



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0014771
 (43) 공개일자 2016년02월11일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C03C 8/24</i> (2006.01) <i>C03C 27/06</i> (2006.01)
 <i>C03C 8/04</i> (2006.01) <i>C03C 8/08</i> (2006.01)
 <i>H01G 9/20</i> (2006.01) <i>H01L 51/52</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류(Coo. Cl.)
 <i>C03C 8/24</i> (2013.01)
 <i>C03C 27/06</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-7001550(분할)
 (22) 출원일자(국제) 2009년07월21일
 심사청구일자 2016년01월19일</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2011-7004444
 원출원일자(국제) 2009년07월21일
 심사청구일자 2014년07월15일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2016년01월19일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2009/004223
 (87) 국제공개번호 WO 2010/014161
 국제공개일자 2010년02월04일</p> <p>(30) 우선권주장
 61/084,007 2008년07월28일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 코닝 인코포레이티드
 미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 윈 리버프론트 플라자</p> <p>(72) 발명자
 로구노브, 스테판, 엘.
 미국, 뉴욕 14830, 코닝, 파인우드 서클 2780
 스크리더, 조셉, 에프.
 미국, 뉴욕 14830, 코닝, 웨스트 써드 스트리트 260</p> <p>(74) 대리인
 청운특허법인</p> |
|--|---|

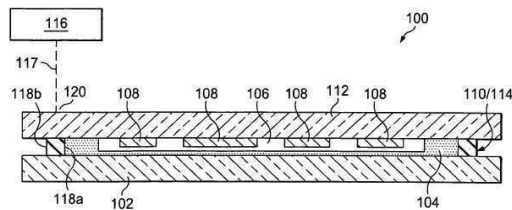
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 유리 패키지 내에 액체를 밀봉하는 방법 및 이로부터 얻어진 유리 패키지

(57) 요약

본 명세서에는 유리 패키지 내에 액체를 밀봉하는 방법 및 생성된 밀봉 유리 패키지가 기재되는데, 밀봉 유리 패키지는 예를 들어, 염료 태양 전지, 전기-습윤 디스플레이 또는 유기 발광 다이오드(OLED) 디스플레이일 수 있다.

대표도 - 도1b



- (52) CPC특허분류(Coo. Cl.)
C03C 8/04 (2013.01)
C03C 8/08 (2013.01)
H01G 9/2077 (2013.01)
H01L 51/5237 (2013.01)
H01L 51/5246 (2013.01)
Y02E 10/542 (2013.01)
Y02E 10/549 (2013.01)
-

특허청구의 범위

청구항 1

유리 패키지로써,

제1 유리판,

제2 유리판,

전도성 액체, 및

프릿을 포함하고, 상기 프릿은 하나 이상의 전이 금속으로 도프 처리된 유리를 포함하고, 적어도 제1 유리판 또는 제2 유리판의 열팽창 계수와 실질적으로 일치하는 열팽창 계수를 가지고,

여기서 상기 제1 유리판 및 제2 유리판은 제1 유리판과 제2 유리판 사이에 밀봉을 형성하는 프릿에 의해 서로 연결되고, 상기 프릿, 제1 유리판, 및 제2 유리판은 함께 전도성 액체를 함유하는 밀봉된 공간을 형성하는 유리 패키지.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 제1 유리판 또는 제2 유리판 중 적어도 하나는 $32-90 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}$ 범위의 CTE를 가지는 유리 패키지.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 제1 유리판 및 제2 유리판은 다른 조성물, 두께, 또는 CTE를 가지는 유리 패키지.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 전도성 액체는 제2 유리판의 굴절률과 실질적으로 일치하는 굴절률을 가지는 유리 패키지.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 전도성 액체는 인덱스 매칭 오일, 함침 오일, 전해질 요오드 용액, 증류수 또는 20-50% 에틸렌 글리콜-물을 포함하는 유리 패키지.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 전도성 액체의 굴절률 범위는 약 1.3 내지 약 1.9인 유리 패키지.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 제1 유리판 또는 제2 유리판 상에 적어도 하나의 전도성 코팅을 더 포함하는 유리 패키지.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 프릿은 $<350 \text{ } ^\circ\text{C}$ 의 유리 전이 온도 (T_g)를 가지는 유리 패키지.

