



(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)



1-0028467

(51)⁷ C23C 16/40; C03C 17/245

(13) B

(21) 1-2016-01791

(22) 14/11/2014

(86) PCT/JP2014/080253 14/11/2014

(87) WO2015/076210 28/05/2015

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

(45) 25/05/2021 398

(43) 25/08/2016 341A

(73) AGC Inc. (JP)

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

(72) MATSUI Yuji (JP); USUI Reo (JP); SEKI Atsushi (JP); IWAOKA Hiroaki (JP).

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

(54) PHƯƠNG PHÁP TẠO MÀNG MỎNG TiO_2 VÀ KÍNH ĐƯỢC PHỦ MÀNG MỎNG NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 bằng cách sử dụng phương pháp lắng phủ bằng hơi hóa học (CVD: Chemical Vapor Deposition) ở áp suất khí quyển, trên màng mỏng SnO_2 được tạo ra trên/bên trên nền, trong đó khí nguyên liệu chứa titan tetraisopropoxit (TTIP) và thiếc clorua và lượng thiếc clorua nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,1 tính theo tỷ lệ nồng độ so với titan tetraisopropoxit (TTIP) (thiếc clorua (%mol)/TTIP (%mol)). Kính được phủ, kính này bao gồm màng mỏng 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 và kính được phủ màng mỏng này. Cụ thể, sáng chế đề cập đến phương pháp tạo màng mỏng có thành phần chính là titan oxit (TiO_2) (dưới đây được gọi là "màng mỏng TiO_2 ") trên nền bằng cách sử dụng phương pháp lắng phủ bằng hơi hóa học (CVD: Chemical Vapor Deposition) ở áp suất khí quyển, và kính được phủ, kính này bao gồm màng mỏng được tạo ra bằng phương pháp này. Hơn nữa, sáng chế cũng đề cập đến kính được phủ màng mỏng SnO_2 và màng mỏng TiO_2 lần lượt được tạo ra trên/bên trên nền kính.

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 cần được tạo ra trên/bên trên nền (ví dụ, nền kính) cấu thành nên 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 cần được tạo ra trên/bên 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/bên trên nền cho 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.

Mặt khác, tài liệu sáng chế 2 đề cập đến kính bức xạ thấp trong đó hệ số phản xạ ánh sáng được cải thiện và nhờ đó hiệu quả cách nhiệt được nâng cao bằng cách tạo ra lớp phản xạ ngoài có chỉ số khúc xạ nằm trong khoảng từ 2,0 đến 2,8 trên lớp chính chứa thiếc oxit (SnO_2) hoặc antimon oxit (Sb_2O_3) trên nền kính. Để làm lớp phản xạ ngoài, titan oxit (TiO_2) là được ưu tiên do nó cho phép có được hệ số phản xạ ánh sáng cao với lớp phủ cực kỳ mỏng.

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: JP-T-2004-507430.

Tài liệu sáng chế 2: JP-T-2002-509516.

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.

Hơn nữa, đã biết rằng trong trường hợp dùng TTIP làm nguyên liệu, thì màng mỏng TiO_2 được tạo ra bị ảnh hưởng bởi các đặc tính bề mặt của nền. Ví dụ, do mật độ tăng trưởng nhân TiO_2 giảm mạnh trên bề mặt màng thiếc oxit (SnO_2) có các hạt tinh thể, nên TiO_2 sẽ phát triển với dạng đảo. Fig.1 là ảnh chụp dưới kính hiển vi quét điện tử (SEM) của bề mặt màng thiếc oxit (SnO_2) có TiO_2 được tạo ra trên nó bằng cách dùng TTIP làm nguyên liệu (Xem ấn phẩm: Japan Domestic Re-publication of PCT Application 2011-013719). Trên Fig.1, có các khối cục là các hạt tinh thể thiếc oxit (SnO_2) và các hạt được phân bố dưới dạng các đốm trắng là TiO_2 .

Khi màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên bề mặt màng thiếc oxit (SnO_2) có các hạt tinh thể, thì màng mỏng TiO_2 được tạo ra dễ bị có cấu trúc mật độ thấp do được cấu thành bởi các hạt tinh thể mịn của TiO_2 . Fig.2(a) ảnh chụp SEM mặt cắt của màng thiếc oxit (SnO_2) pha flo (FTO) trong đó màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên bề mặt và Fig.2(b) là hình phóng to vị trí mà ở đó màng mỏng TiO_2 được tạo ra (Xem ấn phẩm: Yoshitake Masuda and Kazumi Kato, Chem. Mater. 2008, 20, 1057-1063).

Khi màng mỏng TiO_2 được tạo ra được làm chắc lại, thì chỉ số khúc xạ của màng mỏng TiO_2 này tăng. Tin rằng hệ số phản xạ quang ánh sáng nhìn thấy (R_v) nhờ đó được nâng cao. Việc tăng hệ số phản xạ quang ánh sáng nhìn thấy (R_v) sẽ cải thiện hiệu ứng làm mờ trong trường hợp dùng làm kính bức xạ thấp. Do đó, việc làm chắc lại màng mỏng TiO_2 được tạo ra là điều mong muốn. Hơn nữa, nhờ việc làm chắc lại màng mỏng TiO_2 , độ bền chống biến dạng của cấu trúc màng này do tác động cơ học cũng được cải thiện. Ví dụ, trong trường hợp độ dày hình học của lớp TiO_2 được làm giảm do ép, thì tông màu phản xạ chỉ thay đổi trong phần được ép. Trong trường hợp dùng làm kính xây dựng bức xạ thấp, có vấn đề nhỏ là độ đồng đều về bên ngoài bị giảm do sự thay đổi tông màu như vậy.

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.

Nhằm giải quyết vấn đề 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 bằng cách sử dụng phương pháp lắng phủ bằng hơi hóa học (CVD: Chemical Vapor Deposition) ở áp suất khí quyển, trên màng mỏng SnO_2 được tạo ra trên/bên trên nền, trong đó khí nguyên liệu chứa titan tetraisopropoxit (TTIP) và thiếc clorua và lượng thiếc clorua nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,1 tính theo tỷ lệ nồng độ so với titan tetraisopropoxit (TTIP) (thiếc clorua (%mol)/TTIP (%mol)).

Theo phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 của sáng chế, tốt hơn là lượng thiếc clorua nằm trong khoảng từ 0,025 đến 0,08, tính theo tỷ lệ nồng độ so với titan tetraisopropoxit (TTIP) (thiếc clorua (%mol)/TTIP (%mol)).

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 nền này có nhiệt độ nằm trong khoảng từ 520 đến 600°C trong quy trình tạo màng mỏng TiO_2 .

Theo phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 của sáng chế, màng mỏng SnO_2 có thể chứa chất phụ gia là flo (F) hoặc antimon (Sb).

Theo phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 của sáng chế, màng mỏng SiO_x ($0 < x \leq 2$) có thể được tạo ra nằm giữa nền và màng mỏng SnO_2 .

Hơn nữa, sáng chế đề xuất kính được phủ được tạo ra bằng phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 theo sáng chế, trong đó màng mỏng SnO_2 và màng mỏng TiO_2 lần lượt được tạo ra trên/bên trên nền kính.

Hơn thế nữa, sáng chế đề xuất kính được phủ trong đó màng mỏng SnO_2 và màng mỏng TiO_2 lần lượt được tạo ra trên/bên trên nền kính, trong đó màng mỏng SnO_2 có độ dày màng nằm trong khoảng từ 200 đến 500nm, màng mỏng TiO_2 có độ dày màng nằm trong khoảng từ 20 đến 60nm, độ đục dưới nguồn sáng C nhỏ hơn hoặc bằng 1%, và mức chênh lệch giữa các hệ số làm mờ (SC: shading coefficient) trước khi và sau khi tạo màng mỏng TiO_2 (SC trước khi tạo màng mỏng TiO_2 - SC sau khi tạo màng mỏng TiO_2) là nhỏ hơn hoặc bằng 0,04.

Kính được phủ theo sáng chế có thể có màng mỏng SiO_x ($0 < x \leq 2$) có độ dày màng nằm trong khoảng từ 40 đến 90nm được tạo ra nằm giữa nền kính và màng mỏng SnO_2 .

Tốt hơn là kính được phủ theo sáng chế có trị số căn quân phương của các sườn dốc được tạo ra bởi các chỗ nhấp nhô có mặt trên bề mặt của màng mỏng SnO_2 là lớn hơn hoặc bằng 0,58%.

Trong kính được phủ theo sáng chế, trên bề mặt của màng mỏng SnO_2 , tốt hơn là diện tích bề mặt có các chỗ nhấp nhô lớn hơn diện tích bề mặt phẳng không có các chỗ nhấp nhô với một giá trị lớn hơn hoặc bằng 17%.

Trong kính được phủ theo sáng chế, mức thay đổi về tỷ lệ có mặt của mỗi nguyên tố Ti và nguyên tố Sn theo hướng độ dày màng trong vùng mặt phân cách giữa màng mỏng SnO_2 và màng mỏng TiO_2 , được xác định bằng ESCA (Quang phổ quang điện tử tia X) tốt hơn là thể hiện đường cong phân bố không có hai hay nhiều điểm uốn.

Theo sáng chế, trong quy trình tạo màng mỏng TiO_2 trên màng mỏng SnO_2 được tạo ra trên/bên trên nền, mức độ lắng phủ màng mỏng TiO_2 được cải thiện.

Hơn thế nữa, theo sáng chế, đối với màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên màng mỏng SnO_2 , sẽ có lợi nếu, ví dụ, (1) màng mỏng TiO_2 được làm chắc lại, (2) sự không đều về độ đục của màng mỏng TiO_2 được loại bỏ và có vẻ bề ngoài đồng đều và (3) hệ số làm mờ (SC) (%) của màng mỏng TiO_2 được làm giảm. Ưu điểm (3) góp phần cải thiện hiệu quả cách nhiệt của kính bức xạ thấp.

Hơn nữa, khi các sườn dốc của các chỗ nhấp nhô có mặt trên bề mặt màng mỏng SnO_2 trở thành nền của màng mỏng TiO_2 nằm trong một vùng cụ thể, thì sự gia tăng về độ mờ do việc tạo ra màng mỏng TiO_2 có thể được ngăn chặn.

Ngoài ra, khi số gia giữa diện tích bề mặt có các chỗ nhấp nhô và diện tích mặt phẳng không có các chỗ nhấp nhô, trong bề mặt màng mỏng SnO_2 trở thành nền của màng mỏng TiO_2 , nằm trong một vùng cụ thể, thì sự gia tăng về độ mờ do việc tạo ra màng mỏng TiO_2 có thể được ngăn chặn.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là ảnh chụp dưới kính hiển vi quét điện tử (SEM) của bề mặt màng mỏng SnO_2 có TiO_2 được tạo ra trên nó bằng cách dùng TTIP làm nguyên liệu.

Fig.2(a) là ảnh chụp SEM mặt cắt của màng mỏng SnO_2 có pha thêm flo (FTO) trong đó màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên bề mặt của nó và Fig.2(b) là hình phóng to vị trí mà ở đó màng mỏng TiO_2 được tạo ra.

Fig.3 là đồ thị thể hiện, trong trường hợp màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên màng mỏng SnO_2 có pha thêm antimon (Sb) được tạo ra trên nền kính, mối liên quan giữa tỷ lệ nồng độ giữa MBTC và TTIP ($\text{MBTC} (\% \text{mol}) / \text{TTIP} (\% \text{mol})$) và độ dày màng (nm) của màng mỏng TiO_2 đã được tạo ra và cả độ đục dưới nguồn sáng C (%).

Fig.4(a) và Fig.4(b) là các ảnh chụp nền kính được chụp từ phía màng mỏng TiO_2 trong trường hợp màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên màng mỏng SnO_2 có pha thêm antimon (Sb) được tạo ra trên nền kính. Fig.4(a) là trường hợp trong đó MBTC không được bổ sung và Fig.4(b) là trường hợp trong đó MBTC được bổ sung vào với lượng 0,05 tính theo tỷ lệ nồng độ so với TTIP ($\text{MBTC} (\% \text{mol}) / \text{TTIP} (\% \text{mol})$).

Fig.5 là đồ thị thể hiện mối liên quan giữa độ dày màng (nm) của màng mỏng TiO_2 và độ đục dưới nguồn sáng C (%) trong trường hợp màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên màng mỏng SnO_2 có pha thêm antimon (Sb) được tạo ra trên nền kính.

Fig.6 là đồ thị thể hiện mối liên quan giữa độ dày màng (nm) của màng mỏng TiO_2 và hệ số làm mờ (SC) trong trường hợp màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên màng mỏng SnO_2 có pha thêm antimon (Sb) được tạo ra trên nền kính.

