



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0027453

(51)⁷ C23C 16/40; C23C 17/245

(13) B

(21) 1-2016-01790

(22) 14/11/2014

(86) PCT/JP2014/080241 14/11/2014

(87) WO2015/076207 28/05/2015

(30) 2013-238795 19/11/2013 JP; 2014-075636 01/04/2014 JP

(45) 25/02/2021 395

(43) 25/08/2016 341A

(73) AGC Inc. (JP)

5-1, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8405, Japan

(72) IWAOKA Hiroaki (JP); SEKI Atsushi (JP); CHONAN Kousuke (JP); USUI Reo (JP); SUZUKI Toshio (JP); ABE Tomomi (JP).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) PHƯƠNG PHÁP TẠO MÀNG MỎNG TITAN OXIT VÀ MÀNG MỎNG TITAN OXIT THU ĐƯỢC

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 trên nền bằng cách sử dụng phương pháp CVD ở áp suất khí quyển, trong đó khí nguyên liệu chứa titan tetraisopropoxit (TTIP) và clorua của kim loại M dễ bay hơi ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 400°C và lượng clorua của kim loại M, được tính theo tỷ lệ nồng độ so với titan tetraisopropoxit (TTIP) (clorua của kim loại M (%mol)/TTIP (%mol)) nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,18. Màng mỏng TiO_2 được tạo ra bằng phương pháp này cũng được đề xuất.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp tạo màng mỏng, màng mỏng và tấm kính có màng mỏng. Cụ thể là, sáng chế đề cập đến phương pháp tạo màng mỏng chứa thành phần chính là có titan oxit (TiO_2) (dưới đây được gọi là "màng mỏng TiO_2 ") trên nền bằng cách sử dụng phương pháp lắng phủ hơi hóa học (CVD: Chemical Vapor Deposition) ở áp suất khí quyển, và màng mỏng TiO_2 và tấm kính có màng mỏng TiO_2 được tạo ra bằng phương pháp này.

Trong quy trình sản xuất pin mặt trời kiểu màng mỏng, màng mỏng TiO_2 cần được tạo ra bằng phương pháp theo sáng chế là thích hợp làm các màng chức năng khác nhau để tạo ra trên nền (ví dụ, nền kính) cấu thành nền trong suốt của pin mặt trời kiểu màng mỏng, đặc biệt là làm lớp chắn kiềm và làm lớp có chỉ số khúc xạ trung gian được tạo ra nằm giữa nền kính và màng thiếc oxit cấu thành màng dẫn điện trong suốt.

Hơn nữa, màng mỏng TiO_2 cần được tạo ra bằng phương pháp theo sáng chế cũng là thích hợp làm các màng chức năng khác nhau để tạo ra trên nền đối với các ứng dụng khác, đặc biệt là làm lớp cấu thành một phần của màng chống phản xạ, làm lớp bề mặt cho kính bức xạ thấp (Low-emissivity) có tác dụng cách nhiệt mỹ mãn và làm lớp tăng cường phản xạ của kính hấp thụ ánh sáng mặt trời.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Như nêu trên, màng mỏng TiO_2 có thể được tạo ra trên nền đối với các mục đích khác nhau, và phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 trên nền bằng phương pháp CVD ở áp suất khí quyển đã được đề xuất.

Trong trường hợp màng mỏng TiO_2 được tạo ra làm lớp cấu thành một phần của màng chống phản xạ, thì màng mỏng silic oxit (SiO_2) là màng có chỉ số khúc xạ thấp, có chỉ số khúc xạ thấp hơn chỉ số khúc xạ của TiO_2 và màng mỏng TiO_2 được tạo lớp xen kẽ. Ở đây, trong trường hợp màng mỏng SiO_2 và màng mỏng TiO_2 được tạo ra bằng cách sử dụng phương pháp CVD ở áp suất khí quyển,

mức độ lắng phủ các màng này phải cao là điều mong muốn, xét trên quan điểm cải thiện năng suất.

Ngoài ra, trong các ứng dụng khác nêu trên, mức độ lắng phủ trong quy trình tạo màng mỏng TiO_2 bằng phương pháp CVD ở áp suất khí quyển phải cao là điều mong muốn, xét trên quan điểm cải thiện năng suất.

Hơn thế nữa, ví dụ, Tài liệu sáng chế 1 đề cập đến phương pháp tạo màng mỏng titan oxit chứa thiếc có hoạt tính quang xúc tác, chủ yếu bằng phương pháp CVD trong bể nổi trong khi bổ sung titan clorua có hoạt tính phản ứng cao làm nguyên liệu chính và este hoặc chất tương tự làm nguồn cấp oxy.

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: JP-T-2004-507430

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Tuy nhiên, do titan clorua có hoạt tính phản ứng mạnh với nước, nên đã có vấn đề là khó xử lý nó trong môi trường không khí. Mặt khác, khi nguyên liệu không phải là titan clorua, ví dụ, titan tetraisopropoxit (TTIP) được dùng, thì hoạt tính của nó sẽ không cao so với titan clorua, dẫn đến vấn đề khó đảm bảo được mức độ lắng phủ.

Nhằm giải quyết các vấn đề nêu trên của các giải pháp kỹ thuật đã biết, mục đích của sáng chế là làm cải thiện mức độ lắng phủ trong quy trình tạo màng mỏng TiO_2 trên nền bằng cách sử dụng phương pháp CVD ở áp suất khí quyển.

Để đạt được mục đích nêu trên, các tác giả sáng chế đã tiến hành nghiên cứu sâu rộng và kết quả là đã phát hiện ra rằng mức độ lắng phủ có thể được cải thiện mà không làm xấu đi các đặc tính quang của màng mỏng TiO_2 bằng cách sử dụng một chất liệu đặc biệt, cụ thể là titan tetraisopropoxit (TTIP) làm nguyên liệu Ti để dùng trong quy trình tạo màng mỏng TiO_2 bằng phương pháp CVD ở áp suất khí quyển và bằng cách bổ sung một lượng nhỏ chất hỗ trợ là clorua kim loại dễ bay hơi dưới các điều kiện để thực hiện việc CVD ở áp suất khí quyển.

Sáng chế đã được tạo ra dựa trên các phát hiện nêu trên và đề xuất phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 trên nền bằng cách sử dụng phương pháp CVD ở áp suất khí quyển, trong đó khí nguyên liệu chứa titan tetraisopropoxit (TTIP) và clorua của kim loại M dễ bay hơi ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 400°C và

lượng clorua của kim loại M, được tính theo tỷ lệ nồng độ so với titan tetraisopropoxit (TTIP) (clorua của kim loại M (%mol)/TTIP (%mol)) nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,18.

Theo phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 của sáng chế, lượng clorua của kim loại M, được tính theo tỷ lệ nồng độ so với TTIP (clorua của kim loại M (%mol)/TTIP (%mol)) có thể nằm trong khoảng từ 0,07 đến 0,18.

Theo phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 của sáng chế, tốt hơn nếu clorua của kim loại M là thiếc clorua.

Theo phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 của sáng chế, tốt hơn nếu thiếc clorua là monobutyl thiếc trichlorua (MBTC) hoặc thiếc tetrachlorua (SnCl_4).

Theo phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 của sáng chế, sẽ tốt hơn nếu nền là nền kính và nhiệt độ của nền này trong thời gian tạo màng mỏng TiO_2 nằm trong khoảng từ 520 đến 600°C.

Theo phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 của sáng chế, màng mỏng SiO_2 có thể được tạo ra trên nền và màng mỏng TiO_2 có thể được tạo ra trên màng mỏng SiO_2 .

Hơn nữa, sáng chế đề xuất màng mỏng TiO_2 được tạo ra bằng phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 , và có lượng Cl nằm trong khoảng từ $0,5 \times 10^{18}$ (nguyên tử/cm³) đến 10×10^{18} (nguyên tử/cm³).