청구항 9

청구항 8에 있어서,
 상기 프릿은 550°C의 밀봉 온도를 가지는 유리 패키지.

청구항 10

청구항 9에 있어서,
 상기 프릿은 약 $40\text{-}80 \times 10^{-7}^{\circ}\text{C}$ 범위의 CTE를 가지는 유리 패키지.

청구항 11

청구항 1에 있어서,
 상기 프릿은 5-20 μm 의 평균 입자 크기를 가지는 유리 패키지.

청구항 12

청구항 1에 있어서,
 상기 프릿은 5-10 μm 미만의 두께 변화를 가지는 유리 패키지.

청구항 13

청구항 1에 있어서,
 상기 프릿은 티타노-바나듐 유리, 철-바나듐 유리, 아연-바나듐 유리, Sn-Zn-포스페이트 유리, 혼합 알칼리 아연-포스페이트 유리, 바나듐-포스페이트 유리, Pb-보레이트 유리, 및 바나듐 및 납을 갖는 혼합 알칼리 아연-포스페이트 유리를 포함하는 유리의 그룹으로부터 선택되는 유리 패키지.

청구항 14

청구항 1에 있어서,
 상기 프릿은,
 K₂O (0-10 몰%);
 Fe₂O₃ (0-20 몰%);
 Sb₂O₃ (0-20 몰%);
 ZnO (0-20 몰%);
 P₂O₅(20-40 몰%);
 V₂O₅ (30-60 몰%);
 TiO₂ (0-20 몰%);
 Al₂O₃ (0-5 몰%);
 B₂O₃ (0-5 몰%);
 WO₃ (0-5 몰%); 및
 Bi₂O₃ (0-5 몰%)를 포함하는 유리 패키지.

청구항 15

청구항 1에 있어서,

상기 프릿은 착색제를 더 포함하는 유리 패키지.

청구항 16

청구항 1에 있어서,

상기 프릿은 적어도 20-30% 충전제 및 $40-80 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}$ 범위인 CTE를 가지는 유리 패키지.

청구항 17

청구항 16에 있어서,

상기 충전제는 열팽창 계수 (CTE) 저하 충전제를 포함하는 유리 패키지.

청구항 18

청구항 17에 있어서,

상기 프릿은 티타노-바나듐 유리, 철-바나듐 유리, 아연-바나듐 유리, Sn-Zn-포스페이트 유리, 혼합 알칼리 아연-포스페이트 유리, 바나듐-포스페이트 유리, Pb-보레이트 유리, 및 바나듐 및 납을 갖는 혼합 알칼리 아연-포스페이트 유리를 포함하는 유리의 그룹으로부터 선택되는 유리 패키지.

청구항 19

청구항 17에 있어서,

상기 CTE 저하 충전제를 제외한 프릿은 다음의 조성물을 가지는 유리 패키지:

K_2O (0-10 몰%);

Fe_2O_3 (0-20 몰%);

Sb_2O_3 (0-20 몰%);

ZnO (0-20 몰%);

P_2O_5 (20-40 몰%);

V_2O_5 (30-60 몰%);

TiO_2 (0-20 몰%);

Al_2O_3 (0-5 몰%);

B_2O_3 (0-5 몰%);

WO_3 (0-5 몰%); 및

Bi_2O_3 (0-5 몰%).

청구항 20

청구항 1에 있어서,

상기 유리 패키지는,

태양 전지;

전기-습윤 디스플레이; 또는

유기 발광 다이오드 장치를 포함하는 유리 패키지.