Fig.7 là đồ thị thể hiện mối liên quan giữa độ dày màng (nm) của màng mỏng TiO_2 và hệ số phản xạ quang ánh sáng nhìn thấy (R_v) (%) trong trường hợp màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên màng mỏng SnO_2 có pha thêm antimon (Sb) được tạo ra trên nền kính,.

Fig.8 ảnh chụp SEM mặt cắt của màng mỏng SnO_2 có pha thêm antimon (Sb) được tạo ra trên nền.

Fig.9 ảnh chụp SEM mặt cắt sau khi tạo màng mỏng TiO_2 trong trường hợp MBTC không được bổ sung.

Fig.10 ảnh chụp SEM mặt cắt sau khi tạo màng mỏng TiO_2 trong trường hợp MBTC được bổ sung vào với lượng 0,05 tính theo tỷ lệ nồng độ so với TTIP ($\text{MBTC} (\% \text{mol}) / \text{TTIP} (\% \text{mol})$).

Fig.11 là đồ thị thể hiện mối liên quan giữa độ sâu tính từ bề mặt màng mỏng TiO_2 (thời gian phún xạ) và các tỷ lệ thành phần nguyên tố tính được trên cơ sở mỗi số nền tia X của $\text{Ti}2p$, $\text{Sn}3d5$ và $\text{O}1s$.

Fig.12 là đồ thị thể hiện việc có mặt hay không có mặt của màng mỏng TiO_2 chỉ phối tới độ đục dưới nguồn sáng C (%) trong trường hợp màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên màng mỏng SnO_2 có pha thêm antimon (Sb) được tạo ra trên nền kính.

Fig.13 là đồ thị thể hiện mối liên quan giữa trị số căn quân phương (S_{dq}) của các sườn dốc của các chỗ nhấp nhô có mặt trên bề mặt màng mỏng SnO_2 và độ đục dưới nguồn sáng C.

Fig.14 là đồ thị thể hiện mối liên quan giữa số gia (tỷ lệ diện tích bề mặt, S_{dr}) giữa diện tích bề mặt có các chỗ nhấp nhô và diện tích mặt phẳng không có các chỗ nhấp nhô, trên bề mặt của màng mỏng SnO_2 , và độ đục dưới nguồn sáng C.

Fig.15 là đồ thị thể hiện các khoảng biến thiên của giá trị PV tối đa và độ nhám bề mặt (RMS) trên bề mặt màng mỏng SnO_2 .

Mô tả chi tiết sáng chế

Phần tiếp theo mô tả phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 và kính được phủ theo sáng chế có dựa vào 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 phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 của sáng chế, màng mỏng TiO_2 được tạo ra bằng cách sử dụng phương pháp lắng phủ bằng hơi hóa học (CVD: Chemical Vapor Deposition) ở áp suất khí quyển, trên màng mỏng SnO_2 được tạo ra trên/bên trên nền. Để mà bên trên nó màng mỏng TiO_2 được tạo ra 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.

Do màng mỏng SnO_2 có hệ số phản xạ cao trong vùng bước sóng trong vùng hồng ngoại gần tới hồng ngoại xa, trong trường hợp kính được phủ được tạo ra bằng phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 theo sáng chế được dùng làm kính bức xạ thấp, khả năng làm mờ của kính bức xạ thấp được cải thiện.

Màng mỏng SnO_2 có thể là màng được cấu thành từ duy nhất SnO_2 nhưng cũng có thể là màng chứa chất phụ gia là flo (F) hoặc antimon (Sb). Trong trường hợp màng chứa chất phụ gia được dùng làm màng mỏng SnO_2 , do khả năng hấp thụ ánh sáng của nó trong vùng bước sóng từ ánh nhìn thấy được tới hồng ngoại gần là kém, nên khi kính được phủ được tạo ra bằng phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 theo sáng chế được dùng làm kính bức xạ thấp, nên khả năng làm mờ của kính bức xạ thấp được cải thiện hơn.

Trong trường hợp F được có mặt làm chất phụ gia, thì tốt hơn là nó có mặt theo tỷ lệ mol với Sn (F/Sn) trong màng mỏng SnO_2 là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,1. Mặt khác, trong trường hợp Sb được có mặt làm chất phụ gia, thì tốt hơn là nó có mặt theo tỷ lệ mol với Sn (Sb/Sn) trong màng mỏng SnO_2 là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,5.

Trong trường hợp kính được phủ được tạo ra bằng phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 theo sáng chế được dùng làm kính bức xạ thấp, thì độ dày màng của màng mỏng SnO_2 nằm trong khoảng từ 200 đến 500nm. Khi độ dày màng của màng mỏng SnO_2 dưới 200nm, thì trị số điện trở mặt tăng, khiến cho hệ số phát xạ tăng và đặc tính bức xạ thấp giảm. Mặt khác, khi độ dày màng của màng mỏng SnO_2 vượt quá mức 500nm, màu phản xạ từ bề mặt có lớp phủ dễ bị thay đổi theo mức độ phân bố độ dày màng của màng mỏng SnO_2 , khiến cho độ vẻ bề ngoài đồng đều bị suy giảm.

Độ dày màng của màng mỏng SnO_2 tốt hơn là nằm trong khoảng từ 240 đến 350nm, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 260 đến 330nm và đặc biệt tốt là nằm trong khoảng từ 310 đến 330nm.

Như được thể hiện trong Fig.1 và Fig.2, các chỗ nhấp nhô mịn có mặt trên bề mặt màng mỏng SnO_2 có các hạt tinh thể. Các tác giả sáng chế đã thấy rằng sự khác biệt về các mẫu hình chỗ nhấp nhô mịn có ảnh hưởng đến độ đục của kính được phủ trong đó màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên màng mỏng SnO_2 . Theo sáng chế, nằm trong số các các phương pháp định lượng mẫu hình chỗ nhấp nhô mịn, phương pháp so sánh thống kê các sườn dốc của các vùng vi nhỏ và phương pháp so sánh thống kê sự gia tăng về diện tích bề mặt của mặt không đều so với mặt phẳng đã được sử dụng. Vấn đề này sẽ được đề cập ở dưới.

Theo phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 của sáng chế, màng mỏng SiO_x ($0 < x \leq 2$) có thể được tạo ra nằm giữa nền và màng mỏng SnO_2 .

Trong trường hợp nền được dùng là kính chứa kiềm như kính silicat natri-canxi, sự khuếch tán của thành phần kiềm từ nền kính sang màng mỏng SnO_2 trở nên một bất lợi. Trong trường hợp màng mỏng SiO_x ($0 < x \leq 2$) được tạo ra giữa nền và màng mỏng SnO_2 , thì màng mỏng SiO_x ($0 < x \leq 2$) này có chức năng như một màng chắn kiềm ngăn chặn sự khuếch tán thành phần kiềm sang màng mỏng SnO_2 .

Hơn nữa, SiO_x ($0 < x \leq 2$) có chỉ số khúc xạ trung gian nằm giữa chỉ số khúc xạ của kính cấu thành nền và chỉ số khúc xạ của SnO_2 cấu thành màng mỏng SnO_2 và do đó nó cũng mang chức năng làm giảm sự chênh lệch về chỉ số khúc xạ giữa nền kính và màng mỏng SnO_2 .

Độ dày màng của màng mỏng SiO_x ($0 < x \leq 2$) được tạo ra nằm giữa nền và màng mỏng SnO_2 tốt hơn là nằm trong khoảng từ 40 đến 90nm.

Theo phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 của sáng chế, khi khí nguyên liệu chứa titan tetraisopropoxit (TTIP) và thiếc clorua và lượng thiếc clorua nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,1 tính theo tỷ lệ nồng độ so với titan tetraisopropoxit (TTIP) (thiếc clorua (%mol)/TTIP (%mol)) trong quy trình tạo màng mỏng TiO_2 bằng cách sử dụng phương pháp lắng phủ bằng hơi hóa học (CVD: Chemical Vapor Deposition) ở áp suất khí quyển, trên màng mỏng SnO_2 được tạo ra trên/bên trên nền, thì mức độ lắng phủ màng mỏng TiO_2 được cải thiện.

Lý do mức độ lắng phủ màng mỏng TiO_2 được cải thiện do việc bổ sung thiếc clorua làm chất hỗ trợ trong quy trình tạo màng mỏng TiO_2 trên màng mỏng SnO_2 là chưa rõ ràng nhưng dường như là có thể liên quan tới việc phát triển nhân TiO_2 hầu như không có trên màng mỏng SnO_2 . Tức là, điều được xem là bề mặt màng mỏng SnO_2 ở trạng thái chắn năng lượng mạnh đối với sự phát triển nhân TiO_2 nhưng, theo phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 của sáng chế, do lớp hỗn hợp của SnO_2 và TiO_2 được tạo ra ở giai đoạn phát triển màng ban đầu, nên các điểm tạo TiO_2 tăng cao do sự giảm năng lượng chắn ở bề mặt chung giữa màng mỏng SnO_2 và màng mỏng TiO_2 . Theo cơ chế này, điều tin chắc là màng mỏng TiO_2 vẫn phát triển với mật độ cao từ bề mặt chung giữa màng mỏng SnO_2 và màng mỏng TiO_2 và do vậy mức độ lắng phủ tăng.

Tuy nhiên, khi tỷ lệ nồng độ với TTIP (thiếc clorua (%mol)/TTIP (%mol)) nhỏ hơn 0,02, thì hiệu quả cải thiện mức độ lắng phủ không được thể hiện. Hơn nữa, có mối quan ngại là màng mỏng TiO_2 được tạo ra có thể trở nên không đồng nhất và các khuyết tật bề ngoài như sự không đều màu và sự không đều về độ đục có xuất hiện. Mặt khác, khi tỷ lệ nồng độ với TTIP (thiếc clorua (%mol)/TTIP (%mol)) vượt quá mức 0,1, thì mức độ lắng phủ cũng giảm theo và độ đục dưới nguồn sáng C tăng, khiến cho yêu cầu liên quan đến độ đục dưới nguồn sáng C không thể thỏa mãn trong trường hợp kính được phủ được tạo ra bằng phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 theo sáng chế được dùng làm kính bức xạ thấp.

Lượng thiếc clorua, tính theo tỷ lệ nồng độ so với TTIP (thiếc clorua (%mol)/TTIP (%mol)), tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,1, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,025 đến 0,08, và đặc biệt tốt là nằm trong khoảng từ 0,025 tới 0,07.

Theo phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 của sáng chế, khi chất hỗ trợ được bổ sung là thiếc clorua, thì có thể kể tới, ví dụ, SnCl_4 , MBTC (monobutyl thiếc trichlorua), DBTC (đibutyl thiếc đichlorua), hoặc TBTC (tributyl thiếc clorua), hoặc tương tự. Trong số đó, 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 được ưu tiên đặc biệt.

Theo phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 của sáng chế, nhiệt độ của nền trong quy trình tạo 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.

Hơn nữa, theo phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 của sáng chế, TTIP làm nguyên liệu Ti và thiếc clorua làm chất hỗ trợ có thể được cấp bởi các phương tiện cấp khí nguyên liệu ở chế độ trộn trước trong đó các nguyên liệu được cấp lên trên nền ở trạng thái đã được trộn trước hoặc có thể được cấp bởi các phương tiện cấp khí nguyên liệu ở chế độ trộn sau trong đó các nguyên liệu được cấp tách biệt và sau đó được trộn trên nền.

Màng mỏng TiO_2 được tạo ra bằng phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 theo sáng chế có các ưu điểm được mô tả ở dưới.

Làm chắc lại màng mỏng TiO_2

Như nêu trên, khi màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên bề mặt màng mỏng SnO_2 bằng cách sử dụng TTIP làm nguyên liệu, màng mỏng TiO_2 được tạo ra dễ bị có cấu trúc mật độ thấp. Trái lại, theo phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 theo sáng chế, màng mỏng TiO_2 được tạo ra được làm chắc lại và mật độ của màng mỏng TiO_2 là cao. Lý do màng mỏng TiO_2 được tạo ra được làm chắc lại là chưa rõ ràng nhưng dường như là do các điểm tạo TiO_2 được tăng lên nhờ việc bổ sung thiếc clorua làm chất hỗ trợ. Theo sáng chế, một phương pháp để đặc tả sự thay đổi về cơ chế tạo màng đó là sử dụng profin của các tỷ lệ thành phần nguyên tố (các mức hiện hữu của nguyên tố Ti và nguyên tố Sn) trong vùng bề mặt chung giữa màng mỏng SnO_2 và màng mỏng TiO_2 theo độ dày màng bằng ESCA (Quang phổ quang điện tử tia X). Vấn đề này sẽ được đề cập ở dưới.