Trong màng mỏng TiO_2 theo sáng chế, nếu độ dày màng của màng mỏng TiO_2 được ký hiệu là L (nm), thì tỷ lệ lượng oxit của kim loại M tính theo độ dày tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,002L đến 0,035L, nó được tính theo tỷ lệ của lượng oxit của kim loại M tính theo độ dày (độ dày màng ảo tương ứng với màng mỏng chứa lượng oxit của kim loại M là 100%) với độ dày màng L của màng mỏng TiO_2 .

Màng mỏng TiO_2 theo sáng chế có mức độ phân bố độ dày màng theo hướng chiều rộng được xác định theo biểu thức dưới đây tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 4% trên 1m chiều rộng.

Mức độ phân bố độ dày màng (%) = {(((độ dày màng tối đa trong số các điểm đo)/(độ dày màng trung bình trong số các điểm đo)×100)-((độ dày màng tối thiểu trong số các điểm đo)/(độ dày màng trung bình trong số các điểm đo)×100)}/chiều rộng được đo (m).

Hơn thế nữa, trong màng mỏng TiO_2 theo sáng chế, tốt hơn nếu tỷ lệ của độ nhám bề mặt R_a (nm) với độ dày màng t (nm) (R_a/t) nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,05.

Ngoài ra, sáng chế đề xuất tấm kính có màng mỏng TiO_2 , được tạo ra bằng phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 .

Theo sáng chế, mức độ lắng phủ trong quy trình tạo màng mỏng TiO_2 trên nền bằng cách sử dụng phương pháp lắng phủ hơi hóa học CVD ở áp suất khí quyển được cải thiện. Hiệu quả này cũng được thể hiện trong quy trình tạo màng mỏng TiO_2 trực tiếp trên nền kính nhưng là nổi bật trong quy trình tạo màng mỏng TiO_2 trên màng mỏng SiO_2 của nền có màng mỏng SiO_2 nếu được tạo ra trên bề mặt của nó.

Hơn nữa, theo một phương án của sáng chế, mức độ phân bố độ dày màng của màng mỏng TiO_2 theo chiều rộng được giới hạn ở mức nhỏ hơn hoặc bằng 4% trên 1m chiều rộng.

Hơn thế nữa, trong trường hợp lượng clorua của kim loại M, được tính theo tỷ lệ nồng độ so với TTIP (clorua của kim loại M/TTIP) nằm trong khoảng từ 0,07 đến 0,18, thì tác dụng cải thiện độ nhẵn bề mặt của màng mỏng TiO_2 cũng được thể hiện.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là hình vẽ minh họa hoạt tính phản ứng của TTIP trên màng mỏng SiO_2 trong quy trình thực hiện phương pháp CVD ở áp suất khí quyển thông thường.

Fig.2 là hình vẽ minh họa hoạt tính phản ứng của TTIP trên nền kính trong quy trình thực hiện phương pháp CVD ở áp suất khí quyển thông thường.

Fig.3 là hình vẽ giải thích tác động có được từ việc bổ sung thiếu clorua (MBTC) theo một phương án của sáng chế và minh họa tác động của MBTC trên màng mỏng SiO_2 .

Fig.4 là hình vẽ giải thích tác động có được từ việc bổ sung thiếu clorua (MBTC) theo một phương án của sáng chế và minh họa hoạt tính phản ứng của TTIP trên màng mỏng SiO_2 trong trường hợp MBTC được bổ sung vào.

Fig.5 là đồ thị thể hiện mối liên quan giữa tỷ lệ nồng độ giữa MBTC và TTIP (MBTC/TTIP) và mức độ lắng phủ màng mỏng TiO_2 (nm.m/phút) và cả lượng SnO_2 được thể hiện theo độ dày màng (độ dày màng XRF- SnO_2) (nm).

Fig.6 là đồ thị thể hiện mối liên quan giữa tỷ lệ nồng độ giữa SnCl_4 và TTIP (SnCl_4 /TTIP) và mức độ lắng phủ màng mỏng TiO_2 (nm.m/phút) và cả lượng SnO_2 được thể hiện theo độ dày màng (độ dày màng XRF- SnO_2) (nm).

Fig.7 là đồ thị thể hiện mối liên quan giữa độ dày màng của màng mỏng TiO_2 (nm) và độ nhám bề mặt Ra của màng mỏng TiO_2 (nm).

Fig.8 là đồ thị thể hiện mối liên quan giữa tỷ lệ nồng độ giữa MBTC và TTIP (MBTC/TTIP) và mức độ phân bố độ dày màng (trên 1m chiều rộng) of a màng mỏng TiO_2 theo chiều rộng.

Fig.9 là đồ thị thể hiện mối liên quan giữa tỷ lệ nồng độ giữa MBTC và TTIP (MBTC/TTIP) và tỷ lệ của độ nhám bề mặt Ra (nm) với độ dày màng t (nm) (Ra/t).

Mô tả chi tiết sáng chế

Phân tiếp theo mô tả phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 , màng mỏng TiO_2 và tấm kính có màng mỏng TiO_2 theo sáng chế bằng cách minh họa các phương án cụ thể.

Nói chung, trong trường hợp màng mỏng TiO_2 được tạo ra bằng phương pháp CVD ở áp suất khí quyển, nguyên liệu Ti được cấp trên nền đã được gia nhiệt tới một nhiệt độ đã định trước và nguyên liệu Ti này được cho phản ứng với oxy (O_2) để tạo ra màng mỏng TiO_2 . Titan tetraisopropoxit (TTIP) và titan clorua (TiCl_4) nói chung thường được dùng làm nguyên liệu Ti. Do TTIP không chứa clo có hoạt tính phản ứng cao, nên việc kiểm soát phản ứng của nó là dễ dàng và việc xử lý đơn giản và thuận tiện ngay cả trong môi trường có hơi ẩm chẳng hạn. Titan clorua (TiCl_4) có hoạt tính phản ứng cao và có lợi khi muốn nâng cao mức độ lắng phủ. Tuy nhiên, TiCl_4 có nhược điểm là, trong trường hợp nó được cấp trên nền kính, Na có trong nền kính và Cl có trong TiCl_4 phản ứng với với nhau để tạo ra NaCl và do vậy xuất hiện hiện tượng mờ. Do đó, theo phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 của sáng chế, TTIP được dùng làm nguyên liệu Ti.

Theo sáng chế, cơ chế phản ứng trong quy trình thực hiện việc CVD ở áp suất khí quyển được xem là như sau.

Nguyên liệu Ti đã cấp trên nền được hấp phụ trên bề mặt nền do lực hút tĩnh điện hoặc liên kết hydro. Nguyên liệu Ti này đã được hấp phụ trên bề mặt nền phản ứng với oxy (O_2) để tạo ra TiO_2 . Khi phản ứng xảy ra trên toàn bộ bề mặt nền, màng mỏng TiO_2 được tạo ra.

Fig.1 là hình vẽ minh họa hoạt tính phản ứng của TTIP trên màng mỏng SiO_2 trong trường hợp màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên màng mỏng SiO_2 , cụ thể là hoạt tính phản ứng giữa bề mặt của màng mỏng SiO_2 và TTIP được cấp làm nguyên liệu Ti.

Như được minh họa trên Fig.1, trên bề mặt của màng mỏng SiO_2 , có một lượng lớn các nhóm -OH đã được tạo ra bởi việc, ví dụ, phản ứng với hơi ẩm trong không khí. Hoạt tính phản ứng của nhóm -OH với nhóm hữu cơ của TTIP là thấp. Tin rằng do tính axit Lewis của nhóm -OH trên bề mặt của màng mỏng SiO_2 là thấp và do đó nhóm -OH khó bị phân ly. Do đó, mức độ lắng phủ là thấp trong trường hợp tạo ra màng mỏng TiO_2 trên màng mỏng SiO_2 .