명세서

기술분야

[0001] 본 출원은 "패키지 내에 액체를 밀봉하는 방법 및 이로부터 얻어진 유리 패키지"라는 명칭으로 2008년 7월 28일 출원된 미국 특허 출원 제61/084,007호에 대한 우선권을 주장한다.

[0002] 본 출원은 유리 패키지 내에 액체를 밀봉하는 방법 및 이로부터 얻어진 밀봉된 유리 패키지에 관한 것이다. 밀봉된 유리 패키지의 일부 예는 염료 태양 전지, 전기 습윤 디스플레이, 및 유기 발광 다이오드(OLED) 디스플레이를 포함한다.

배경 기술

[0003] 적어도 일부는 최근 중동의 불확실성과 증가하는 화석 연료 가격으로 인하여, 지난 수년 동안 대체 에너지의 개발 및 사용이 증가하는 계기가 되었다. 연구의 여세를 모아왔던 대체 에너지 공급원 중 하나는, 태양의 광자를 전기로 전환하는 태양 에너지의 활용을 포함한다. 현재, 이를 달성하기 위하여 가장 널리 사용되는 방법은 실리콘 기저 광전지의 사용을 포함한다. 상대적으로 새로운 접근은 염료 감응 메소스코프 산화물(mesoscopic oxide) 입자의 사용을 포함하는 염료 태양 전지 기술에 기초한 새로운 형태의 태양 전지를 개발한 Michael Gratzel에 의하여 발견되었다. 오늘날, 염료 태양 전지는 일반적으로 두 전극 유리판 사이의 공간으로 구멍(들)을 통하여 전해질 액체를 삽입한 후 유리판의 하나 이상의 구멍을 밀봉하여 마무리하는 여러 단계를 실행하여 이루어진다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 비록 이러한 전해질 액체를 밀봉하기 위한 공정이 잘 되고 있기는 하지만, 염료 태양 전지를 만들기 위하여 덜 비싼 제조 공정을 가지는 것이 바람직할 것이다. 사실, 전기-습윤 디스플레이 및 OLED 디스플레이와 같은 액체를 함유하는 많은 다양한 형태의 유리 패키지를 제조하는 덜 비싼 제조 공정을 갖는 것이 바람직할 것이다. 이러한 필요성과 다른 필요성은 본 발명의 유리 패키지를 밀봉하기 위한 방법 및 이로부터 얻어진 유리 패키지에 의하여 충족된다.

과제의 해결 수단

[0005] 한 면에서, 본 발명은 (a) 제1 유리판을 제공하고; (b) 제2 유리판을 제공하고; (c) 제1 유리판 상에 프릿(frit)을 침적하고(deposit); (d) 프릿의 내부면 및 제1 유리판의 표면에 의하여 정해진 공간 내에 액체를 침적하고, 여기서 액체는 적어도 프릿의 내부면과 직접 접촉하고; (e) 프릿의 내부면 및 제1 유리판의 표면에 의하여 정해진 공간 내에 액체가 남아 있도록 제1 유리판 상의 프릿의 상부에 제2 유리판을 배치하고; 그리고 (f) 프릿이 용융되어 제1 유리판을 제2 유리판에 연결하고, 또한 제1 유리판과 제2 유리판 사이에 액체를 함유하는 밀봉(seal)을 형성하도록 프릿을 가열하는 밀봉 장치를 사용하는 단계에 의하여 유리 패키지를 밀봉하는 방법을 포함한다.