Làm đều về bề ngoài màng mỏng TiO_2

Khi màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên bề mặt màng mỏng SnO_2 bằng cách sử dụng TTIP làm nguyên liệu, các khuyết tật bề ngoài như sự không đều màu và sự không đều về độ đục có xuất hiện trong màng mỏng TiO_2 được tạo ra trong một số trường hợp. Theo phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 theo sáng chế, có thể tạo ra được màng mỏng TiO_2 có vẻ bề ngoài đồng đều trong đó không có các khuyết tật bề ngoài.

Các khuyết tật bề ngoài nêu trên được xem là sẽ xuất hiện do sự xuất hiện độ không đều trong quá trình tạo ra màng mỏng TiO_2 sinh ra bởi các chất được gắn vào nhất thời (ví dụ, các vết rửa) có mặt trên bề mặt màng mỏng SnO_2 và mẫu hình dòng không khí tại thời điểm khí nguyên liệu đi vào tiếp xúc với bề mặt màng mỏng SnO_2 . Tức là, điều tin chắc là các vị trí mà ở đó các chất đã gắn vào nhất thời được gắn vào và sự khác nhau về nồng độ nguyên liệu (nồng độ TTIP) mang lại bề mặt màng mỏng SnO_2 có sự khác nhau về mật độ của các điểm tạo TiO_2 và sự thay đổi về mức độ lắng phủ màng mỏng TiO_2 , và do vậy độ không đều xuất hiện trong quá trình tạo ra màng mỏng TiO_2 . Trái lại, theo phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 của sáng chế, do các điểm tạo TiO_2 được tăng lên nhờ việc bổ sung thiếc clorua làm chất hỗ trợ, nên điều tin chắc là các ảnh hưởng của các vị trí mà ở đó các chất đã gắn vào nhất thời được gắn vào và sự chênh lệch về nồng độ nguyên liệu (nồng độ TTIP) mang lại bề mặt màng mỏng SnO_2 là thấp. Do vậy, điều tin chắc là quá trình tạo ra màng mỏng TiO_2 được xảy ra đồng đều và nhờ vậy màng mỏng TiO_2 có vẻ bề ngoài đồng đều có thể được tạo ra.

Làm giảm hệ số làm mờ (SC)

Hơn nữa, kính được phủ được tạo ra bằng phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 theo sáng chế có hệ số làm mờ (SC) thấp khi so với trường hợp kính được phủ mà ở đó màng mỏng TiO_2 được tạo ra mà không bao gồm việc bổ sung thiếc clorua bất kỳ làm chất hỗ trợ. Tin rằng lý do SC thấp là do chỉ số khúc xạ của màng mỏng TiO_2 được tăng lên nhờ việc làm chắc lại màng mỏng TiO_2 được tạo ra và do vậy hệ số phản xạ quang ánh sáng nhìn thấy (R_v) của kính được phủ đã được tăng lên.

Trong kính được phủ được tạo ra bằng phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 theo sáng chế, tốt hơn nếu mức chênh lệch về SC trước khi và sau khi tạo màng mỏng TiO_2 (SC trước khi tạo màng mỏng TiO_2 - SC sau khi tạo màng mỏng TiO_2) lớn hơn hoặc bằng 0,04 vì lý do hiệu quả cách nhiệt được cải thiện trong trường hợp kính được phủ được dùng làm kính bức xạ thấp, và tốt hơn nữa nếu lớn hơn hoặc bằng 0,05.

Giảm độ mờ

Hơn nữa, kính được phủ được tạo ra bằng phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 theo sáng chế có độ mờ thấp dưới nguồn sáng C khi so với trường hợp kính được phủ mà ở đó màng mỏng TiO_2 được tạo ra mà không bao gồm việc bổ sung thiếc clorua bất kỳ làm chất hỗ trợ. Trong trường hợp không bổ sung thiếc clorua, màng mỏng TiO_2 có cấu trúc mà trong đó TiO_2 các hạt tinh thể mịn gắn trên bề mặt màng mỏng SnO_2 , nhưng trong trường hợp bổ sung thiếc clorua, thì màng mỏng TiO_2 lại có cấu trúc chặt. Do các hạt tinh thể TiO_2 mịn sẽ là nguyên nhân gây ra sự tán xạ ánh sáng, nên điều tin chắc là màng mỏng TiO_2 không có cấu trúc đã được tạo ra như vậy và do đó độ đục dưới nguồn sáng C được làm giảm.

Tuy nhiên, trong kính được phủ trong đó màng mỏng SnO_2 và màng mỏng TiO_2 lần lượt được tạo ra trên/bên trên nền kính, trong số các các yếu tố có ảnh hưởng tới độ đục dưới nguồn sáng C của kính được phủ, ngoài cấu trúc màng của màng mỏng TiO_2 , sẽ bao gồm các yếu tố (a) độ dày màng của màng mỏng TiO_2 và (b) độ đục dưới nguồn sáng C của nền của màng mỏng TiO_2 , tức là nền kính mà trên/bên trên nó màng mỏng SnO_2 được tạo ra. So với sự ảnh hưởng của các yếu tố (a) và (b) tới độ đục dưới nguồn sáng C, thì sự ảnh hưởng của cấu trúc màng của màng mỏng TiO_2 là ít. Do đó, để làm giảm độ đục dưới nguồn sáng C của kính được phủ, thì cũng cần phải xét đến sự ảnh hưởng của các yếu tố (a) và (b).

Yếu tố (a) nêu trên, tức là độ dày màng của màng mỏng TiO_2 tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20 đến 60nm. Khi độ dày màng của màng mỏng TiO_2 nhỏ hơn 20nm, thì sự gia tăng về hệ số phản xạ chỉ sinh ra trong vùng bước sóng ngắn

của ánh sáng nhìn thấy được, khiến cho mức độ ảnh hưởng làm giảm SC giảm một cách rõ rệt.

Mặt khác, khi độ dày màng của màng mỏng TiO_2 vượt quá mức 60nm, thì độ đục dưới nguồn sáng C của kính được phủ tăng rõ rệt và yêu cầu về độ đục dưới nguồn sáng C của kính được phủ được đề cập ở dưới có thể không được thỏa mãn. Hơn nữa, do pic phản xạ mở rộng sang vùng bước sóng lớn hơn hoặc bằng 600nm, nên tông màu phản xạ sẽ chuyển từ màu da cam sang màu đồng. Tông màu như vậy là không được ưu tiên đối với kính xây dựng bức xạ thấp.

Khi độ dày màng của màng mỏng TiO_2 nằm trong khoảng từ 40 đến 50nm, pic phản xạ nằm trong vùng bước sóng từ 500 tới 600nm và tông màu phản xạ của kính được phủ trở nên trung tính, tức là tông màu phản xạ trở nên không màu, khiến cho nó được ưu tiên hơn.

Đối với yếu tố (b) nêu trên, tức là nền của màng mỏng TiO_2 , sự chênh lệch của các mẫu hình chỗ nhấp nhô mịn có mặt trên bề mặt màng mỏng SnO_2 có ảnh hưởng tới độ mờ của kính được phủ trong đó màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên màng mỏng SnO_2 . Theo sáng chế, trong số các phương pháp định lượng mẫu hình chỗ nhấp nhô mịn, thì phương pháp so sánh thống kê các sườn dốc được tạo ra bởi các chỗ nhấp nhô của các vùng vi nhám và phương pháp so sánh thống kê sự gia tăng về diện tích bề mặt giữa mặt phẳng không đều so với mặt phẳng đã được sử dụng.

Việc định lượng mẫu hình chỗ nhấp nhô mịn có mặt trên bề mặt màng mỏng SnO_2 có thể được thực hiện theo các phương pháp sau.

Khi bề mặt màng mỏng SnO_2 được chụp ảnh dưới kính hiển vi nguyên tử (AFM), ảnh chụp AFM thu được dưới dạng hình ảnh trong đó độ cao Z của mỗi điểm thu được bằng cách phân chia bề mặt mẫu (mặt X-Y) bằng lưới hai chiều được xử lý hình ảnh. Khi phân tích bằng phần mềm xử lý hình ảnh 3D cỡ nano "SPIPTM (Scanning Probe Image Processor) của hãng Image Metrology Company" đã phát triển cho kính hiển vi có đầu dò quét được thực hiện bằng cách sử dụng các dữ liệu tọa độ $Z(X_k, Y_l)$ (mỗi k và l là số tự nhiên) cấu thành hình ảnh AFM, đã thấy rằng sự gia tăng về độ đục dưới nguồn sáng C sau khi tạo màng mỏng TiO_2

có thể được giải thích theo các trị số S_{dq} , tức là độ dốc căn quân phương và S_{dr} , tức là tỷ lệ diện tích bề mặt, tính được bằng phần mềm này.

S_{dq} , tức là độ dốc căn quân phương tương ứng với trị số căn quân phương của các sườn dốc của bề mặt màng mỏng SnO_2 , các sườn dốc này được tạo ra bởi các chỗ nhấp nhô trong vùng đo, và được xác định theo công thức dưới đây.

Công thức 1

$$S_{dq} = \sqrt{\frac{1}{(M-1)(N-1)} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} \left\{ \left(\frac{z(x_k, y_l) - z(x_{k-1}, y_l)}{dx} \right)^2 + \left(\frac{z(x_k, y_l) - z(x_k, y_{l-1})}{dy} \right)^2 \right\}}$$

Hơn nữa, S_{dr} , tức là tỷ lệ diện tích bề mặt được xác định theo công thức dưới đây, là số gia giữa diện tích bề mặt có các chỗ nhấp nhô và diện tích của mặt phẳng XY không có các chỗ nhấp nhô (số gia giữa diện tích bề mặt có các chỗ nhấp nhô xem như có độ cao Z có nguồn gốc từ các chỗ nhấp nhô so với mặt phẳng XY).

Công thức 2

$$S_{dr} = \frac{(\sum_{k=0}^{M-2} \sum_{l=0}^{N-2} A_{kl}) - (M-1)(N-1)dxdy}{(M-1)(N-1)dxdy} \times 100(\%)$$

A_{kl} trong công thức trên được xác định theo công thức dưới đây.

Công thức 3

$$A_{kl} = \frac{1}{4} \left[\sqrt{dy^2 + \{z(x_k, y_l) - z(x_k, y_{l+1})\}^2} + \sqrt{dy^2 + \{z(x_{k+1}, y_l) - z(x_k, y_{l+1})\}^2} \right] + \frac{1}{4} \left[\sqrt{dy^2 + \{z(x_k, y_l) - z(x_{k+1}, y_l)\}^2} + \sqrt{dy^2 + \{z(x_k, y_{l+1}) - z(x_{k+1}, y_{l+1})\}^2} \right]$$

Trong trường hợp bề mặt phẳng hoàn toàn trong đó không có mặt các chỗ nhấp nhô trên bề mặt, do diện tích bề mặt xem như có độ cao Z và diện tích mặt phẳng XY là bằng nhau, $S_{dr} = 0\%$.

Theo phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 của sáng chế, để có độ đục dưới nguồn sáng C của kính được phủ trong đó màng mỏng SnO_2 và màng mỏng TiO_2

lần lượt được tạo ra trên/bên trên nền kính thấp, thì trị số S_{dq} tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 0,58, và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,62.

Hơn nữa, để có độ đục dưới nguồn sáng C của kính được phủ trong đó màng mỏng SnO_2 và màng mỏng TiO_2 lần lượt được tạo ra trên/bên trên nền kính thấp, thì trị số S_{dr} tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 17%, và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 18%.

Trong kính được phủ được tạo ra bằng phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 theo sáng chế, độ đục dưới nguồn sáng C tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 1%, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 0,8% và đặc biệt tốt là nhỏ hơn hoặc bằng 0,7%.

Kính được phủ được tạo ra bằng phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 theo sáng chế tốt hơn là không có lớp TiO_2 mật độ thấp ở bề mặt chung giữa màng mỏng SnO_2 và màng mỏng TiO_2 . Thực tế là việc không có lớp TiO_2 mật độ thấp nằm ở bề mặt chung giữa màng mỏng SnO_2 và màng mỏng TiO_2 có thể được xác nhận bằng cách đo mức hiện hữu của nguyên tố Ti và nguyên tố Sn trong vùng mặt phân cách giữa màng mỏng SnO_2 và màng mỏng TiO_2 dọc theo phương chiều dày màng. Trong trường hợp lớp TiO_2 mật độ thấp không có ở bề mặt chung giữa màng mỏng SnO_2 và màng mỏng TiO_2 , đường cong thể hiện các mức hiện hữu của mỗi nguyên tố Ti và nguyên tố Sn trở thành một đường không liên tục và không có hai hoặc nhiều điểm uốn. Đường cong không có hai hay nhiều điểm uốn là đường cong không có điểm uốn hoặc là đường có một điểm uốn.