Fig.2 là hình vẽ minh họa hoạt tính phản ứng của TTIP trên nền kính trong trường hợp màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên nền kính, cụ thể là hoạt tính phản ứng giữa bề mặt của nền kính và TTIP được cấp làm nguyên liệu Ti. Một lượng lớn các nhóm -OH cũng có mặt trên bề mặt của nền kính có SiO_2 làm khung xương chính. Do đó, với lý do tương tự như đã mô tả trong trường hợp tạo ra màng mỏng TiO_2 trên màng mỏng SiO_2 , mức độ lắng phủ có khuynh hướng thấp cả trong trường hợp tạo ra màng mỏng TiO_2 trên nền kính.

Tuy nhiên, trong trường hợp kính chứa kiềm (kính chứa oxit kim loại kiềm) như kính silicat natri-canxi, như được minh họa trên Fig.2, nguyên tử H của nhóm -OH được thay thế bằng ion kim loại kiềm đã kết tủa trên bề mặt nền. So với nhóm -OH, thì hoạt tính phản ứng giữa phân tử thay thế (nhóm -ONa trong hình vẽ này) và nhóm hữu cơ của TTIP là cao. Tin rằng do tính axit Lewis của nhóm -ONa là cao hơn so với tính axit Lewis của nhóm -OH trên bề mặt nền và do đó nhóm -ONa dễ bị phân ly hơn so với nhóm -OH.

Tuy nhiên, như được minh họa trên Fig.2, do các nhóm -OH và phân tử thay thế nêu trên (các nhóm -ONa trong hình vẽ này) phân bố không đều trên bề

mặt của nền kính, cụ thể là kính chứa kiềm, nên sẽ có sự khác nhau về mức độ lắng phủ tùy thuộc vào vị trí trên bề mặt nền. Kết quả là mức độ phân bố độ dày màng xuất hiện trong màng TiO_2 được tạo ra trên bề mặt nền.

Điều bất ngờ là, cũng trong quy trình tạo màng mỏng TiO_2 trên màng mỏng SiO_2 được tạo ra trên nền kính, khi độ dày màng của màng mỏng SiO_2 nhỏ, thì có trường hợp là mức độ phân bố độ dày màng xuất hiện trong màng mỏng TiO_2 cần được tạo ra, do sự kết tủa của ion kim loại kiềm của nền kính trên bề mặt của màng mỏng SiO_2 .

Fig.3 và Fig.4 là các hình vẽ minh họa hoạt tính phản ứng của TTIP trên màng mỏng SiO_2 trong trường hợp tạo ra màng mỏng TiO_2 trên màng mỏng SiO_2 , cụ thể là hoạt tính phản ứng giữa bề mặt của màng mỏng SiO_2 và TTIP được cấp làm nguyên liệu Ti, tương tự như Fig.1. Tuy nhiên, trong Fig.3 và Fig.4, monobutyl thiếc triclôrua (MBTC) là thiếc clorua được bổ sung vào làm chất hỗ trợ.

Như được minh họa trên Fig.3 và Fig.4, MBTC phản ứng với nhóm $-\text{OH}$ có mặt trên bề mặt của màng mỏng SiO_2 để tạo ra nhóm $-\text{OSnCl}_3$. So với nhóm $-\text{OH}$, thì hoạt tính phản ứng giữa nhóm $-\text{OSnCl}_3$ và nhóm hữu cơ của TTIP là cao. Tin rằng do tính kiềm Lewis chiếm ưu thế trong phản ứng giữa nhóm $-\text{OSnCl}_3$ trên bề mặt màng mỏng SiO_2 và TTIP và do vậy sự ảnh hưởng của tính axit Lewis nêu trên trở nên tương đối nhỏ. Do đó, mức độ lắng phủ trong quy trình tạo màng mỏng TiO_2 trên màng mỏng SiO_2 trở nên cao.

Trên Fig.4, một bộ phận các nhóm $-\text{OH}$ có mặt trên bề mặt của màng mỏng SiO_2 được minh họa ở trạng thái nhóm $-\text{OSnCl}_3$ được tạo ra thông qua phản ứng với MBTC. Tuy nhiên, trên thực tế, điều được xem xét đến là hầu hết các nhóm $-\text{OH}$ có mặt trên bề mặt của màng mỏng SiO_2 đều phản ứng với MBTC để tạo ra các nhóm $-\text{OSnCl}_3$. Do đó, khác với trường hợp được minh họa trên Fig.2, các nhóm $-\text{OH}$ và các nhóm $-\text{OSnCl}_3$ được phân bố đều trên bề mặt của nền kính. Kết quả là trong màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên bề mặt nền, mức độ phân bố độ dày màng bị hạn chế.

Trong phương án nêu trên, tác động có được từ việc bổ sung monobutyl thiếc triclôrua (MBTC), cụ thể là thiếc clorua làm chất hỗ trợ được mô tả trong trường hợp tạo ra màng mỏng TiO_2 trên màng mỏng SiO_2 . Cũng trong trường hợp tạo ra màng mỏng TiO_2 trên nền kính, các nhóm $-\text{OH}$ có mặt trên bề mặt nền sẽ

phản ứng với MBTC để tạo ra các nhóm $-\text{OSnCl}_3$. Kết quả là, mức độ lắng phủ trong quy trình tạo màng mỏng TiO_2 trên nền kính trở nên cao.

Như được minh họa trên Fig.2, trong trường hợp các nhóm $-\text{OH}$ và các phân tử thay thế cùng với ion kim loại kiềm kết tủa trên bề mặt nền (các nhóm $-\text{ONa}$ trên hình vẽ này) phân bố không đều trên bề mặt của nền kính, điều được xem xét đến là hầu hết các nhóm này đều phản ứng với MBTC để tạo ra các nhóm $-\text{OSnCl}_3$. Do đó, khác với trường hợp được minh họa trên Fig.2, các nhóm $-\text{OH}$ và các nhóm $-\text{OSnCl}_3$ được phân bố đều trên bề mặt của nền kính. Nhờ đó, trong màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên bề mặt nền, mức độ phân bố độ dày màng bị hạn chế.

Tuy nhiên, khi lượng bổ sung monobutyl thiếc trichlorua (MBTC), cụ thể là thiếc clorua làm chất hỗ trợ là quá lớn, thì mức độ lắng phủ cũng giảm theo. Tin rằng nguyên nhân của việc này là do thiếc trộn lẫn vào màng mỏng TiO_2 dưới dạng một tạp chất ức chế mức độ kết tinh và sự phát triển màng mỏng. Điều được phỏng đoán là khi lượng bổ sung vào được tăng thêm, thì phản ứng trong pha hơi của H_2O sinh ra bởi quá trình phân hủy MBTC với TTIP xảy ra mạnh mẽ và TTIP là nguyên liệu chính bị tiêu thụ trước khi tạo ra màng và do vậy mức độ lắng phủ giảm.

Hơn nữa, mặc dù ở trên là trường hợp bổ sung MBTC làm chất hỗ trợ đã được đề xuất nhưng điều được xem xét đến là một hiệu quả tương tự cũng được thể hiện trong trường hợp bổ sung một thiếc clorua khác như SnCl_4 , DBTC (đibutyl thiếc clorua), hoặc TBTC (tributyl thiếc clorua), với lý do tương tự như trong trường hợp bổ sung MBTC. Trong trường hợp bổ sung SnCl_4 , điều đã được xác nhận bằng các ví dụ nêu ở dưới là mức độ lắng phủ trở nên cao.

Hơn thế nữa, cũng trong trường hợp bổ sung clorua của kim loại M không phải là thiếc, điều được xem xét đến là một hiệu quả tương tự cũng được thể hiện. Tuy nhiên, clorua của kim loại M này được đòi hỏi phải dễ bay hơi dưới các điều kiện để thực hiện phương pháp CVD ở áp suất khí quyển. Nói cách khác, nó không thể được cấp trên nền làm khóa xử lý.