[0006] 다른 면에서, 본 발명은 제1 유리판 및 제2 유리판을 갖는 유리 패키지를 포함하는데, 여기서 제1 유리판 및 제2 유리판은, 제1 유리판과 제2 유리판 사이에 밀봉을 형성하고 또한 제1 유리판과 제2 유리판 사이에 액체를 함유하는 프릿에 의하여 서로 연결되고, 여기서 상기 프릿은 열팽창 계수(CTE) 저하 충전제의 예정된 함량과 하나 이상의 전이 금속으로 유리 도프 처리되고, 프릿이 용융되어 제1 유리판과 제2 유리판을 연결하는 밀봉을 형성할 때, CTE 저하 충전제는, 상기 액체가 프릿을 침투하고, 프릿과 제2 유리판 사이의 계면 외부로 증발될 수 있게 하는 것이다.

[0007] 또 다른 면에서, 본 발명은 프릿에 의하여 서로 연결된 제1 유리판 및 제2 유리판을 포함하는 유리 패키지를 향하여 빛을 발산하는 밀봉 장치를 포함하는데, 여기서 제1 유리판과 제2 유리판은, 내부에 액체가 함유된 프릿에 의하여 정해진 이들 사이의 공간을 가지고, 그리고 상기 빛은, 밀봉선을 따라 프릿에서 실질적으로 일정한 온도를 유지하는 식으로 프릿을 가열하는 한편, 프릿은 용융되어 제1 유리판과 제2 유리판을 연결하고, 또한 제1 유리판과 제2 유리판 사이에 상기 액체를 함유하는 밀봉을 형성한다.

[0008] 본 발명의 추가적인 면은 이어지는 상세한 설명, 도면, 및 청구항에서 일부 설명되고, 그리고 일부는 상세한 설명으로부터 유도되거나 본 발명의 실시예에 의하여 얻어질 수 있다. 앞의 일반적인 기재와 이어지는 상세한 설명 모두는 개시된 본 발명을 예시하거나 설명하기 위한 것일 뿐 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니라는 것이 이해될 것이다.

발명의 효과

[0009]

본 발명에 따르면, 밀봉 유리 패키지를 제조하는데 제조 단계의 수가 매우 감소되고, 이로서 또한 밀봉 유리 패키지의 비용이 감소된다. 특히, 액체가 두 개의 밀봉된 유리판 사이의 공간으로 공극(들)을 통하여 삽입된 후에는, 유리판 내의 하나 이상의 공극을 더 이상 밀봉할 필요가 없다. 또한, 프릿이 유리 패키지 내에 위치한 재료 두께의 허용 범위를 줄일 수 있기 때문에, 밀봉 유리 패키지의 반복성은 향상된다. 밀봉 유리 패키지 제조 속도는 레이저 밀봉 프릿 공정을 사용하여 증가될 수 있다. 내부에 배치된 액체를 갖는 유리 패키지(100)의 밀봉은 특수 주입 장치 및 비용이 드는 밀봉 유리 패키지의 점검 필요성을 줄인다.

도면의 간단한 설명

[0010]

첨부된 도면과 함께 고려될 때 이어지는 상세한 설명에 의하여 본 발명의 보다 더 완전한 이해가 이루어질 것이다:

도 1a 및 1b는 각각 본 발명에 따른 밀봉된 유리 패키지의 상면도 및 단면도를 도시한다;

도 2는 본 발명에 따른 밀봉된 유리 패키지를 제조하는 방법의 단계를 설명하는 흐름도이다;

도 3은 염료 태양 전지(밀봉 유리 패키지의 한 형태)가 본 발명에 따라 제조될 수 있는 방법에 대한 접근을 설명하는 것을 돕기 위하여 사용된 그림이다;

도 4a-4g는 본 발명에 따라 밀봉되었던 실험 유리 패키지와 관련된 다양한 그래프와 사진을 도시한다; 그리고

도 5a-5g는 본 발명에 따른 유리 패키지를 밀봉(기밀 밀봉)하기 위하여 사용될 수 있는 여러 밀봉 기술을 설명하는 것을 돕기 위하여 사용된 그림이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011]

