子束作用的时候，沉积已经完全完成，即在已经达到其最终厚度之后。

在与沉积的同时进行曝露的实施方案中，优选对一个或多个离子源的位置进行优化，使得与来自靶的雾化颗粒的密度的最大值与一个或多个离子束相并列（juxtapose）。

为了制造基于氧化物的电介质层，优选以在离子源中非常主要是氧气，特别是100%氧气建立氧离子束，此时在雾化阴极上的气氛优选

由 100% 的氩气组成。

在此实施方案中，在离子束下的曝露与通过雾化沉积该层同时进行。为此不需要像在先有技术中一样限制离子的能量，反之，有利的是建立能量为 200~2000eV，甚至是 500~5000eV，特别是 500~3000eV 的离子束。

可以将离子束直接引向基材和/或雾化阴极，特别是基材和/或阴极方向或与基材面和/或阴极的面分别不是 0°角，使得离子束与通过雾化从靶上释放出的中性粒子流并行。

相对于在比如阴极中心的垂直方向测量的基材法线 (normale) 方向，特别是当阴极是圆柱形时是在阴极轴线的垂直方向上，此角度可以为约 10~80°。

在粒子流指向靶子的时候，来自离子源的离子束与通过雾化而形成的靶子“轨迹”是并行的，这就是说分别来自阴极和离子源的两个束的中心在基材的面上相遇。

也可以有利地使用在轨迹之外而朝向阴极的离子束，以增加靶子的使用率（侵蚀）。此时离子束可以以相对于通过阴极中心，特别是当阴极是圆柱形时通过其轴线的基材法线成  $\pm 10\sim 80^\circ$  角指向雾化阴极。

在相继或同时的结构形状中，离子源与基材的距离是 5~25cm，优选是  $10 \pm 5\text{cm}$ 。

按照基材行进的方向，离子源可位于雾化阴极之前或之后（即在离子源与阴极或基材之间相对于通过阴极中心的基材法线的角是负的或正的）。

在本发明的一个实施方案中，在雾化容器中，在与雾化而沉积电介质层的同时由线性离子源建立离子束，然后用至少另一个离子束对沉积的层进行补充的处理。

通过详细阅读下面的非限定性实施例和附图将能更好地理解本发明，其中：

图 1 说明按照本发明的装置纵向的剖面图；

图 2 说明对于按照本发明沉积的 ZnO 层，得到的折光指数值与施加在离子源接线柱(bornes)上电压之间的关系；以及

图 3 说明对于按照本发明沉积的 TiO<sub>2</sub> 层，得到的折光指数值与施加在离子源接线柱上电压之间的关系。

### 参考例 1

在此例子中，借助于在图 1 中说明的装置 (10)，在玻璃基材 (1) 上涂布 30nm 厚的氧化锌电介质薄层。

此沉积装置包括处于真空下的雾化室 (2)，在其中在图中未显示的传送装置上，按照在图中箭头 F 所表示的方向和指向，使基材 (1) 行进。

此装置 (2) 包括磁场辅助雾化阴极 (5) 系统。此系统包括至少一个旋转的圆柱状 (但它也可以是平面状的) 阴极，它基本上在基材的整个宽度上展开，阴极的轴线基本上与基材相平行。此雾化阴极 (5) 系统定位在基材以上 265mm 的高度 H5 处。

从雾化系统的阴极释放出的物质被基本上成束 (6) 地射向基材。

此装置 (2) 还包括发射离子束 (3) 的线性离子源 (4)，该离子源基本上在基材的整个宽度上展开。此线性离子源 (4) 位于离阴极的轴线 170mm 的距离 L4 处，相对于基材的行进方向在阴极的前面，还位于基材以上 120mm 的高度 H4 处。

相对于通过阴极轴线的基材垂直线，离子束 (3) 具有角度 A 的取向。

使用已知的阴极雾化技术，在雾化容器中，在含有氩和氧的气氛中，在行进在旋转型阴极前面的基材上，在含有大约 2wt% 铝的 Zn 的基础上进行此沉积。行进的速度为至少 1m/min。