Do đó, clorua của kim loại M được đòi hỏi phải dễ bay hơi ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 400°C . Các ví dụ cụ thể về clorua của kim loại M thỏa

mãn yêu cầu này mà có thể được kể đến là clorua của nhôm (Al) như AlCl_3 và clorua của tantan (Ta) như TaCl_5 .

Tuy nhiên, việc bổ sung thiếc clorua là được ưu tiên vì lý do, ví dụ, khả năng dễ kiểm và không đắt tiền của nguyên liệu này. Nằm trong số các thiếc clorua, MBTC và SnCl_4 là được ưu tiên vì lý do dễ kiểm soát hoạt tính phản ứng trong quy trình bốc hơi và tương tự, và MBTC là được ưu tiên đặc biệt.

Theo một phương án của sáng chế, clorua của kim loại M để bay hơi trong khoảng nhiệt độ từ 100 tới 400°C được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng 0,01 đến 0,18, tính theo tỷ lệ nồng độ so với TTIP (clorua của kim loại M (%mol)/TTIP (%mol)) (dưới đây gọi một cách đơn giản là "tỷ lệ nồng độ với TTIP").

Khi tỷ lệ nồng độ với TTIP nhỏ hơn 0,01, hiệu quả cải thiện mức độ lắng phủ không được thể hiện. Mặt khác, khi tỷ lệ nồng độ với TTIP vượt quá mức 0,18, thì mức độ lắng phủ cũng giảm theo và ngoài ra độ không đều của độ dày màng tăng, dẫn đến xuất hiện mức độ phân bố độ dày màng. Mức độ phân bố độ dày màng theo sáng chế có thể tính được theo biểu thức ở dưới sau khi độ dày của màng mỏng được đo tại 5 điểm hoặc hơn (9 điểm trong các ví dụ được nêu ở dưới) dọc theo chiều ngang của màng mỏng. Khoảng cách giữa các điểm đo liên kế (khoảng cách đo) là đều nhau và bằng hoặc dưới 400mm. Hơn nữa, khoảng cách giữa điểm đo nằm ngoài cùng theo chiều rộng của màng mỏng và mép của màng mỏng theo chiều rộng được thiết lập là nhỏ hơn hoặc bằng 1/2 khoảng cách đo.

$$\text{Mức độ phân bố độ dày màng (\%)} = \{((\text{độ dày màng tối đa trong số các điểm đo})/(\text{độ dày màng trung bình trong số các điểm đo}) \times 100) - ((\text{độ dày màng tối thiểu trong số các điểm đo})/(\text{độ dày màng trung bình trong số các điểm đo}) \times 100)\} / \text{chiều rộng được đo (m)}$$

Trong trường hợp lượng bổ sung của clorua của kim loại M được tăng lên nằm trong khoảng nêu trên đối với tỷ lệ nồng độ với TTIP, thì độ nhẵn bề mặt của màng mỏng TiO_2 được tạo ra được cải thiện.

Độ nhẵn bề mặt của màng mỏng TiO_2 được tạo ra có liên quan tới mức độ kết tinh của màng mỏng TiO_2 , và mức độ kết tinh của màng mỏng TiO_2 càng cao, thì độ nhẵn bề mặt của màng mỏng TiO_2 càng xấu đi. Trên Fig.7 được mô tả ở dưới, điều được xem xét đến là lý do độ nhẵn bề mặt xấu đi khi độ dày màng của

màng mỏng TiO_2 tăng đó là mức độ kết tinh của màng mỏng TiO_2 trở nên cao. Trên Fig. 7 được đề cập ở dưới, trong trường hợp lượng bổ sung của MBTC cụ thể là clorua của kim loại M tăng, thì chắc chắn là độ nhẵn bề mặt của màng mỏng TiO_2 được cải thiện. Tin rằng do mức độ kết tinh của màng mỏng TiO_2 là thấp trong trường hợp lượng bổ sung của MBTC, cụ thể là clorua của kim loại M tăng và nhờ đó độ nhẵn bề mặt của màng mỏng TiO_2 được cải thiện.

Để cải thiện mức độ lắng phủ và cải thiện độ nhẵn bề mặt của màng mỏng TiO_2 được tạo ra, thì clorua của kim loại M được bổ sung vào với lượng sao cho tỷ lệ nồng độ với TTIP lớn hơn hoặc bằng 0,07. Tức là, clorua của kim loại M được bổ sung vào với lượng sao cho tỷ lệ nồng độ với TTIP là nằm trong khoảng từ 0,07 đến 0,18. Ở đây, khi tỷ lệ nồng độ với TTIP nhỏ hơn 0,07, thì mức độ kết tinh của màng mỏng TiO_2 dễ trở nên cao và do đó có liên quan là độ nhám bề mặt (R_a) của màng mỏng TiO_2 tăng. Hơn nữa, khi tỷ lệ nồng độ với TTIP vượt quá mức 0,18, thì sự kết tụ của các hạt thiếc dễ bị xảy ra và độ nhám bề mặt (R_a) của màng mỏng TiO_2 tăng. Tỷ lệ nồng độ với TTIP tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,075 đến 0,15 và còn tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,075 đến 0,1.

Hơn thế nữa, theo một phương án của sáng chế, nhiệt độ nền vào lúc tạo ra màng mỏng TiO_2 , tốt hơn là nằm trong khoảng từ 400 đến 650°C xét trên quan điểm cải thiện mức độ lắng phủ, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 450°C đến 600°C, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 520°C đến 600°C, và đặc biệt tốt là nằm trong khoảng từ 530°C đến 580°C xét trên quan điểm khả năng tương tích với quy trình liên tục để tạo ra tấm kính.

Dưới đây, phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 theo sáng chế được mô tả.

Để

Để có màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên nó bằng phương pháp theo sáng chế là không bị giới hạn đặc biệt và có thể là nền làm bằng gốm hoặc nền làm bằng chất dẻo. Tuy nhiên, nền làm bằng kính là được ưu tiên do nó có độ trong suốt mỹ mãn, độ bền cao và độ bền nhiệt tốt.

Trong số các loại kính, thì có thể kể đến kính silicat natri-canxi, kính nhôm-silicat, kính borat, kính lithi nhôm-silicat, kính thạch anh, kính borosilicat, kính không kiềm, và tương tự. Kính này tốt hơn là không màu và trong suốt.

Trong trường hợp nền kính, độ dày tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,2 đến 6,0mm. Khi độ dày của nền kính nằm trong khoảng này, thì sẽ có độ bền cao. Khi độ trong suốt của nền được biểu thị bởi độ truyền qua, thì tốt hơn là nền có độ truyền qua lớn hơn hoặc bằng 80%. Điều được mong muốn là nền kính có các tính chất cách điện thỏa đáng và có độ bền hóa học và vật lý cao.

Màng mỏng SiO_2

Như nêu trên, theo phương pháp của sáng chế, hiệu quả cải thiện mức độ lắng phủ được ưu tiên thể hiện trong trường hợp tạo ra màng mỏng TiO_2 trên màng mỏng SiO_2 được tạo ra trên nền. Ở đây, độ dày màng của màng mỏng SiO_2 được tạo ra trên nền là không bị giới hạn đặc biệt và có thể được chọn một cách thích hợp tùy thuộc vào mục đích để tạo ra màng mỏng SiO_2 .

Trong trường hợp màng mỏng SiO_2 được tạo ra làm lớp chắn kiềm hoặc lớp có chỉ số khúc xạ trung gian, thì độ dày màng của nó tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20 đến 100nm.

Trong trường hợp màng mỏng SiO_2 được tạo ra làm lớp cấu thành một phần của màng chống phản xạ, thì lớp bề mặt cho kính bức xạ thấp (Low-emissivity) có tác dụng cách nhiệt mỹ mãn, hoặc lớp tăng cường phản xạ của kính hấp thụ ánh sáng mặt trời, thì các độ dày màng sau là được ưu tiên trong mỗi trường hợp.