도 1-5를 참조로, 본 발명에 따른 밀봉된 유리 패키지(100) 및 유리 패키지(100)를 밀봉하기 위한 방법이 개시된다. 밀봉 방법(200)은 액체(104) 및 임의로 하나 이상의 성분(106)을 함유하는 두 유리판 (102) 및 (112)을 포함하는 유리 패키지(100)를 밀봉하는 것과 관련하여, 이하에서 설명된다. 예를 들어, 유리 패키지(100)는 염료 태양 전지(100) 또는 전기-습윤 디스플레이(100)일 수 있다. 또한, 밀봉 방법(200)은 액체(104)가 OLED(106)를 분해하지 않는다는 가정 하에서 내부에 배치된 액체(104)를 갖는 OLED 디스플레이(100)를 밀봉하는데 사용될 수 있는데, 여기서 액체(104)의 존재는 기관 사이의 겹을 증진할 수 있고, 이로 인하여 유리를 지지하고, 문제되는 뉴턴 링(Newton ring)을 감소시키고, 그리고 대형의 액체-비함유 OLED 디스플레이와 통상적으로 관련되는 문제점인 휨(sag)과 터치 문제를 피하게 된다. 따라서, 본 발명은 어떤 특정 형태의 액체 함유 밀봉 유리 패키지로 제한되는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0012]

도 1a 및 1b는 본 발명에 따른 밀봉 유리 패키지(100)의 기본 성분들을 도시하는 상면도 및 단면도이다. 밀봉 유리 패키지(100)는 제1 유리판(102), 액체(104), 하나 이상의 요소-전극 (106) 및 (108) (임의), 프릿(110) 및 제2 유리판(112)을 포함한다. 밀봉 유리 패키지(100)는 액체(104)를 함유하고, 제1 유리판(102)과 제2 유리판(112) 사이에 배치된 하나 이상의 성분(106) (존재하는 경우)을 보호하는 프릿(110)에 의하여 형성된 밀봉(114)(예: 기밀 밀봉(hermetic seal(114)))으로부터 형성된다. 전극(108) (존재하는 경우)은 요소(들)(106)과 연결되고 또한 밀봉(114)을 통과하여, 외부 장치(도시되지 않음)에 연결될 수 있다. 밀봉(114)은 액체(104), 요소(들)(106) (존재하는 경우) 및 적어도 전극(108) (존재하는 경우)의 일부가 밀봉(114)의 둘레 내에 존재하도록, 유리 패키지(100)의 둘레 주위에 전형적으로 존재한다. 밀봉(114)이 프릿(110)을 용융하여 어떻게 형성되는지와 밀봉(114)을 형성하기 위하여 프릿(110)을 가열하여 용융하는데 사용되는 밀봉 장치(116) (예: 레이저(116) 또는 적외선 램프(116))와 같은 부수적인 요소들은 도 2-5와 관련하여 아래에 보다 상세하게 설명된다.

[0013]

도 2는, 본 발명에 따른 밀봉 유리 패키지(100)를 제조하는 방법(200)의 단계들을 도시하는 흐름도이다. 단계 (202) 및 (204)를 시작으로, 제1 유리판(102)과 제2 유리판(112)이 밀봉 유리 패키지(100)를 제조할 수 있도록 제공된다. 한 구체예에서, 제1 및 제2 유리판, (102) 및 (112)는 소다 석회 유리판, 또는 Code 1737 유리 또는 Eagle 2000™ 유리라는 브랜드명으로 코닝 인코포레이티드에 의하여 제조되어 판매되는 것과 같은 유리판과 같은 투명 유리판이다. 그 대신, 제1 및 제2 유리판, (102) 및 (112)는 아사히 그라스 사(Asahi Glass Co.) (예: OA10 유리 및 OA21 유리), 니폰 일렉트릭 그라스 사(Nippon Electric Glass Co.), NH테크노 (NHTechno) 및 삼

성 코닝 정밀 그라스 사(Samsung Corning Precision Glass Co.) (예를 들면)와 같은 회사에서 제조되어 판매되는 것과 같은 투명 유리판일 수 있다. 원한다면, 유리판 (102) 및 (112)의 어느 하나 또는 양쪽 모두가 불투명일 수 있다. 또한, 유리판 (102) 및 (112)는 $32-90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 범위의 열팽창 계수 (CTE)를 가질 수 있는데, 디스플레이 적용에서는 더 비싼 저 CTE 유리를 사용할 수 있고, 태양 전지 적용에서는 저렴한 고 CTE 유리를 사용할 수 있다.