报道在下面表 1a 中的沉积条件适合于建立低于化学计量量的氧化锌层，其折光指数为 1.88 (而化学计量量的氧化锌层具有 1.93~1.95 的折光指数)。

表 1a

|      | 掺铝锌靶的沉积参数 |          |          |              | 离子辅助参数         |                      | 离子辅助角度 |
|------|-----------|----------|----------|--------------|----------------|----------------------|--------|
|      | P<br>[kW] | I<br>[A] | U<br>[V] | 气体<br>[sccm] | U<br>[V]       | 气体<br>[sccm]         | 度      |
| 无离子束 | 4.0       | 10       | 360      | 350(Ar)      | 0              | 0                    |        |
| 有离子束 | 4.0       | 10       | 360      | 350(Ar)      | 500...<br>3000 | 120(O <sub>2</sub> ) | 45     |

开始时，在无离子束的条件下进行沉积操作，然后使用来源于线

性离子源(4)的氧离子束(3),以45°的角度指向基材,改变施加在离子源接线柱上的电压[V],使之一直达到3000eV。

图2说明得到的指数n的变化。

用X射线反射分析没有离子束和在不同电压下沉积的层,以确定其密度。测量到的值报道在下面的表1b中。

表 1b

|                     | 折光指数 | 密度 (g/cm <sup>3</sup> ) |
|---------------------|------|-------------------------|
| 无线性离子束辅助            | 1.88 | 5.3                     |
| 有线性离子束辅助<br>U=900V  | 1.81 | 5.3                     |
| 有线性离子束辅助<br>U=2100V | 1.54 | 5.3                     |
| 有线性离子束辅助<br>U=3000V | 1.35 | 5.3                     |

无论在离子源接线柱上施加的电压和得到的指数如何,如此得到的层的密度仍然是恒定的。

因此降低ZnO层的折光指数而不会引起在层中出现孔隙,从而不会降低其密度。因此ZnO层的机械性能也不受处理的影响。机械性能的测试就证实了这一点。

通过SIMS测量,暴露在离子束下沉积的ZnO层,其铁含量小于1%(原子),用Rutherford后散射光谱测量得知,此层中的氢含量为0.45%(原子)。

### 实施例2

在此实施例中,在玻璃基材上制造如下的叠层:

**ZnO10nm/Ag19.5nm/ZnO10nm**

在此,如在实施例1得到氧化锌下层,暴露在离子束之下。

如实施例1进行操作制造下层,在雾化室中停留适当的时间,使氧化物层的厚度降低到10nm。

然后在含有100%氢的大气中,在银阴极前面使基材行进,然后在氢和氧的气氛中,在与实施例1相同的条件下再次在锌阴极前行进。

将此性能与在没有离子束暴露的条件下制造的氧化锌底层的参考例2进行比较。

测量在银下面的 ZnO 层的指数及其密度。其数值与实施例 1 中的相类似。

### 参考例 3

在此例子中，在玻璃基材上制造如下的叠层：

| 基材 | SnO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | ZnO | Ag | NiCr | SnO <sub>2</sub> |
|----|------------------|------------------|-----|----|------|------------------|
|    | 15               | 8                | 8   | 10 | 0.6  | 30               |

在此，在暴露在离子束下的条件下如实施例 1 得到氧化锌下层。

如在实施例 1 中进行操作制造氧化锌层，在雾化室中停留适当的时间将氧化物层的厚度减小到 8nm。

然后在含有 100% 氢的气氛下在银阴极前使该基材行进。

### 实施例 3

此实施例在与参考例 3 同样的沉积条件下实施，只是在制造基于氧化锌的层时，在雾化室中有线性离子源，用其与雾化的同时形成离子束，在离子源处的气氛由 100% 的氧组成。离子源是倾斜的，使离子束以 30° 的角度指向基材，与基材的距离为大约 14cm。

沉积条件的如此变化使得能够制造出其指数和密度基本上与在实施例 1 中得到的相同的氧化锌层。

### 参考例 4

在玻璃基材上制造如下厚度(单位是纳米)的叠层，这相当于 Saint Gobain Glass France 公司商品名为 Planistar 的叠层：

| 基材 | SnO <sub>2</sub> | ZnO | Ag  | Ti | ZnO | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | ZnO | Ag   | Ti | ZnO | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> |
|----|------------------|-----|-----|----|-----|--------------------------------|-----|------|----|-----|--------------------------------|
|    | 25               | 15  | 9.0 | 1  | 15  | 56                             | 15  | 13.5 | 1  | 15  | 21                             |

### 实施例 4

在与参考例 4 同样的条件下制造与参考例 4 具有同样厚度的叠层，只是在雾化室中使用线性离子源，并在制造直接与每一层基于银的功能层在下面相邻的基于氧化锌的层时，与雾化的同时要形成离子束。