Lớp cấu thành một phần của màng chống phản xạ gồm ba lớp: từ 80 tới 120nm.

Lớp cấu thành một phần của màng chống phản xạ gồm bốn lớp: từ 70 tới 110nm.

Lớp bề mặt cho kính bức xạ thấp: từ 20 tới 220nm.

Lớp tăng cường phản xạ của kính hấp thụ ánh sáng mặt trời: từ 30 tới 120nm.

Màng mỏng TiO_2

Độ dày màng của màng mỏng TiO_2 cần được tạo ra bằng phương pháp theo sáng chế cũng không bị giới hạn đặc biệt và có thể được chọn một cách thích hợp tùy thuộc vào mục đích để tạo ra màng mỏng TiO_2 .

Trong trường hợp màng mỏng TiO_2 được tạo ra làm lớp cấu thành một phần của màng chống phản xạ, lớp bề mặt cho kính bức xạ thấp (Low-emissivity) có tác dụng cách nhiệt mỹ mãn, hoặc lớp tăng cường phản xạ của kính hấp thụ ánh sáng mặt trời, thì các độ dày màng sau là được ưu tiên trong mỗi trường hợp.

Lớp cấu thành một phần của màng chống phản xạ gồm ba lớp: từ 80 tới 120nm.

Lớp cấu thành một phần của màng chống phản xạ gồm bốn lớp: từ 70 tới 110nm.

Lớp bề mặt cho kính bức xạ thấp: từ 20 tới 220nm.

Lớp tăng cường phản xạ của kính hấp thụ ánh sáng mặt trời: từ 30 tới 120nm.

Do clorua của kim loại M được bổ sung vào khí nguyên liệu trong quy trình tạo màng mỏng TiO_2 , nên màng mỏng TiO_2 cần được tạo ra bằng phương pháp theo sáng chế có chứa clo (Cl). Trong màng mỏng TiO_2 cần được tạo ra bằng phương pháp theo sáng chế, hàm lượng clo (Cl) tốt hơn là nằm trong khoảng từ $0,5 \times 10^{18}$ (nguyên tử/ cm^3) đến 10×10^{18} (nguyên tử/ cm^3), tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2×10^{18} (nguyên tử/ cm^3) đến 7×10^{18} (nguyên tử/ cm^3), và còn tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3×10^{18} (nguyên tử/ cm^3) đến 5×10^{18} (nguyên tử/ cm^3).

Các chế độ để đo hàm lượng clo (Cl) là như sau.

Thiết bị đo: ADEPT 1010 được sản xuất bởi hãng Ulvac-Phi, Inc., ion cơ bản: Cs^+ , Điện áp gia tốc: 3 (kV), Chùm tia: 150 (nA), Kích thước quét dòng: 400×400 (μm^2), Góc mẫu: 60°

Hơn nữa, do clorua của kim loại M được bổ sung vào khí nguyên liệu trong quy trình tạo màng mỏng TiO_2 , nên màng mỏng TiO_2 cần được tạo ra bằng phương pháp theo sáng chế có chứa oxit của kim loại M (SnO_2 trong trường hợp thiếu clorua được bổ sung vào).

Trong màng mỏng TiO_2 cần được tạo ra bằng phương pháp theo sáng chế, nếu độ dày màng của màng mỏng TiO_2 được ký hiệu là L (nm), thì tỷ lệ lượng oxit của kim loại (M) tính theo độ dày (tỷ lệ lượng SnO_2 được thể hiện theo độ dày màng trong trường hợp thiếu clorua được bổ sung vào khí nguyên liệu) tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,002L đến 0,035L, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,009L đến 0,03L, và còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,012L đến 0,02L.

Theo sáng chế, hàm lượng được thể hiện theo độ dày màng này thể hiện độ dày màng ảo (nm) khi độ dày màng của một màng mỏng được ký hiệu là L và thành phần có trong màng mỏng này được thay thế bằng màng mỏng gồm 100% thành phần này. Ví dụ, trong trường hợp màng mỏng này được tạo ra bằng hỗn hợp oxit của TiO_2 và thiếc oxit (SnO_2), thì nó là độ dày màng ảo khi thiếc oxit có trong nó được thay thế bằng màng mỏng gồm 100% thiếc oxit. Hơn nữa, tỷ lệ hàm lượng theo độ dày màng có thể được biểu thị bởi tỷ số giữa hàm lượng theo độ dày màng nêu trên (nm) và độ dày màng L (nm) của toàn bộ màng mỏng (tỷ lệ lượng SnO_2 được thể hiện theo độ dày màng = lượng SnO_2 được thể hiện theo độ dày màng(nm)/độ dày màng (nm) của toàn bộ màng mỏng $\times L$).

Hơn nữa, như nêu trên, trong màng mỏng TiO_2 cần được tạo ra bằng phương pháp theo sáng chế, mức độ phân bố độ dày màng bị hạn chế. Trong màng mỏng TiO_2 được tạo ra theo sáng chế, tốt hơn là nó nhỏ hơn hoặc bằng 4% (trong khoảng $\pm 2\%$), tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 2% (trong khoảng $\pm 1\%$) và còn tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 1% (trong khoảng $\pm 0,5\%$), trên 1m chiều rộng.

Hơn thế nữa, như nêu trên, trong màng mỏng TiO_2 cần được tạo ra bằng phương pháp theo sáng chế, độ nhẵn bề mặt của màng mỏng TiO_2 đã tạo ra được cải thiện bằng cách tăng thêm lượng bổ sung của clorua của kim loại M nằm trong tỷ lệ nồng độ nêu trên so với TTIP. Trong màng mỏng TiO_2 được tạo ra theo sáng chế, nếu độ dày màng của màng mỏng TiO_2 được ký hiệu là t (nm), thì tốt hơn nếu tỷ lệ của độ nhám bề mặt R_a (nm) với độ dày màng t (nm) (R_a/t) nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,05, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,03 và còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,015 đến 0,025.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được mô tả một cách chi tiết có dựa vào các ví dụ. Tuy nhiên, sáng chế không chỉ giới hạn ở các ví dụ này.

Ví dụ 1

Trong ví dụ này, màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên màng mỏng SiO_2 bằng cách sử dụng phương pháp CVD ở áp suất khí quyển.

Màng mỏng SiO_2 được tạo ra trên nền kính (nền kính silicat natri-canxi) và độ dày màng của nó là 30nm.

MBTC làm chất hỗ trợ được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 0,122 tính theo tỷ lệ nồng độ so với TTIP (MBTC (%mol)/TTIP (%mol)).

Nhiệt độ của nền trong quy trình tạo màng mỏng TiO_2 là 550°C .

Fig.5 thể hiện mối liên quan giữa tỷ lệ nồng độ giữa MBTC và TTIP (MBTC/TTIP) và mức độ lắng phủ màng mỏng TiO_2 (nm.m/phút) và cả lượng SnO_2 được thể hiện theo độ dày màng (độ dày màng XRF- SnO_2) (nm).

Các phương pháp đo mức độ lắng phủ màng mỏng TiO_2 và lượng SnO_2 được thể hiện theo độ dày màng là như sau.

Mức độ lắng phủ màng mỏng TiO_2 : Số nền Ti trên máy phân tích quang phổ huỳnh quang tia X (XRF) được quy đổi thành độ dày màng.

Lượng SnO_2 được thể hiện theo độ dày màng: Số nền Sn trên máy phân tích quang phổ huỳnh quang tia X (XRF) được quy đổi thành độ dày màng.

Độ dày màng được tính bằng cách đo số nền (mật độ) của mỗi nguyên tố trong màng mỏng và nền nhờ sử dụng máy phân tích quang phổ huỳnh quang tia X (XRF, RIX 3000 được sản xuất bởi hãng Rigaku Corporation) và sử dụng số nền này trong các biểu thức sau.