[0014] 단계 (206)에서, 제1 유리판(102) 표면 상에 폐쇄-루프를 형성하는 식으로 프릿(110)은 제1 유리판(102)의 에지(edge)를 따라 침적된다. 예를 들어, 프릿(106)은 제1 유리판(102)의 프리 에지(free edge)로부터 약 1mm 떨어져 있을 수 있다. 한 구체예에서, 프릿(110)은 철, 구리, 바나듐, 및 네오디뮴 (예를 들어)을 포함하는 균으로부터 선택되는 하나 이상의 흡수 이온(예: 전이 금속)을 함유하는 저온 유리 프릿이다. 프릿(110)은 또한 두 유리판 (102) 및 (112)의 열팽창 계수(CTE)에 일치하거나(match) 실질적으로 일치하도록 프릿(110)의 CTE를 낮추는 충전제(예: 전환 충전제, 첨가 충전제)로 도프 처리될 수 있다. 그러나, CTE $90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 를 갖는 소다 석회 유리판 (102) 및 (112)가 CTE $35-40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 를 갖는 프릿(100)으로 밀봉되는 경우 실험이 실시되었기 때문에 프릿(110)의 CTE를 유리판 (102) 및 (112)의 CTE에 일치시킬 필요는 없다. 한 구체예에서, 프릿(110)은 $40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 미만인 CTE를 가질 수 있고, 그리고 제1 판(102) 및 제2 판(112)은 $32-90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 범위의 CTE를 가질 수 있다. 사용될 수 있는 여러 다른 대표적 프릿(110)의 조성은 표 1-4와 관련하여 아래에서 상세하게 설명된다.

[0015] 단계 (208)(임의)에서, 프릿(110)은 제1 유리판(102)에 예비-소결될 수 있다. 이를 성취하기 위하여, 제1 유리판(102) 상으로 침적된 프릿(110)은 제1 유리판(102)에 부착될 수 있도록 가열될 수 있다. 예를 들어, 예비-소결 단계(208)는 가열로 내에 제1 유리판(102)과 침적된 프릿(110)을 배치하여 실시될 수 있는데, 이들을 1시간 동안 400°C 에서 가열한 다음 프릿(110)과 제1 유리판(102)의 균열을 방지하도록 제어된 속도로 냉각한다. 원한다면, 예비-소결된 프릿(110)을 분쇄하여 $5-10\mu\text{m}$ (예를 들어) 미만으로 두께 변화를 줄일 수 있다.

[0016] 단계 (210)에서, 액체(104)를 프릿(110)의 내부면(118a)과 제1 유리판(102)의 표면으로 정해진 공간 내에 침적한다. 한 구체예에서, 액체(104)를 적어도 프릿(110)의 내부면(118a)과 접촉시킨다. 다른 구체예에서, 액체(104)는 제1 유리판(102) 상의 프릿(110)의 내부면(118a) 및 외부면(118b) 모두와 접촉할 수 있다. 이 경우, 제1 유리판(102)과 프릿(110)은 액체(104) 내에 적어도 부분적으로 잠겨질 것이다.

[0017] 단계 (212)(임의)에서, 요소(106) (예: OLED(106)) 및 연결된 전극(108)은 제2 유리판(112) 상으로 침적된다. 만약 액체(104) 만을 함유하는 유리 패키지(100)가 본 발명의 밀봉 공정에 따라 제조된다면 이 특정 단계는 생략될 수 있다.