在离子源处的气氛由 100% 的氧组成。离子源是倾斜的，与基材成 30° 的角度，与基材的距离大约 14cm。对于每一次通过，离子束的能量为大约 3000eV。在第一次通过时，雾化室的内压是 0.1 μbar，在第二次通过时，是 4.3 μbar，当第一次通过时的靶功率是 5.5kW，第二次通过时是 10kW。

沉积条件的如此改变使得制造出指数和密度基本上与在实施例 1 中得到的同样的氧化锌层。

#### 实施例 5

在此实施例中，按照本发明在玻璃基材上涂布厚度 95nm 的氧化钛层。

在与实施例 1 同样的雾化室中行进的基材上，通过阴极雾化进行此沉积，在雾化的阴极处的气氛中只含有氩。位于雾化室中的线性离子源，在与雾化的同时从由 100% 氧组成的气氛中建立离子束。离子源是倾斜的，与基材成 20° 或 45° 的角度 A。

沉积的条件报道在表 2a 中。

表 2a

| 阴极功率<br>(W) | 功率 (离<br>子束)<br>(W) | 电压 (离<br>子束)<br>(V) | 氧气流<br>(sccm)<br>离子束 | 氩气流<br>(sccm)<br>磁控管阴极 | 角度 A<br>(离子束)<br>(°) |
|-------------|---------------------|---------------------|----------------------|------------------------|----------------------|
| 2000        | 0                   | 0                   | 8                    | 20                     | 20                   |
|             | 15                  | 500                 |                      |                        |                      |
|             | 50                  | 1000                |                      |                        |                      |
|             | 220                 | 2000                |                      |                        |                      |
|             | 0                   | 0                   |                      |                        | 45                   |
|             | 10                  | 500                 |                      |                        |                      |
|             | 50                  | 1000                |                      |                        |                      |
|             | 220                 | 2000                |                      |                        |                      |

在开始时，沉积不暴露在离子束下进行操作，然后施加从线性离子源 (4) 来的氧离子束 (3)，离子源指向基材成 20° 或 45° 的角度，在离子源的接线柱上施加 500eV、1000eV 和 2000eV 的电压 [V]。

图 3 说明得到的指数的变化。

通过 X 射线反射仪对没有离子束暴露和在不同电压下沉积的层进行分析，以确定其密度。测量值报道在下面的表 2b 中。

表 2b

|                     | 折光指数 |      | 密度 ( $\text{g/cm}^3$ ) |      |
|---------------------|------|------|------------------------|------|
|                     | 20°  | 45°  | 20°                    | 45°  |
| 无线性离子束辅助            | 2.38 |      | 3.71                   |      |
| 有线性离子束辅助<br>U=500V  | 2.41 | 2.43 | 无测定值                   | 无测定值 |
| 有线性离子束辅助<br>U=1000V | 2.34 | 2.37 | 3.48                   | 3.60 |
| 有线性离子束辅助<br>U=2000V | 2.26 | 2.3  | 3.38                   | 3.50 |

在此情况下观察到，该层指数的变化与如此形成的层的密度变化相类似。

可以看出：

- 离子源倾角增大能够加大折光指数 ( $\text{TiO}_2$  层的密度稍增大)。
- 在具有低能量 (250eV) 的低电压 (500V) 下进行轰击能够增大折光指数 (稍增加密度)。
- 在高电压 (700~2000V) 下轰击能够降低折光指数。