Độ dày màng của màng mỏng $\text{TiO}_2 = 4,7071 \times (\text{Mật độ của Ti trong màng mỏng} - \text{Mật độ của Ti trong nền}) + 0,1204$

Độ dày màng của màng mỏng $\text{SnO}_2 = 4,957 \times (\text{Mật độ của Sn trong màng mỏng} - \text{Mật độ của Sn trong nền}) + 0,1703$

Các hệ số trong các biểu thức trên là các trị số tính được trên cơ sở các mẫu tiêu chuẩn.

Như thấy rõ từ Fig.5, khi tỷ lệ nồng độ giữa MBTC và TTIP tăng, thì mức độ lắng phủ màng mỏng TiO_2 và lượng SnO_2 được thể hiện theo độ dày màng cũng tăng. Mức độ lắng phủ màng mỏng TiO_2 đạt trị số tối đa ở tỷ lệ nồng độ giữa MBTC và TTIP khoảng 0,06.

Ví dụ 2

Ví dụ này được tiến hành theo cách giống như ở Ví dụ 1 chỉ khác là SnCl_4 được dùng làm chất hỗ trợ và SnCl_4 được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 0,10 tính theo tỷ lệ nồng độ so với TTIP (SnCl_4 (%mol)/TTIP (%mol)).

Fig.6 thể hiện mối liên quan giữa tỷ lệ nồng độ giữa SnCl_4 và TTIP ($\text{SnCl}_4/\text{TTIP}$) và mức độ lắng phủ màng mỏng TiO_2 (nm.m/phút) và cả lượng SnO_2 được thể hiện theo độ dày màng (độ dày màng XRF- SnO_2) (nm).

Như thấy rõ từ Fig.6, khi tỷ lệ nồng độ giữa SnCl_4 và TTIP tăng, thì mức độ lắng phủ màng mỏng TiO_2 và lượng SnO_2 được thể hiện theo độ dày màng cũng tăng. Mức độ lắng phủ màng mỏng TiO_2 đạt trị số tối đa ở tỷ lệ nồng độ giữa SnCl_4 và TTIP khoảng 0,02.

Ví dụ 3

Ví dụ này được tiến hành theo cách giống như ở Ví dụ 1 chỉ khác là MBTC được dùng làm chất bổ trợ và MBTC được bổ sung vào với lượng 0,05 tính theo tỷ lệ nồng độ so với TTIP ($\text{MBTC} (\% \text{mol})/\text{TTIP} (\% \text{mol})$). Các màng mỏng TiO_2 có độ dày màng khác nhau nằm trong khoảng từ 20 đến 120nm được tạo ra và độ nhám bề mặt R_a (nm) của các màng mỏng TiO_2 được đo nhờ sử dụng kính hiển vi nguyên tử (AFM, SPI-3800N/SPA400 được sản xuất bởi hãng SII Nanotechnology Inc.) với vùng quét $2,0\mu\text{m}$ và điện áp kích thích 0,5V.

Hơn nữa, các màng mỏng TiO_2 có độ dày màng khác nhau nằm trong khoảng từ 20 đến 70nm được tạo ra mà bổ sung MBTC làm chất bổ trợ, và độ nhám bề mặt R_a (nm) của các màng mỏng TiO_2 được đo.

Hơn thế nữa, khi MBTC được bổ sung vào với lượng 0,075 hoặc 0,10 tính theo tỷ lệ nồng độ so với TTIP ($\text{MBTC} (\% \text{mol})/\text{TTIP} (\% \text{mol})$), thì màng mỏng TiO_2 có độ dày màng là 140nm hoặc 120nm được tạo ra và độ nhám bề mặt R_a của các màng mỏng TiO_2 được đo.

Fig.7 thể hiện mối liên quan giữa độ dày màng (nm) của màng mỏng TiO_2 và độ nhám bề mặt R_a (nm) của màng mỏng TiO_2 .

Như thấy rõ từ Fig. 7, trong trường hợp MBTC được bổ sung làm chất bổ trợ (được ký hiệu ●) hoặc trong trường hợp MBTC không được bổ sung (được ký hiệu ○), khi độ dày màng của màng mỏng TiO_2 tăng, thì độ nhám bề mặt R_a của màng mỏng TiO_2 cũng tăng. Hơn nữa, khi được so sánh với trường hợp MBTC không được bổ sung làm chất bổ trợ, độ nhám bề mặt R_a của màng mỏng TiO_2 sẽ tăng trong trường hợp MBTC được bổ sung vào. Tuy nhiên, trong trường hợp tỷ lệ nồng độ giữa MBTC và TTIP tăng (được ký hiệu ▲), đặc biệt là trong trường hợp

tỷ lệ nồng độ giữa MBTC và TTIP tăng lên 0,075 hoặc 0,10, thì độ nhám bề mặt Ra của màng mỏng TiO_2 giảm.

Ví dụ 4

Ví dụ này được tiến hành theo cách giống như ở Ví dụ 1 chỉ khác là MBTC được dùng làm chất hỗ trợ và MBTC được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 0,104 tính theo tỷ lệ nồng độ so với TTIP (MBTC (%mol)/TTIP (%mol)).

Fig.8 thể hiện mối liên quan giữa tỷ lệ nồng độ giữa MBTC và TTIP (MBTC/TTIP) và mức độ phân bố độ dày màng của màng mỏng TiO_2 . Mức độ phân bố độ dày màng của màng mỏng TiO_2 là một giá trị số trên 1m chiều rộng của màng mỏng TiO_2 , và mức độ phân bố độ dày màng của màng mỏng TiO_2 được tính bằng cách đo độ dày màng theo chiều rộng của nền bằng máy phân tích quang phổ huỳnh quang tia X (XRF).

Như thấy rõ từ Fig. 8, khi tỷ lệ nồng độ giữa MBTC và TTIP tăng, thì mức độ phân bố độ dày màng của màng mỏng TiO_2 giảm. Mức độ phân bố độ dày màng của màng mỏng TiO_2 đạt trị số tối thiểu ở tỷ lệ nồng độ giữa MBTC và TTIP khoảng 0,06.

Ví dụ 5

Ví dụ này được tiến hành theo cách giống như ở Ví dụ 1 chỉ khác là MBTC được dùng làm chất hỗ trợ và MBTC được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 0,20 tính theo tỷ lệ nồng độ so với TTIP (MBTC (%mol)/TTIP (%mol)).

Fig.9 thể hiện mối liên quan giữa tỷ lệ nồng độ giữa MBTC và TTIP (MBTC/TTIP) và tỷ lệ của độ nhám bề mặt Ra (nm) với độ dày màng t (nm) của màng mỏng TiO_2 (Ra/t). Như thấy rõ từ Fig.9, bằng cách kiểm soát tỷ lệ nồng độ giữa MBTC và TTIP lớn hơn hoặc bằng 0,07, thì tỷ lệ của độ nhám bề mặt Ra và độ dày màng t của màng mỏng TiO_2 (Ra/t) sẽ giảm. Hơn nữa, khi nó được kiểm soát tới mức 0,2, thì Ra/t lại tăng.

Mặc dù sáng chế đã được mô tả một cách chi tiết và viện dẫn tới các phương án cụ thể của nó, song điều hiển nhiên đối với người có hiểu biết trung

bình trong lĩnh vực kỹ thuật này là các thay đổi và các cải biến khác nhau có thể được đưa ra mà không vượt quá nội dung và phạm vi của sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 trên nền bằng cách sử dụng phương pháp lắng phủ hơi hóa học CVD (Chemical Vapor Deposition) ở áp suất khí quyển, trong đó:

khí nguyên liệu chứa titan tetraisopropoxit (TTIP) và clorua của kim loại (M) dễ bay hơi ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 400°C; và

lượng clorua của kim loại (M) được tính theo tỷ lệ nồng độ so với titan tetraisopropoxit (TTIP) (clorua của kim loại (M) (%mol)/TTIP (%mol)) nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,18.

2. Phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 theo điểm 1, trong đó lượng clorua của kim loại (M) nằm trong khoảng từ 0,07 đến 0,18, tính theo tỷ lệ nồng độ so với TTIP (clorua của kim loại M (%mol)/TTIP (%mol)).

3. Phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 theo điểm 1 hoặc 2, trong đó clorua của kim loại (M) là thiếc clorua.

4. Phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 theo điểm 3, trong đó thiếc clorua là monobutyl thiếc trichlorua (MBTC) hoặc thiếc tetrachlorua (SnCl_4).

5. Phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 4, trong đó nền là nền kính và nhiệt độ của nền này trong thời gian tạo màng mỏng TiO_2 nằm trong khoảng từ 520 đến 600°C.

6. Phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 5, trong đó màng mỏng SiO_2 được tạo ra trên nền và màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên màng mỏng SiO_2 .

7. Màng mỏng TiO_2 được tạo ra bằng phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 6, trong đó màng này chứa lượng Cl nằm trong khoảng từ $0,5 \times 10^{18}$ (nguyên tử/cm³) đến 10×10^{18} (nguyên tử/cm³).

8. Màng mỏng TiO_2 theo điểm 7, trong đó khi độ dày màng của màng mỏng TiO_2 được ký hiệu là L (nm), thì tỷ lệ lượng oxit của kim loại (M), tính theo độ dày nằm trong khoảng từ $0,002L$ đến $0,035L$, nó được tính theo tỷ lệ của lượng oxit của kim loại (M) tính theo độ dày (độ dày màng ảo tương ứng với màng mỏng chứa lượng oxit của kim loại (M) là 100%) với độ dày màng (L) của màng mỏng TiO_2 .

9. Màng mỏng TiO_2 theo điểm 7 hoặc 8, trong đó màng này có mức độ phân bố độ dày màng theo hướng chiều rộng được xác định theo biểu thức sau là nhỏ hơn hoặc bằng 4% trên 1m chiều rộng:

mức độ phân bố độ dày màng (%) = $\{((\text{độ dày màng tối đa trong số các điểm đo})/(\text{độ dày màng trung bình trong số các điểm đo}) \times 100) - ((\text{độ dày màng tối thiểu trong số các điểm đo})/(\text{độ dày màng trung bình trong số các điểm đo}) \times 100)\} / \text{chiều rộng được đo (m)}$.

10. Màng mỏng TiO_2 theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 7 tới 9, trong đó màng này có tỷ lệ của độ nhám bề mặt R_a (nm) với độ dày màng t (nm) (R_a/t) nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,05.

11. Tấm kính có màng mỏng TiO_2 , trong đó tấm này được tạo ra bằng phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 theo điểm 5.

FIG. 1

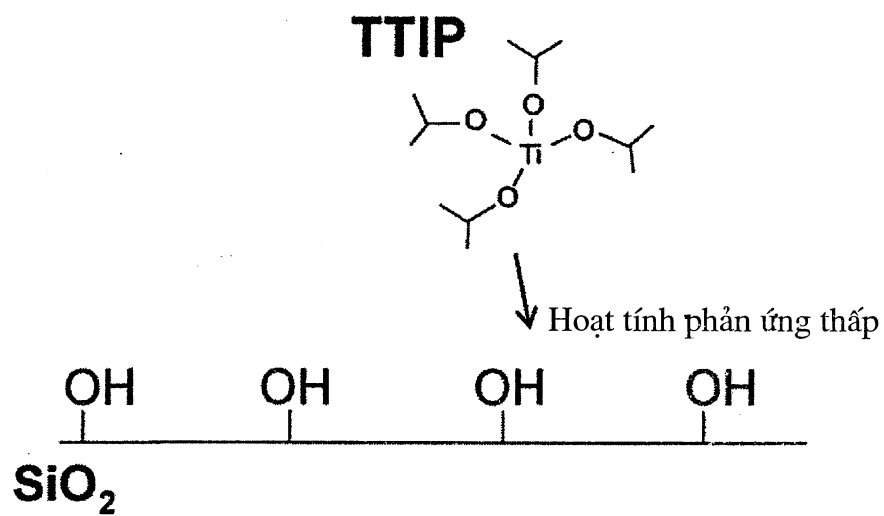


FIG. 2

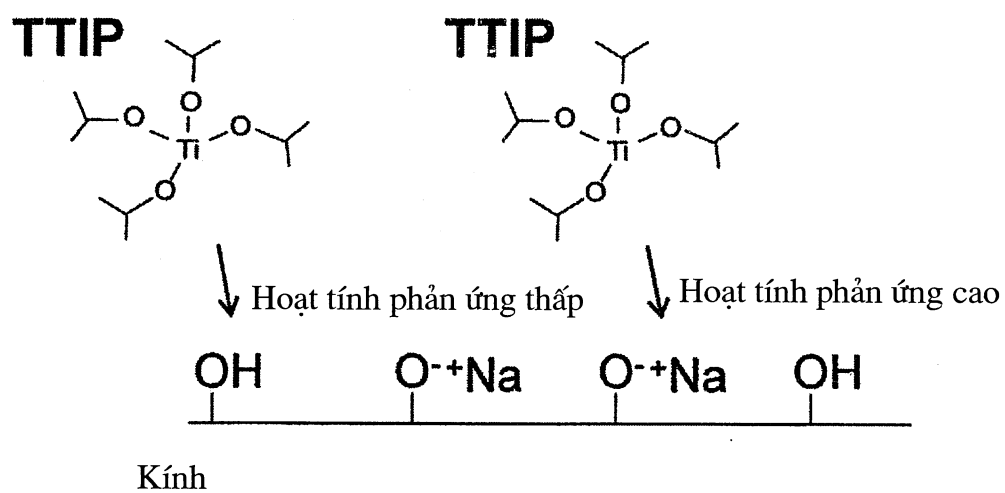


FIG. 3

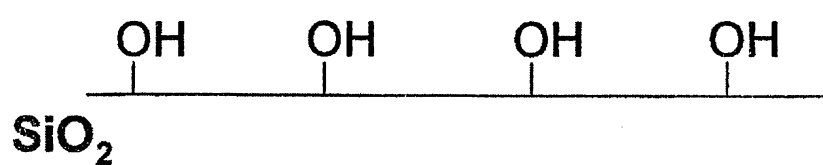
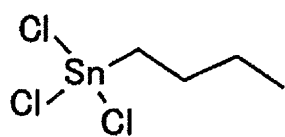
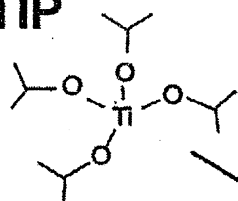
MBTC