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 và Ví dụ so sánh 1

Trong ví dụ này và ví dụ so sánh, màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên màng mỏng SnO_2 có pha thêm antimon (Sb) bằng cách sử dụng phương pháp CVD ở áp suất khí quyển. Màng mỏng SnO_2 có pha thêm antimon (Sb) này có tỷ lệ mol của Sb/Sn là 0,05. Màng mỏng SnO_2 có pha thêm antimon (Sb) này được tạo ra trên

màng mỏng SiO_x ($0 < x \leq 2$) đã được tạo ra trên nền kính (nền kính silicat natri-canxi) và có độ dày màng là 320nm.

Màng mỏng SiO_x ($0 < x \leq 2$) có độ dày màng là 70nm.

MBTC làm chất hỗ trợ được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 0,3 tính theo tỷ lệ nồng độ so với TTIP ($\text{MBTC (\%mol)}/\text{TTIP (\%mol)}$). Tỷ lệ nồng độ giữa MBTC và TTIP nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,1 ở Ví dụ 1 và nằm trong khoảng khác với khoảng này ở Ví dụ so sánh 1.

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

Fig.3 thể hiện mối liên quan giữa tỷ lệ nồng độ giữa MBTC và TTIP ($\text{MBTC (\%mol)}/\text{TTIP (\%mol)}$) và độ dày màng (nm) của màng mỏng TiO_2 đã tạo ra và cả độ đục dưới nguồn sáng C (%).

Các phương pháp đo độ dày màng của màng mỏng TiO_2 và độ đục dưới nguồn sáng C là như sau.

Độ dày màng của 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.

Độ mờ dưới nguồn sáng C: việc đo được thực hiện bằng cách sử dụng máy đo độ đục.

Để so sánh, độ đục dưới nguồn sáng C cũng được đo trước khi tạo màng mỏng TiO_2 .

Như thấy rõ từ Fig.3, khi tỷ lệ nồng độ giữa MBTC và TTIP tăng, thì độ dày màng của màng mỏng TiO_2 tăng và đạt trị số tối đa khi tỷ lệ nồng độ giữa MBTC và TTIP nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,1 (Ví dụ 1). Hơn thế nữa, mặc dù độ đục dưới nguồn sáng C trước khi tạo màng mỏng TiO_2 là khoảng 0,4%, song nó có giá trị thấp hơn 1% cho đến khi tỷ lệ nồng độ giữa MBTC và TTIP đạt 0,1 (Ví dụ 1), tăng đột ngột lên 1,8% khi tỷ lệ nồng độ giữa MBTC và TTIP bằng 0,14, và được giảm xuống khoảng 1% khi tỷ lệ nồng độ giữa MBTC và TTIP khoảng 0,28 (Ví dụ so sánh 1). Từ các kết quả này, có thể thấy rõ là khi tỷ lệ nồng độ giữa MBTC và TTIP nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,1, hiệu quả lắng đọng màng mỏng TiO_2 trở nên tối đa và độ đục dưới nguồn sáng C là bằng hoặc dưới 1% (Ví dụ 1).

Khi tỷ lệ nồng độ giữa MBTC và TTIP nhỏ hơn 0,02, các khuyết tật bề ngoài như sự không đều màu và sự không đều về độ đục (trạng thái không đều về bề ngoài) đã thấy được (Ví dụ so sánh 1).

Fig.4(a) và Fig.4(b) là các ảnh chụp nền kính được chụp từ phía màng mỏng TiO_2 , trong trường hợp màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên màng mỏng SnO_2 có pha thêm antimon (Sb) được tạo ra trên nền kính Fig.4(a) là trường hợp trong đó MBTC không được bổ sung (tỷ lệ nồng độ giữa MBTC và TTIP bằng 0) (Ví dụ so sánh 1) và Fig.4(b) là trường hợp trong đó MBTC được bổ sung vào với lượng 0,05 tính theo tỷ lệ nồng độ so với TTIP ($\text{MBTC (\%mol)}/\text{TTIP (\%mol)}$) (Ví dụ 1). Trong Fig.4(a) (Ví dụ so sánh 1), có sự phân bố (độ không đều) về màu phản xạ của màng mỏng TiO_2 , nhưng trên Fig.4(b) (Ví dụ 1), màu phản xạ của màng mỏng TiO_2 là đồng đều.

Ví dụ 2 và Ví dụ so sánh 2)

Trong ví dụ này và ví dụ so sánh, màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên màng mỏng SnO_2 có pha thêm antimon (Sb) bằng các phương pháp tương tự như ở Ví dụ 1. MBTC được bổ sung vào với lượng 0,05 tính theo tỷ lệ nồng độ so với TTIP ($\text{MBTC (\%mol)}/\text{TTIP (\%mol)}$). Bằng cách kiểm soát thời gian tạo ra màng, các mẫu khác nhau về độ dày màng của màng mỏng TiO_2 được chế tạo (Ví dụ 2).

Hơn nữa, cũng trong trường hợp MBTC không được bổ sung (TTIP 100%), các mẫu khác nhau về độ dày màng của màng mỏng TiO_2 được chế tạo (Ví dụ so sánh 2).

Hơn thế nữa, trong trường hợp MBTC không được bổ sung (TTIP 100%), mẫu mà trong đó màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên màng mỏng SnO_2 có pha thêm antimon (Sb) có độ đục dưới nguồn sáng C khoảng 0,8% cũng được chế tạo (Ví dụ so sánh 2).

Đối với các mẫu này, độ đục dưới nguồn sáng C được đo bằng các phương pháp giống như ở Ví dụ 1.

Fig.5 thể hiện mối liên quan giữa độ dày màng (nm) của màng mỏng TiO_2 và độ đục dưới nguồn sáng C (%).

Như thấy rõ từ Fig.5, trong cả trường hợp trong đó MBTC được bổ sung (Ví dụ 2) lẫn trường hợp trong đó MBTC không được bổ sung (Ví dụ so sánh 2), thì khi độ dày màng của màng mỏng TiO_2 tăng, thì độ đục dưới nguồn sáng C tăng và, khi độ dày màng của màng mỏng TiO_2 vượt quá mức 60nm, thì độ đục dưới nguồn sáng C tăng lên rõ rệt. Với trường hợp trong đó MBTC không được bổ sung (Ví dụ so sánh 2), khi được so sánh với trường hợp trong đó màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên màng mỏng SnO_2 có pha thêm antimon (Sb) có độ đục dưới nguồn sáng C khoảng 0,4, thì trường hợp trong đó màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên màng mỏng SnO_2 có pha thêm antimon (Sb) có độ đục dưới nguồn sáng C cao với giá trị được thể hiện khoảng 0,8. Hơn nữa, khi việc so sánh được tiến hành với trường hợp trong đó màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên màng mỏng SnO_2 có pha thêm antimon (Sb) có độ đục dưới nguồn sáng C khoảng 0,4, thì độ đục dưới nguồn sáng C là thấp trong trường hợp MBTC được bổ sung vào với lượng 0,05 tính theo tỷ lệ nồng độ so với TTIP ($\text{MBTC (\%mol)}/\text{TTIP (\%mol)}$) (Ví dụ 2), khi được so sánh với trường hợp MBTC không được bổ sung (Ví dụ so sánh 2).

Ví dụ 3 và Ví dụ so sánh 3

Trong ví dụ này và ví dụ so sánh, màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên màng mỏng SnO_2 có pha thêm antimon (Sb) bằng các phương pháp như ở ví dụ 1. MBTC được bổ sung vào với lượng 0,05 tính theo tỷ lệ nồng độ so với TTIP ($\text{MBTC (\%mol)}/\text{TTIP (\%mol)}$) Ví dụ 3.

Hơn nữa, cũng trong trường hợp MBTC không được bổ sung, màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên màng mỏng SnO_2 có pha thêm antimon (Sb) bằng các phương pháp như ở ví dụ 1 (Ví dụ so sánh 3).

Đối với các ví dụ này, hệ số làm mờ (SC) được đo bằng các phương pháp sau.

Bằng cách sử dụng phổ quang kế, hệ số truyền phổ, hệ số phản xạ trên bề mặt kính và hệ số phản xạ trên bề mặt có lớp phủ trong khoảng bước sóng từ 300nm tới 2500nm được đo. Hơn nữa, hệ số phát xạ trên bề mặt có lớp phủ được đo nhờ sử dụng máy đo độ phát xạ. Trên cơ sở các trị số đo được này, SC được

tính bằng cách áp dụng công thức tính đã được xác định trong phẩm: JIS R 3106:1998.

Hơn nữa, đối với các ví dụ này, hệ số phản xạ quang ánh sáng nhìn thấy (Rv) được đo bằng các phương pháp sau.

Trên cơ sở các giá trị đo được của hệ số phản xạ phổ đo được trên phổ quang kế, Rv được tính bằng cách áp dụng công thức tính đã được xác định trong phẩm: JIS R 3106:1998.

Hệ số phản xạ quang ánh sáng nhìn thấy (Rv) được đo cho cả phía mà trên đó màng mỏng TiO_2 được tạo ra (phía có lớp phủ) lẫn phía nền kính (phía kính).

Hơn nữa, để so sánh, SC và hệ số phản xạ quang ánh sáng nhìn thấy (Rv) cũng được đo trước khi tạo màng mỏng TiO_2 .

Fig.6 thể hiện mối liên quan giữa độ dày màng (nm) của màng mỏng TiO_2 và SC. Như thấy rõ từ Fig.6, trong cả hai trường hợp trong đó MBTC được bổ sung (Ví dụ 3) và trường hợp trong đó MBTC không được bổ sung (Ví dụ so sánh 3), SC đều thấp khi so sánh với SC trước khi tạo màng mỏng TiO_2 . Hơn thế nữa, trong trường hợp MBTC được bổ sung vào với lượng 0,05 tính theo tỷ lệ nồng độ so với TTIP ($\text{MBTC (\%mol)/TTIP (\%mol)}$) (Ví dụ 3), SC thấp so với trường hợp MBTC không được bổ sung (Ví dụ so sánh 3).

Fig.7 thể hiện mối liên quan giữa độ dày màng (nm) của màng mỏng TiO_2 và hệ số phản xạ quang ánh sáng nhìn thấy (Rv) (%). Như thấy rõ từ Fig. 7, ở mỗi trường hợp, hệ số phản xạ quang ánh sáng nhìn thấy (Rv) đều cao hơn ở phía mà trên đó màng mỏng TiO_2 được tạo ra (phía có lớp phủ, phía mà trên đó màng mỏng SnO_2 có pha thêm Sb được tạo ra trong trường hợp mẫu trước khi tạo màng mỏng TiO_2) so với phía nền kính (phía kính). Trong cả hai trường hợp trong đó MBTC được bổ sung (Ví dụ 3) và trường hợp trong đó MBTC không được bổ sung (Ví dụ so sánh 3), hệ số phản xạ quang ánh sáng nhìn thấy (Rv) đều cao hơn so với hệ số phản xạ quang ánh sáng nhìn thấy (Rv) trước khi tạo màng mỏng TiO_2 . Hơn thế nữa, hệ số phản xạ quang ánh sáng nhìn thấy (Rv) là cao hơn trong trường hợp MBTC được bổ sung vào với lượng 0,05 tính theo tỷ lệ nồng độ so với

TTIP (MBTC (%mol)/TTIP (%mol)) (Ví dụ 3) so với trong trường hợp MBTC không được bổ sung (Ví dụ so sánh 3).

Từ những kết quả này, có thể khẳng định rằng SC giảm khi hệ số phản xạ quang ánh sáng nhìn thấy (R_v) được nâng cao nhờ việc tạo ra màng mỏng TiO_2 . Hơn thế nữa, trong trường hợp MBTC được bổ sung vào với lượng 0,05 tính theo tỷ lệ nồng độ so với TTIP (MBTC (%mol)/TTIP (%mol)) (Ví dụ 3), có thể khẳng định rằng hệ số làm mờ (SC) thấp do việc nâng cao hệ số phản xạ quang ánh sáng nhìn thấy (R_v), khi được so sánh với trường hợp MBTC không được bổ sung (Ví dụ so sánh 3). Hơn nữa, trong trường hợp MBTC được bổ sung vào với lượng 0,05 tính theo tỷ lệ nồng độ so với TTIP (MBTC (%mol)/TTIP (%mol)) (Ví dụ 2), độ đục dưới nguồn sáng C cũng thấp. Do vậy, kính bức xạ thấp có hiệu quả cách nhiệt cao có thể được tạo ra.