[0018] 단계 (214)에서, 제2 유리판(112)은 액체(104)가 프릿(110)의 내부면(118a) 및 제1 유리판(102)의 표면에 의하여 정해진 공간에 남아 있도록 제1 유리판(102) 상의 프릿(110) 상부에 위치한다. 원한다면, 요소-전극 (106) 및 (108) (존재하는 경우)이 프릿의 내부면(118a) 및 임의로 외부면(118b)과 직접 접촉하는 액체(104)와 접촉하도록 제2 유리판(112)은 프릿(110) 상부에 위치할 수 있다.

[0019] 단계 (216)에서, 프릿(110)이 제1 유리판(102)과 제2 유리판(112)을 결합하는 밀봉(114)(예: 기밀 밀봉(114))을 형성하는 식으로, 프릿(110)은 밀봉 장치(116) (예: 레이저(116), 적외선 램프(116))에 의하여 가열된다(도 1b 참조). 밀봉(114)은 또한 제1 유리판(102)과 제2 유리판(112) 사이에 액체(104)를 함유한다. 또한, 밀봉(114)은, 예를 들어 주변 환경 내에 존재하는 산소와 수분이 밀봉 유리 패키지(100)로 도입되는 것을 방지하여 요소(들)(106) (만약 있다면)을 보호할 수 있다.

[0020] 원한다면, 프릿(110)이 용융되어 제1 유리판(102)이 제2 유리판(112)에 연결되는 밀봉(114)을 형성하는 동안, 전극(108)(사용된다면)이 차지하는 영역과 전극(108)이 없는 영역을 가지는 프릿(110)을 따라 (예: 밀봉선(120))을 따라 빛(117)이 이동할 때 프릿의 온도가 실질적으로 일정한 온도로 상승되는 식으로 프릿(110)을 가열하는 빛(117) (레이저 빔(117))을 발산하기 위하여 밀봉 장치(116)가 사용될 수 있다. 이러한 정온 밀봉 기술은 어떤 대표적 유리 패키지(100) 및 유리 패키지(100)를 제조하는데 사용될 수 있는 어떤 대표적 프릿(110)에 대한 검토가 제공된 후 보다 상세하게 설명된다.

[0021] 대표적 염료 태양 전지(100)

[0022] 도 3은, 본 발명의 밀봉 방법(200)에 따라 염료 태양 전지(100)가 어떻게 제조될 수 있는지에 대한 접근을 개략

적으로 설명하는 그림이다. 첫째, 유리판(102)은 인듐 주석 산화물(ITO)로 코팅되어 제공된다 (참조 번호 "1" 참조). 한가지 예로, 유리판(102)은 소다 석회 유리판 또는 Code 1737 유리 또는 Eagle 2000™ 유리라는 브랜드명으로 코닝 인코포레이티드에 의하여 제조되는 유리판과 같은 투명 유리판일 수 있다. 프릿(110)(프릿 페이스트(110))은 유리판(102) 상에 페쇄-루프를 형성하는 식으로 유리판(102)의 에지를 따라 침적될 수 있다. 예를 들어, 프릿(110)은 Sb₂O₃ (7.4 몰%), ZnO (17.6 몰%), P₂O₅ (26.5 몰%), V₂O₅ (46.6 몰%), TiO₂ (1.0 몰%), 및 Al₂O₃ (1.0 몰%)의 조성 및 <3 마이크론의 평균 입자 크기를 가지는 β-유크립타이트 유리-세라믹 CTE 저하 충전제 30% 이상을 가질 수 있다. 그 다음, 프릿(110)은 1시간 동안 400℃에서 가열하는 가열로로 유리판(102)과 침적된 프릿(110)을 배치하여 프릿이 유리판(102)에 부착되도록 프릿(110)을 예비-소결한 다음 제어된 속도로 냉각될 수 있다.