FIG. 4

TTIP

Hoạt tính phản ứng cao

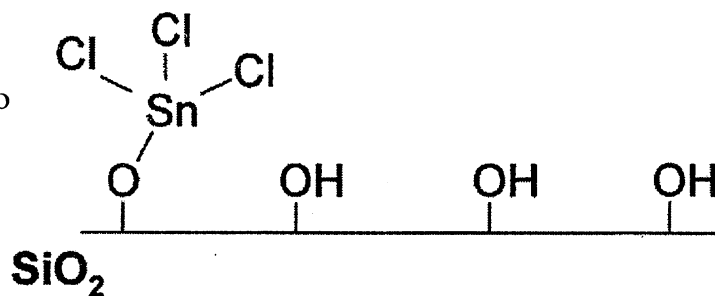


FIG. 5

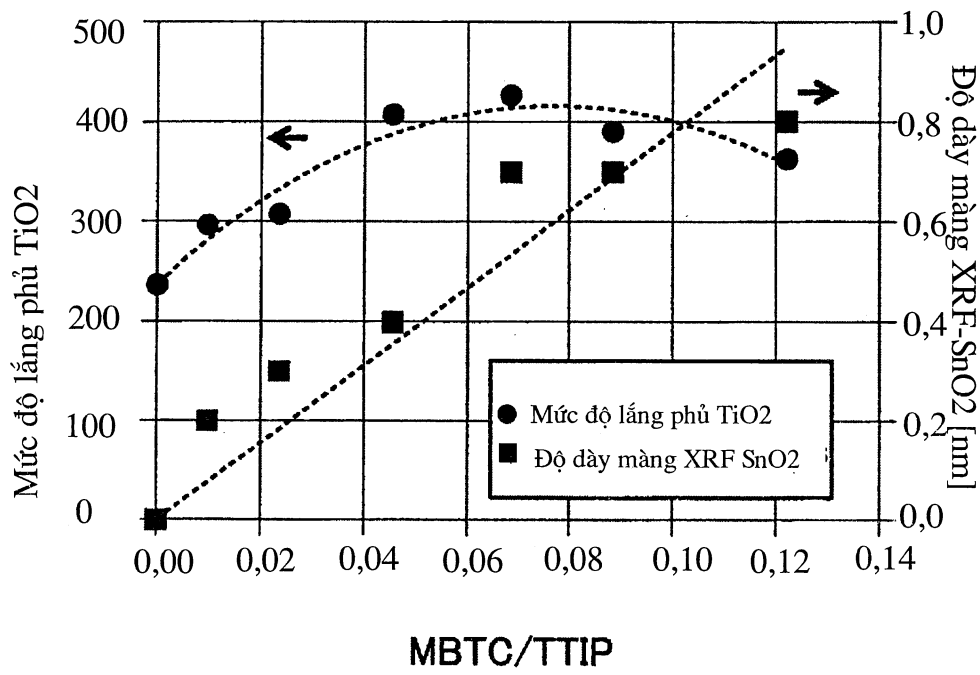


FIG. 6

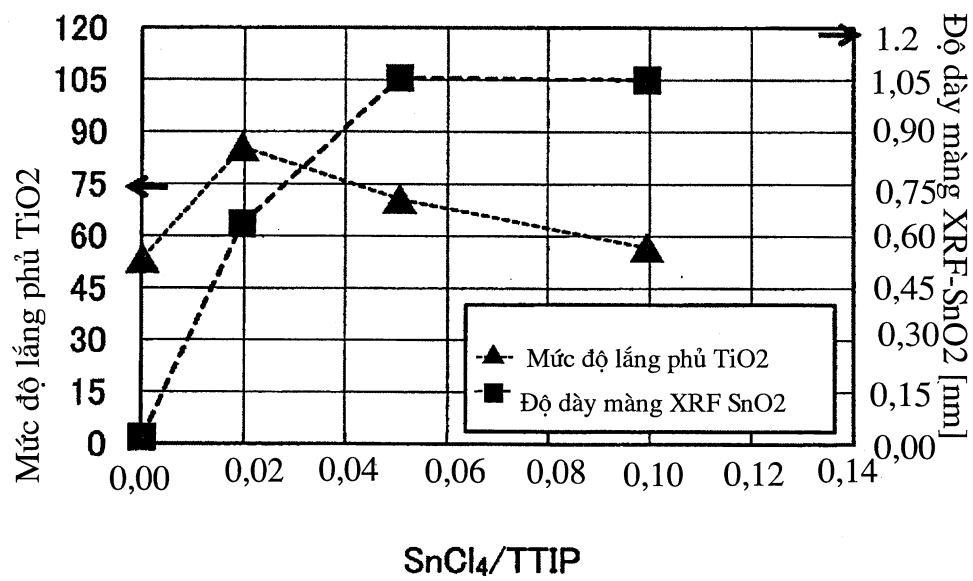


FIG. 7

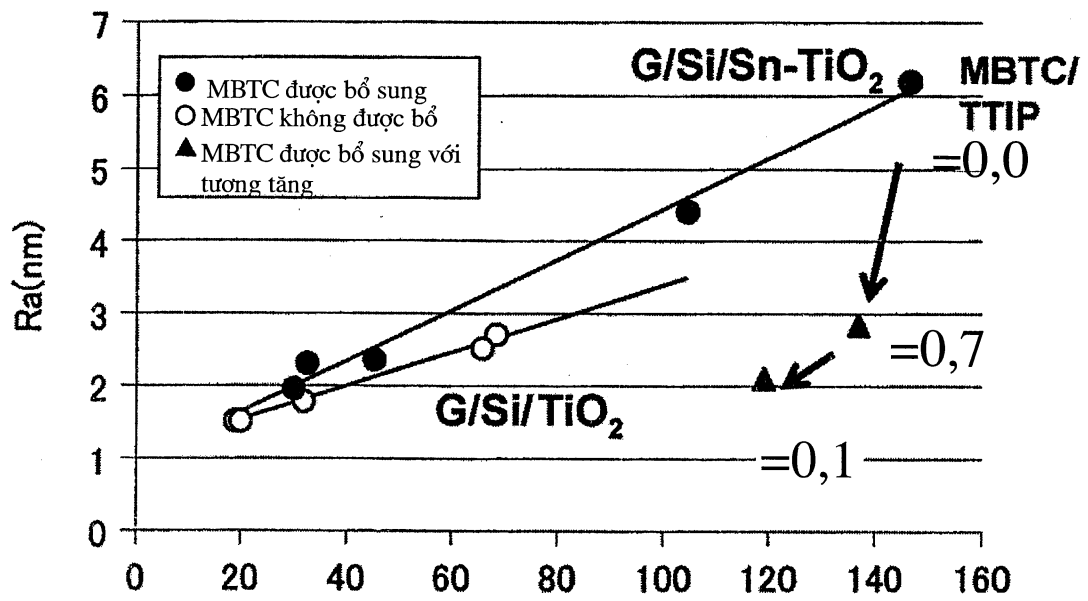


FIG. 8

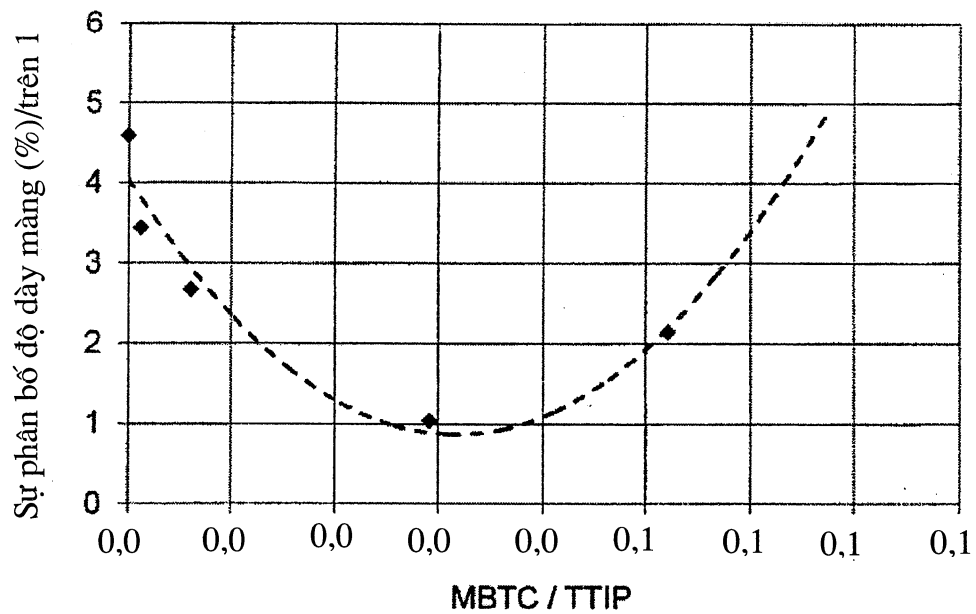


FIG. 9