Điều tin chắc là lý do hệ số phản xạ quang ánh sáng nhìn thấy (R_v) được cải thiện trong trường hợp MBTC được bổ sung vào với lượng 0,05 tính theo tỷ lệ nồng độ so với TTIP (MBTC (%mol)/TTIP (%mol)) (Ví dụ 3) khi được so sánh với trường hợp MBTC không được bổ sung (Ví dụ so sánh 3) đó là chỉ số khúc xạ của màng mỏng TiO_2 được tăng lên nhờ việc làm chắc lại màng mỏng TiO_2 được tạo ra và do đó hệ số phản xạ quang ánh sáng nhìn thấy (R_v) của kính được phủ được tăng lên.

Ví dụ 4 và Ví dụ so sánh 4

Trong ví dụ này và ví dụ so sánh, màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên màng mỏng SnO_2 có pha thêm antimon (Sb) bằng các phương pháp như ở ví dụ 1. MBTC được bổ sung vào với lượng 0,05 tính theo tỷ lệ nồng độ so với TTIP (MBTC (%mol)/TTIP (%mol)) (ví dụ, 4).

Hơn nữa, cũng trong trường hợp MBTC không được bổ sung, màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên màng mỏng SnO_2 có pha thêm antimon (Sb) bằng các phương pháp như ở ví dụ 1 (Ví dụ so sánh 4).

Đối với chúng, bề mặt nứt gãy được tiến hành quan sát dưới kính hiển vi quét điện tử (SEM). Để so sánh, cũng trước khi tạo màng mỏng TiO_2 , bề mặt nứt gãy được tiến hành quan sát dưới kính hiển vi quét điện tử (SEM).

Fig.8 là ảnh chụp SEM mặt cắt của màng mỏng SnO_2 có pha thêm antimon (Sb) được tạo ra trước khi tạo màng mỏng TiO_2 , tức là tạo ra trên nền. Fig.9 là ảnh chụp SEM mặt cắt sau khi tạo màng mỏng TiO_2 trong trường hợp MBTC không được bổ sung (Ví dụ so sánh 4). Fig.10 là ảnh chụp SEM mặt cắt sau khi tạo màng mỏng TiO_2 trong trường hợp MBTC được bổ sung vào với lượng 0,05 tính theo tỷ lệ nồng độ so với TTIP ($\text{MBTC} (\% \text{mol}) / \text{TTIP} (\% \text{mol})$) (Ví dụ 4). Như thấy rõ từ Fig.8 tới Fig.10, các cấu trúc cấu tạo mịn có thể quan sát được ở màng mỏng TiO_2 đã được tạo ra trong trường hợp MBTC không được bổ sung (Ví dụ so sánh 4) nhưng, cấu trúc cấu tạo mịn không thấy có ở màng mỏng TiO_2 đã được tạo ra và có thể khẳng định rằng màng mỏng TiO_2 đã được tạo ra có cấu trúc chặt trong trường hợp MBTC được bổ sung vào với lượng 0,05 tính theo tỷ lệ nồng độ so với TTIP ($\text{MBTC} (\% \text{mol}) / \text{TTIP} (\% \text{mol})$) (Ví dụ 4).

Sau đó, đối với cả hai loại mẫu (Ví dụ 4 và Ví dụ so sánh 4), sự thay đổi về các tỷ lệ thành phần nguyên tố (các mức hiện hữu của nguyên tố Ti và nguyên tố Sn) theo phương chiều dày từ bề mặt màng mỏng TiO_2 được đánh giá bằng ESCA (Quang phổ quang điện tử tia X). Fig.11 thể hiện mối liên quan giữa độ sâu từ bề mặt màng mỏng TiO_2 (thời gian phún xạ) và các tỷ lệ thành phần nguyên tố tính được trên cơ sở mỗi số nền tia X của $\text{Ti}2p$, $\text{Sn}3d5$ và $\text{O}1s$. Tuy nhiên, giá trị tuyệt đối của mức thành phần nguyên tố là không cần chính xác và việc so sánh chúng dưới dạng các giá trị tương đối là có hiệu quả.

Trường hợp trong đó MBTC được bổ sung vào với lượng 0,05 tính theo tỷ lệ nồng độ so với TTIP ($\text{MBTC} (\% \text{mol}) / \text{TTIP} (\% \text{mol})$) (Ví dụ 4) được thể hiện bằng đường nét chấm và trường hợp trong đó MBTC không được bổ sung (Ví dụ so sánh 4) được thể hiện bằng đường nét liền. Khi chú ý tới sự biến đổi về số nền $\text{Ti}2p$ và $\text{Sn}3d5$ trong vùng mặt phân cách (vùng mà ở đó thời gian phún xạ nằm trong khoảng từ 40 đến 180) giữa màng mỏng SnO_2 và màng mỏng TiO_2 , mỗi đường cong đều đặn đều có một điểm uốn đã thu được ở Ví dụ 4. Các đường cong

như vậy cho thấy rằng bề mặt chung giữa màng mỏng SnO_2 và màng mỏng TiO_2 trở nên không rõ ràng do sự ảnh hưởng của các chỗ nhấp nhô có mặt trên bề mặt màng mỏng SnO_2 .

Mặt khác, có xuất hiện một điểm mà ở đó sự uốn cong bị đứt quãng trong vùng mà ở đó thời gian phun xạ khoảng 100 ở Ví dụ so sánh 4. Hơn nữa, điểm này là một biên, số nền $\text{Ti}2p$ giảm đột ngột theo chiều sâu ở phía nông hơn và giảm từ từ ở phía sâu hơn. Trái lại, đối với $\text{Sn}3d5$, nó thay đổi từ giảm nhanh sang tăng chậm. Điều này cho thấy rằng lớp TiO_2 mật độ thấp có mặt trong vùng mặt phân cách region giữa màng mỏng SnO_2 và màng mỏng TiO_2 , ngoài sự ảnh hưởng của các chỗ nhấp nhô có mặt trên bề mặt màng mỏng SnO_2 .

Từ những điều này, điều được khẳng định là màng mỏng TiO_2 có cấu trúc chặt phát triển từ giai đoạn đầu của quá trình tạo màng nhờ việc bổ sung MBTC.

Ví dụ thử nghiệm 1

Trong ví dụ này thử nghiệm, màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên màng mỏng SnO_2 bằng các phương pháp tương tự như ở Ví dụ 1. Tuy nhiên, màng mỏng SnO_2 là màng mỏng SnO_2 có pha thêm flo (F) và độ dày màng nằm trong khoảng từ 210 đến 390nm. Màng mỏng SnO_2 có pha thêm F có tỷ lệ mol F/Sn bằng 0,3.

Đối với các mẫu này, độ đục dưới nguồn sáng C được đo bằng các phương pháp giống như ở Ví dụ 1. Đối với mỗi mẫu, các độ đục dưới nguồn sáng C trước khi và sau khi tạo màng mỏng TiO_2 được thể hiện trên Fig.12. Như thấy rõ từ Fig.12, đối với cả hai mẫu, trong trường hợp tạo ra màng mỏng TiO_2 , độ đục dưới nguồn sáng C được tăng lên. Tuy nhiên, mức gia tăng độ đục dưới nguồn sáng C (độ đục dưới nguồn sáng C sau khi tạo màng mỏng TiO_2 /độ đục dưới nguồn sáng C sau khi tạo màng mỏng TiO_2) khác nhau tùy thuộc vào các mẫu.

Đối với các mẫu này, khi bề mặt của màng mỏng SnO_2 trước khi tạo màng mỏng TiO_2 được quan sát dưới kính hiển vi nguyên tử (AFM), điều đã phát hiện ra là chúng khác nhau về các mẫu hình chỗ nhấp nhô mịn có mặt trên bề mặt của màng mỏng SnO_2 có các hạt tinh thể. Tin rằng sự khác nhau về các mẫu hình chỗ nhấp nhô mịn này có ảnh hưởng tới độ đục dưới nguồn sáng C sau khi tạo màng

mỏng TiO_2 . Các tác giả sáng chế đã sử dụng phương pháp định lượng mẫu hình chỗ nhấp nhô mịn là phương pháp so sánh thống kê các sườn dốc được tạo ra bởi các chỗ nhấp nhô của các vùng vi nhám và phương pháp so sánh thống kê sự gia tăng về diện tích bề mặt của mặt không đều so với mặt phẳng. Cụ thể, các phương pháp sau được tiến hành.

Ảnh chụp AFM thu được dưới dạng hình ảnh trong đó độ cao của mỗi điểm thu được bằng cách phân chia bề mặt màng mỏng SnO_2 (mặt X-Y) bằng lưới hai chiều được xử lý hình ảnh. Việc phân tích bằng phần mềm xử lý hình ảnh 3D cỡ nano "SPIPTM" (Scanning Probe Image Processor) của hãng Image Metrology Company" đã phát triển cho kính hiển vi có đầu dò quét được thực hiện bằng cách sử dụng các dữ liệu tọa độ $Z(X_k, Y_l)$ (mỗi k và l là số tự nhiên) cấu thành hình ảnh AFM, và mối liên quan giữa các trị số S_{dq} , tức là độ dốc căn quân phương và S_{dr} , tức là tỷ lệ diện tích bề mặt, được tính bằng phần mềm này, và độ đục dưới nguồn sáng C được thiết lập. Fig.13 và Fig.14 thể hiện mối quan hệ giữa chúng.

Như thấy rõ từ Fig.13, mẫu thể hiện mức gia tăng nhỏ nhất về độ đục dưới nguồn sáng C có S_{dq} lớn nhất và độ mờ có xu hướng tăng khi trị số này giảm. Ngoài ra, như thấy rõ từ Fig.14, mẫu thể hiện mức gia tăng nhỏ nhất về độ đục dưới nguồn sáng C có S_{dr} lớn nhất và độ mờ có xu hướng tăng khi trị số này giảm.

Đối với các mẫu (A tới E) được đánh giá trong Fig.13 và Fig.14, trị số PV tối đa (mức chênh lệch độ cao tối đa giữa các trị đo được) và độ nhám bề mặt (độ nhám bình phương trung bình, RMS) của bề mặt màng mỏng SnO_2 được xác định bằng phép đo AFM. Fig.15 cho thấy các khoảng biến thiên của trị số PV tối đa và độ nhám bề mặt (RMS) trên bề mặt màng mỏng SnO_2 . Như thấy rõ từ Fig.15, ở các mẫu này, độ nhám bề mặt (RMS) của bề mặt màng mỏng SnO_2 có các giá trị tương đương. Do đó, giá trị cao của S_{dq} , tức là độ dốc căn quân phương chứng tỏ các hạt tinh thể cấu thành bề mặt màng mỏng SnO_2 có đường kính hạt nhỏ. Hơn nữa, giá trị cao của S_{dr} , tức là tỷ lệ diện tích bề mặt cũng cho kết quả không trái ngược với kết luận rằng các hạt tinh thể cấu thành bề mặt màng mỏng SnO_2 có đường kính hạt nhỏ.

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.

Đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế này được nộp dựa trên cơ sở quyền ưu tiên của các Đơn patent Nhật No. 2013-238795 nộp ngày 19/11/2013 và No. 2014-075636 nộp ngày 1/4/2014, và được kết hợp vào đây bằng cách viện dẫn.

Hơn nữa, JIS R 3106:1998 được kết hợp vào đây bằng cách viện dẫn.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 bằng cách sử dụng phương pháp lắng phủ bằng hơi hóa học (CVD: chemical Vapor Deposition) ở áp suất khí quyển, trên màng mỏng SnO_2 được tạo ra trên/bên trên nền, trong đó khí nguyên liệu thô bao gồm titan tetraisopropoxit (TTIP) và thiếc clorua và lượng thiếc clorua nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,1, tính theo tỷ lệ nồng độ so với titan tetraisopropoxit (TTIP) (thiếc clorua (%mol)/TTIP (%mol)).
2. Phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 theo điểm 1, trong đó lượng thiếc clorua nằm trong khoảng từ 0,025 đến 0,08, tính theo tỷ lệ nồng độ so với titan tetraisopropoxit (TTIP) (thiếc clorua (%mol)/TTIP (%mol)).
3. Phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 theo điểm 1 hoặc 2, trong đó thiếc clorua là monobutyl thiếc trichlorua (MBTC) hoặc thiếc tetrachlorua (SnCl_4).
4. Phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 3, trong đó nền là nền kính và nền này có nhiệt độ nằm trong khoảng từ 520 đến 600°C ở thời điểm tạo màng mỏng TiO_2 .
5. Phương pháp tạo màng mỏng TiO_2 theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 4, trong đó màng mỏng SnO_2 chứa chất phụ gia là flo (F) hoặc antimon (Sb).
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_x ($0 < x \leq 2$) được tạo ra giữa nền và màng mỏng SnO_2 .
7. Kính được phủ, kính này bao gồm màng mỏng SnO_2 được tạo ra trên/bên trên nền kính và màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên màng mỏng SnO_2 này, trong đó màng mỏng SnO_2 có độ dày màng nằm trong khoảng từ 200 đến 500nm, màng

mỏng TiO_2 này có độ dày màng nằm trong khoảng từ 20 đến 60nm, độ đục dưới nguồn sáng C nhỏ hơn hoặc bằng 1%, trị số căn quân phương của các sườn dốc được tạo ra bởi các chỗ nhấp nhô có mặt trên bề mặt của màng mỏng SnO_2 lớn hơn hoặc bằng 0,58, và màng mỏng TiO_2 là màng TiO_2 có bổ sung thiếc và tỷ lệ mol của thiếc với titan nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,1.