因此，该处理不会影响  $\text{TiO}_2$  层的机械性能。机械性能测试证实了这一点。

用 Rutherford 后散射光谱测量表明， $\text{TiO}_2$  层含氢量为 0.45% (原子)。

前面举例叙述了本发明。本领域技术人员应该理解，只要不偏离由权利要求所定义的本专利的框架，可以实施本发明的各种实施方案。

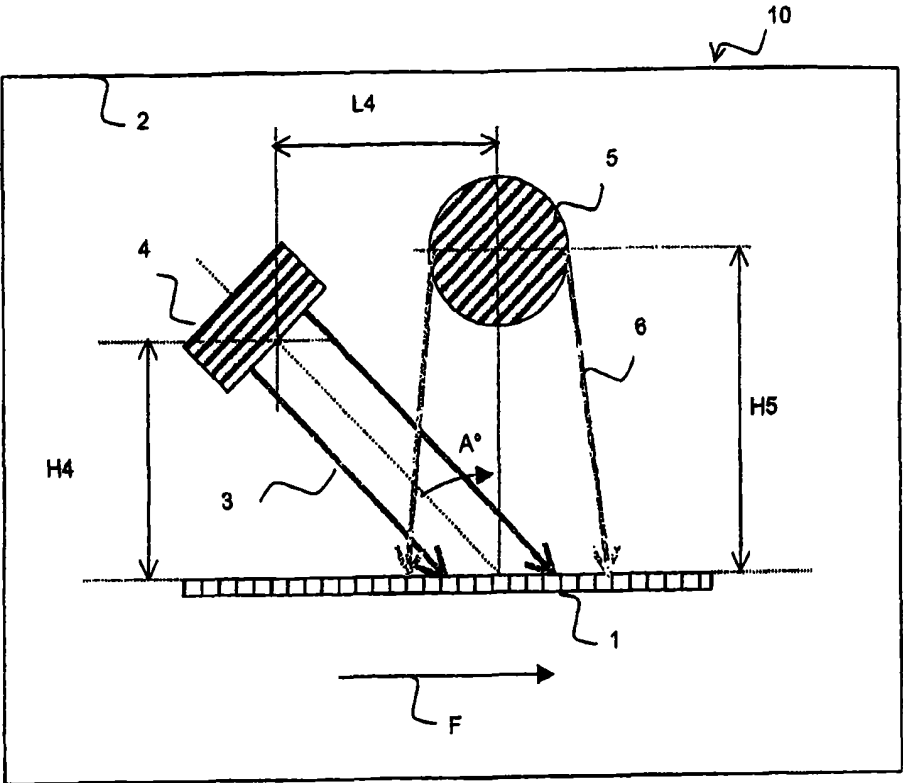


图 1

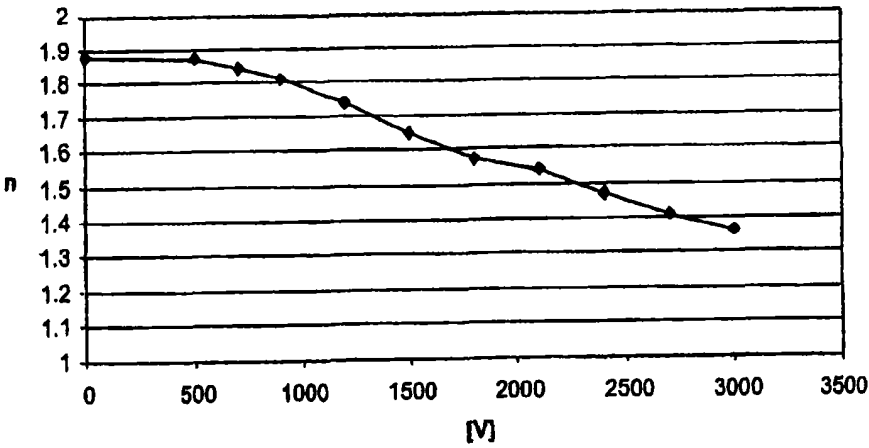


图 2



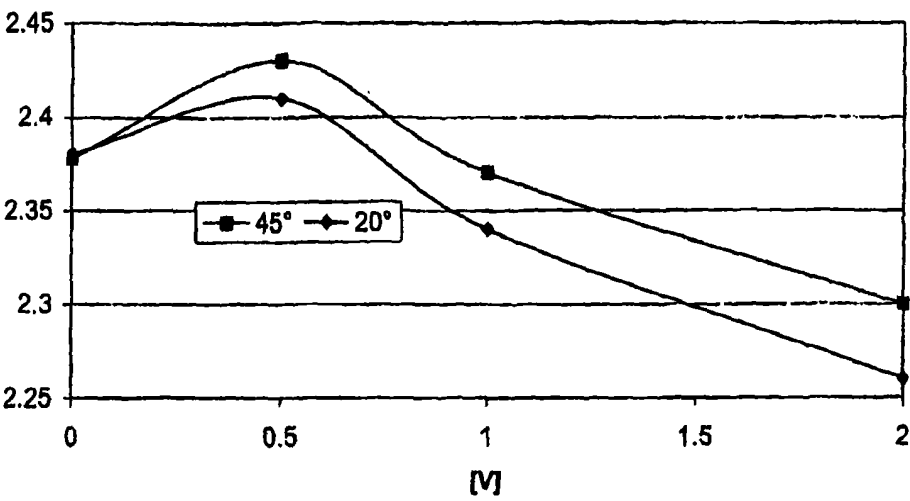


图 3