8. Kính được phủ, kính này bao gồm màng mỏng SnO_2 được tạo ra trên/bên trên nền kính và màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên màng mỏng SnO_2 này, trong đó màng mỏng SnO_2 có độ dày màng nằm trong khoảng từ 200 đến 500nm, màng mỏng TiO_2 có độ dày màng nằm trong khoảng từ 20 đến 60nm, độ đục dưới nguồn sáng C nhỏ hơn hoặc bằng 1%, trên bề mặt của màng mỏng SnO_2 , diện tích bề mặt có các chỗ nhấp nhô là lớn hơn diện tích bề mặt phẳng không có các chỗ nhấp nhô với một giá trị lớn hơn hoặc bằng 17%, và màng mỏng TiO_2 là màng mỏng TiO_2 có bổ sung thiếc và tỷ lệ mol của thiếc với titan nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,1.

9. Kính được phủ, kính này bao gồm màng mỏng SnO_2 được tạo ra trên/bên trên nền kính và màng mỏng TiO_2 được tạo ra trên màng mỏng SnO_2 này, trong đó màng mỏng SnO_2 có độ dày màng nằm trong khoảng từ 200 đến 500nm, màng mỏng TiO_2 có độ dày màng nằm trong khoảng từ 20 đến 60nm, độ đục dưới nguồn sáng C nhỏ hơn hoặc bằng 1%, mức thay đổi về tỷ lệ có mặt của mỗi nguyên tố Ti và nguyên tố Sn theo hướng độ dày màng trong vùng mặt phân cách giữa màng mỏng SnO_2 và màng mỏng TiO_2 , được xác định bằng ESCA (Quang phổ quang điện tia X) thể hiện đường cong phân bố, đường cong này không có hai hoặc nhiều điểm uốn, và màng mỏng TiO_2 là màng mỏng TiO_2 có bổ sung thiếc và tỷ lệ mol của thiếc với titan nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,1.

10. Kính được phủ theo điểm 8 hoặc 9, trong đó trị số căn quân phương của các sườn dốc được tạo ra bởi các chỗ nhấp nhô có mặt trên bề mặt của màng mỏng SnO_2 là lớn hơn hoặc bằng 0,58.

11. Kính được phủ theo điểm 7 hoặc 9, trong đó trên bề mặt của màng mỏng SnO_2 , diện tích bề mặt có các chỗ nhấp nhô là lớn hơn diện tích bề mặt phẳng không có các chỗ nhấp nhô với một giá trị lớn hơn hoặc bằng 17%.
12. Kính được phủ theo điểm 7 hoặc 9, trong đó mức thay đổi về tỷ lệ có mặt của mỗi nguyên tố Ti và nguyên tố Sn theo hướng độ dày màng trong vùng mặt phân cách giữa màng mỏng SnO_2 và màng mỏng TiO_2 , được xác định bằng ESCA (Quang phổ quang điện tia X) thể hiện đường cong phân bố, đường cong này không có hai hoặc nhiều điểm uốn.
13. Kính được phủ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 7 tới 12, trong đó màng mỏng SiO_x ($0 < x \leq 2$) có độ dày màng nằm trong khoảng từ 40 đến 90nm được tạo ra giữa nền kính và màng mỏng SnO_2 .

FIG. 1

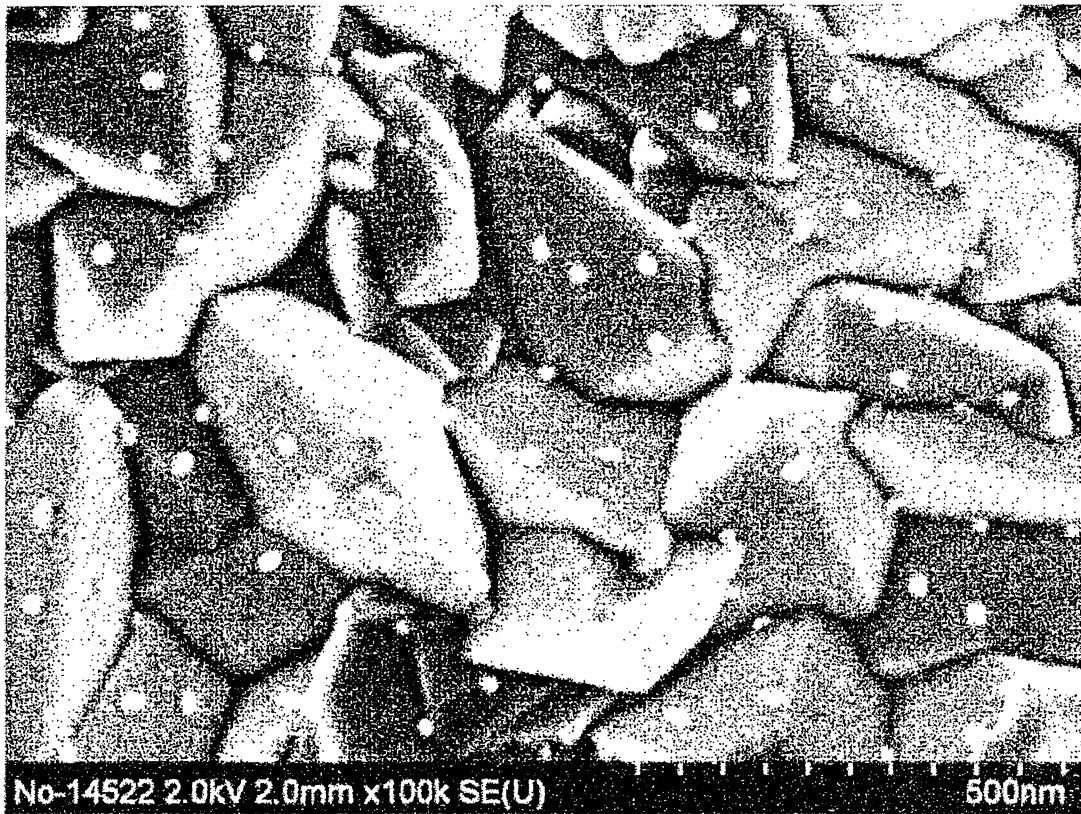


FIG. 2

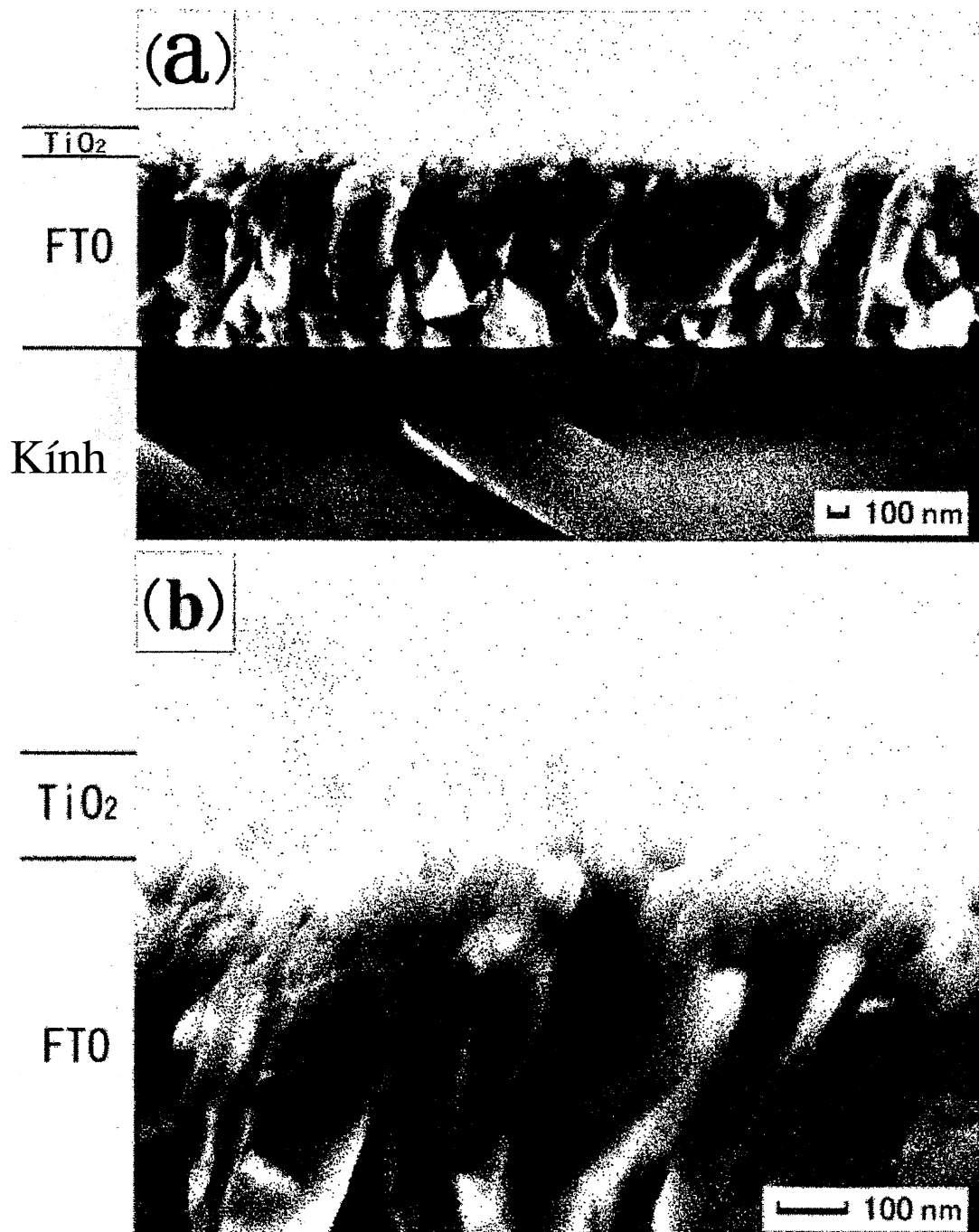


FIG. 3

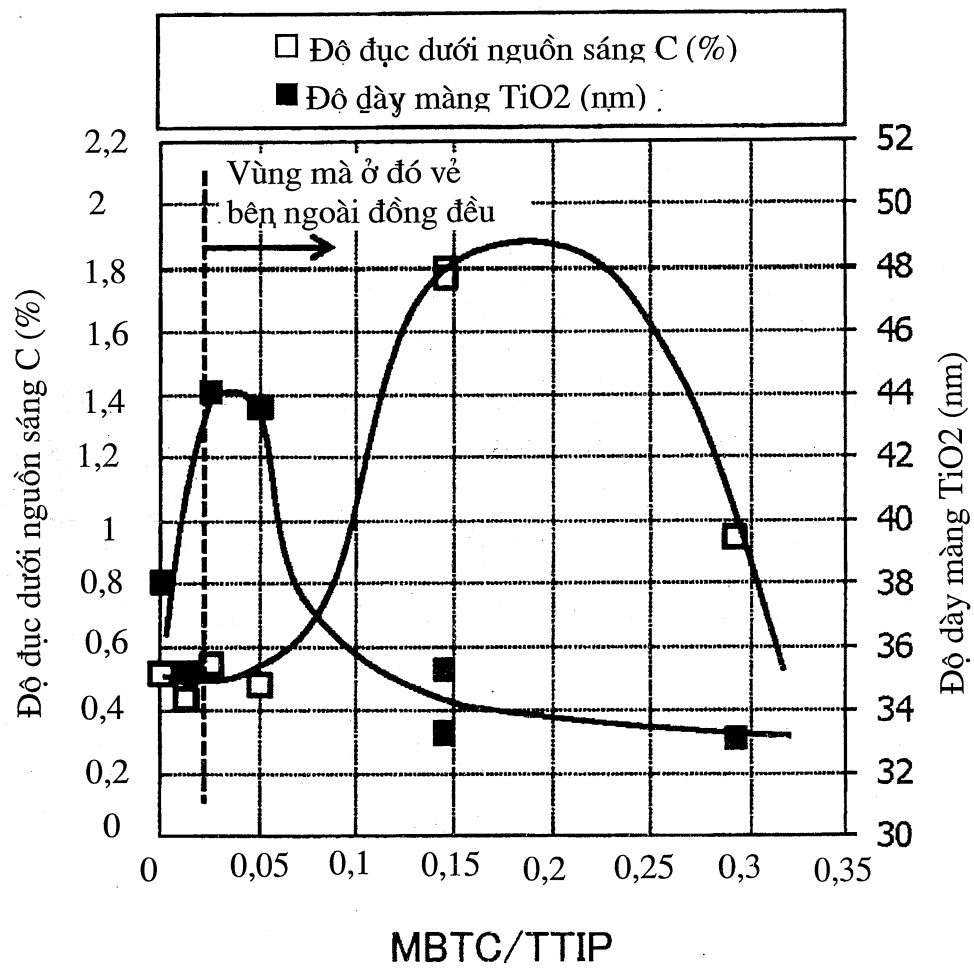
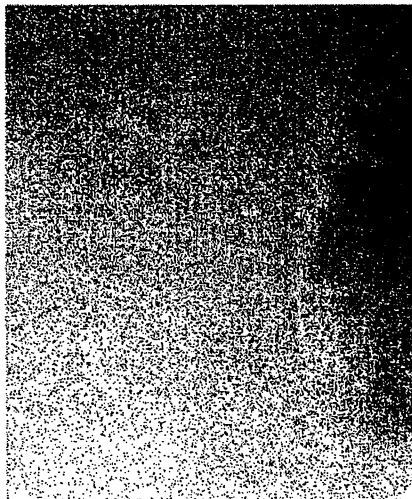


FIG. 4

(a)



(b)

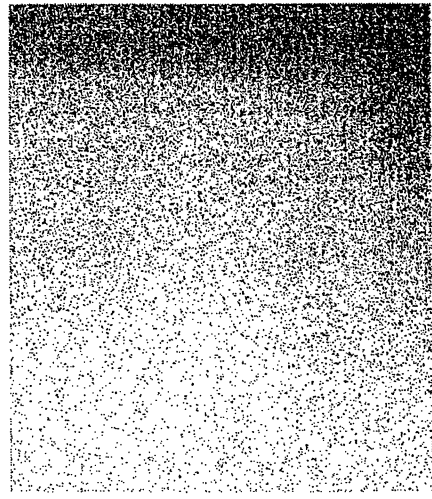


FIG. 5

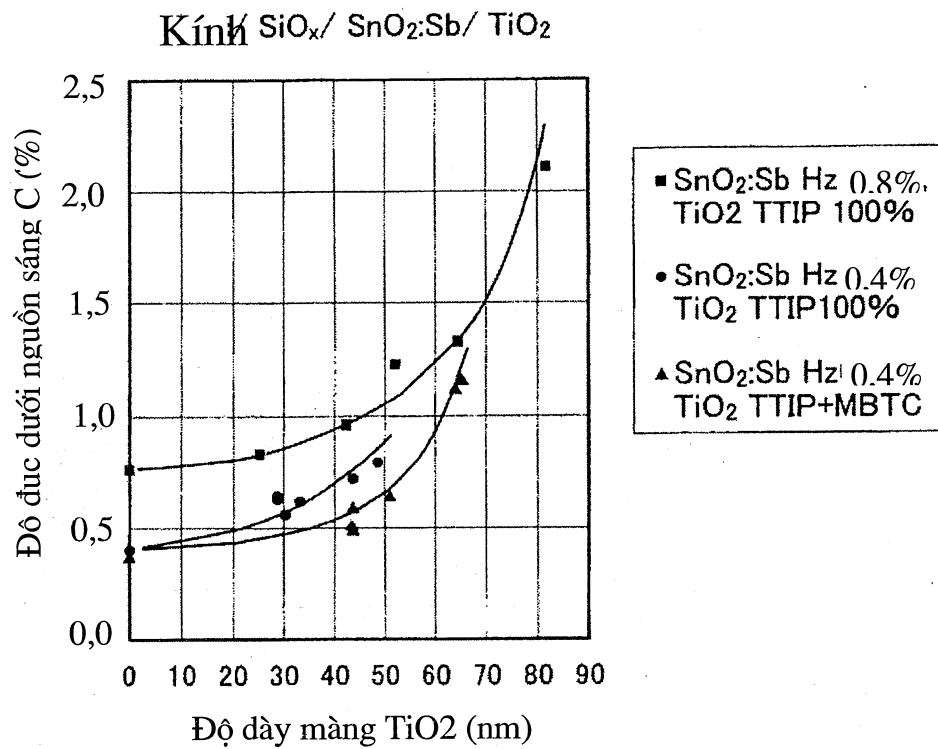


FIG. 6

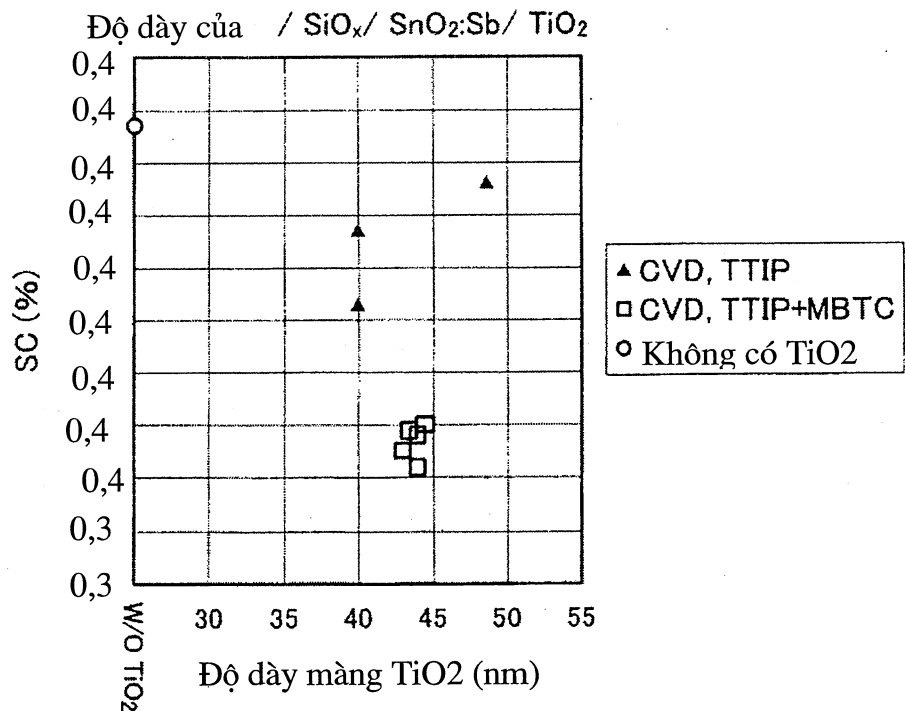


FIG. 7

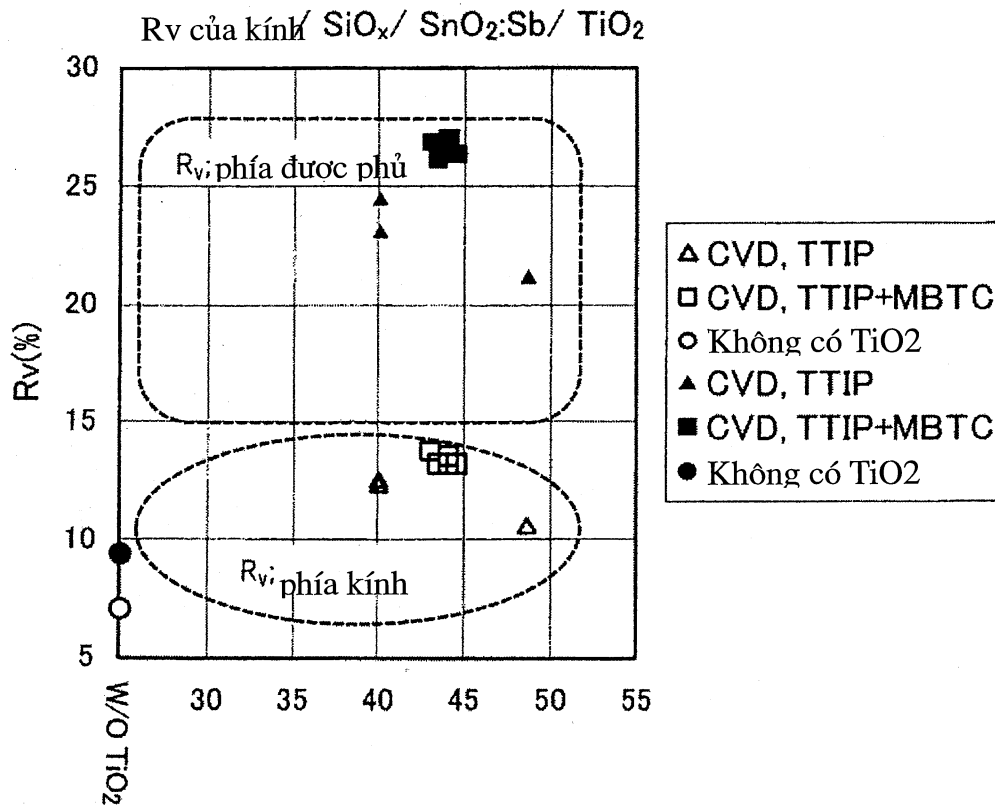


FIG. 8

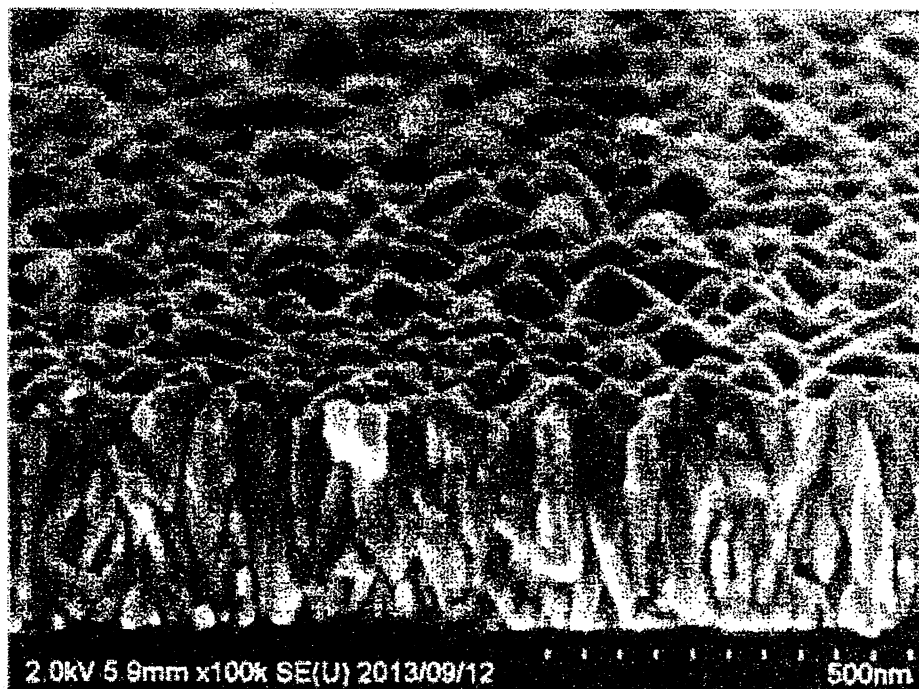


FIG. 9

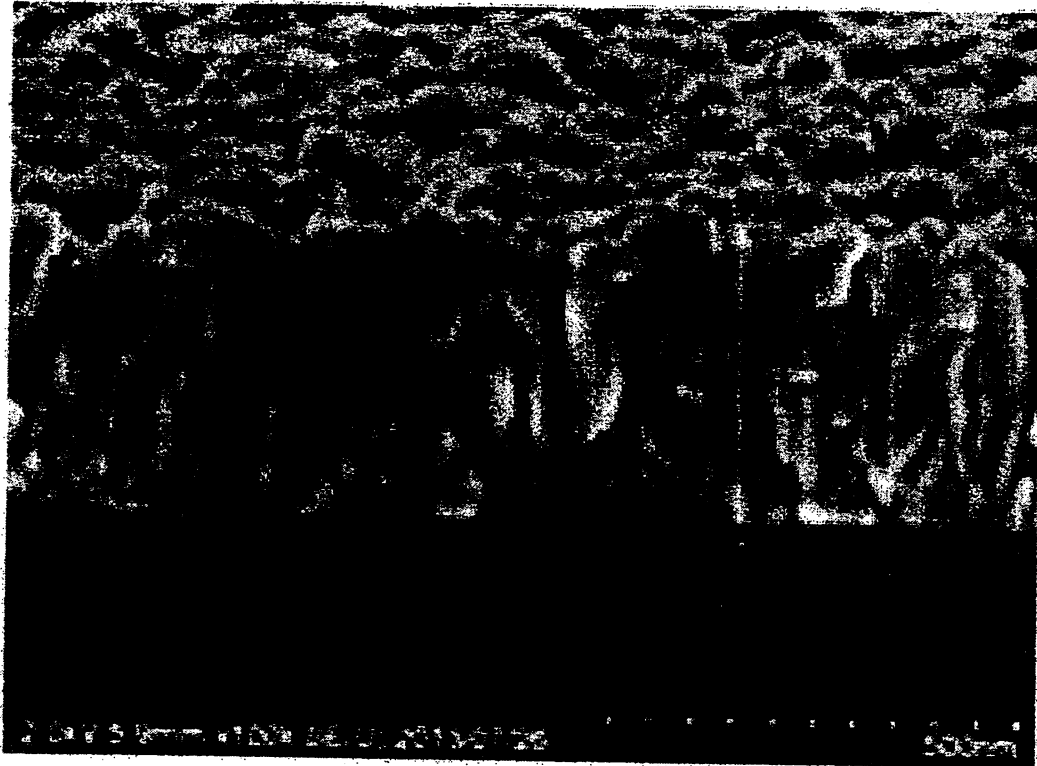


FIG. 10

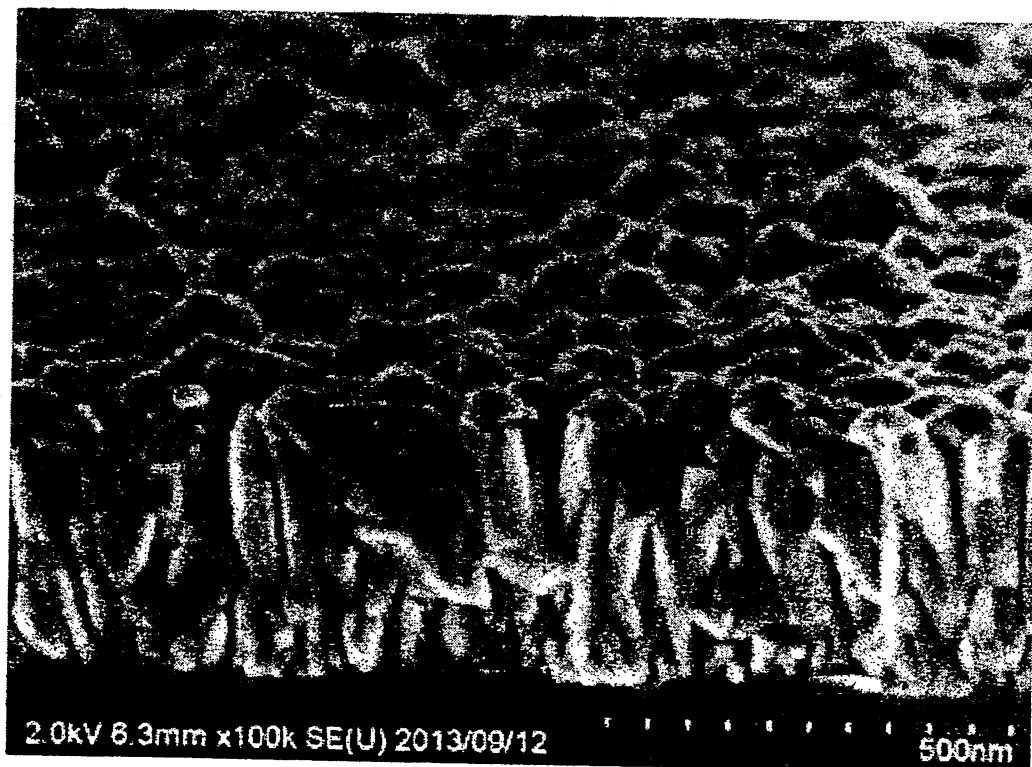


FIG. 11

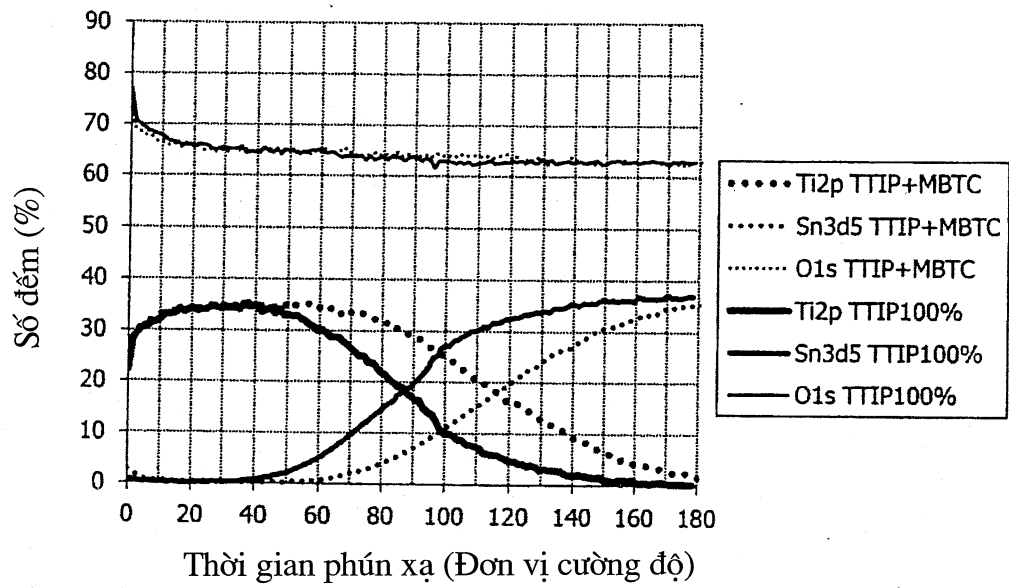


FIG. 12

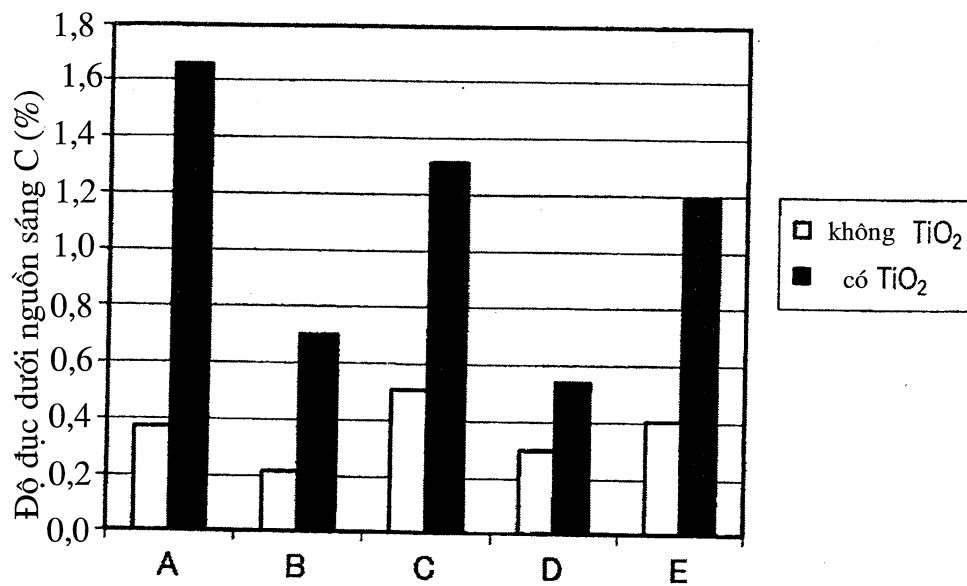


FIG. 13

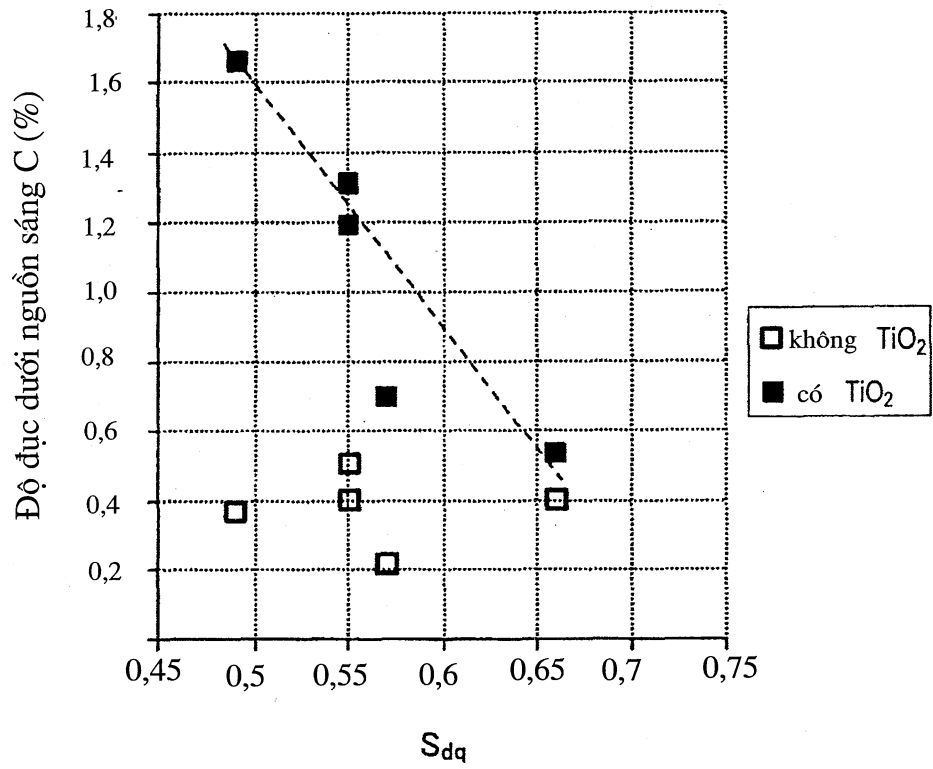


FIG. 14

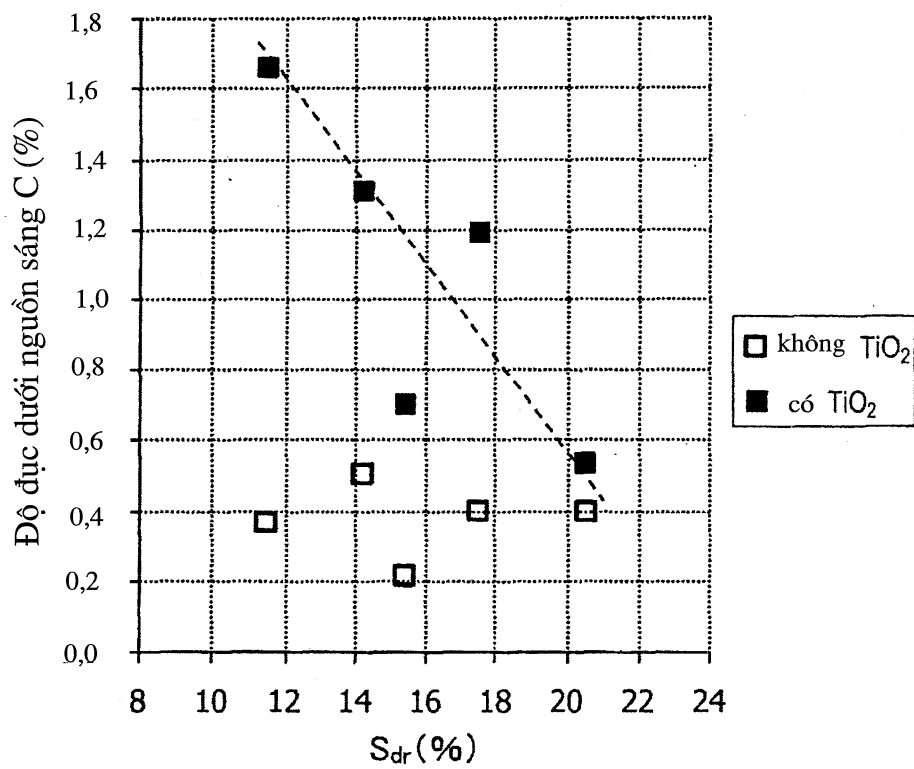


FIG. 15