[0023] 둘째, 전도성 액체(104)는 프릿(110)의 내부면(118a)과 유리판(102) (참조 번호 "2" 참조)의 표면에 의하여 정해진 공간 내에 침적된다. 도시된 바와 같이, 전도성 액체(104)는 프릿(110)의 내부면(118a)과 접촉한다. 그 대신, 액체(104)는 유리판(102) 상의 프릿(110)의 내부면(118a) 및 외부면(118b)과 접촉할 수 있다. 이 경우, 제1 유리판(102)과 프릿(110)은 액체(104) 내에 적어도 부분적으로 잠길 수 있다.

[0024] 셋째, 인듐 주석 산화물(ITO) 또는 예를 들어 FTO 철 주석 산화물, 임의의 다른 전도성 코팅과 접촉하는 유리판(112)이 제공된다 (참조 번호 "3" 참조). 한 구체예에서, 유리판(112)은 소다 석회 유리판 또는 Code 1737 유리 또는 Eagle 2000™ 유리라는 브랜드명으로 코닝 인코포레이티드에 의하여 제조된 유리판과 같은 투명 유리판일 수 있다. 그 다음, 페이스트(124) (예: 티탄 페이스트(124))는 유리판(112) 표면에 적용된다. 유리판(112)과 적용된 페이스트(124)는 유리판(112)에 페이스트(124)가 부착되도록 소결된다.

[0025] 넷째, 착색제(126)(예: 루테튬)가 유리판(112) (참조 번호 "4" 참조) 상에 배치된 소결된 페이스트(124)에 첨가될 수 있다. 참조 번호 1-2와 연결된 단계 이후, 이전, 또는 동시에 실시될 수 있기 때문에, 참조 번호 1-2 및 3-4와 관련된 단계의 순서는 중요하지 않다.

[0026] 다섯째, 유리판(112)은 액체(104)가 잔존하고, 프릿(110)의 내부면(118a)으로 정해진 공간에 공기 버블이 포획되지 않도록 유리판(102) 상의 프릿(110) 상부에 배치된다. 그 다음, 밀봉 장치(116) (예: 레이저(116), 적외선 램프(116))는 두 유리판 (102)과 (112)를 연결하는 밀봉(114)(예: 기밀 밀봉(114))을 형성하기 위하여 프릿(110)을 가열하는 빔(117)을 발산한다. 도시된 바와 같이, 밀봉 장치(116)는 제2 유리판(112) 상에 위치하여, 두 유리판 (102) 및 (112)을 부착하기 위하여 프릿(110)을 가열하여 용융할 수 있도록 제2 유리판(112)을 통하여 빔(117)을 유도한다. 그 대신, 밀봉 장치(116)는 제1 유리판(102) 아래에 위치하여, 두 유리판 (102) 및 (112)을 부착하기 위하여 프릿(110)을 가열하여 용융할 수 있도록 제1 유리판(102)을 통하여 빔(117)을 유도할 수 있다.

[0027] 전형적인 염료 태양 전지의 기본 요소과 특징 중 일부에 대한 보다 더 상세한 설명을 위하여, 다음의 참고문헌을 제시한다:

[0028] 1. Bernard Wenger et al. "Rationale for Kinetic Heterogeneity of Ultrafast Light-Induced Electron Transfer from Ru(II) Complex Sensitizers to Nanocrystalline TiO₂", Laboratory for Photonics and Interfaces, Institute of Chemical Sciences and Engineering, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, 1015 Lausanne, Switzerland, December 31, 2004 (개정 원고, July 23, 2005).

[0029] 2. Michael Gratzel "Mesoscopic Solar Cells for Electricity and Hydrogen Production from Sunlight" Chemistry Letters Vol.34, No.1 (2005).

[0030] 3. R. Sastrawan et al. "Glass Frit-Sealed Dye Solar Cell Module with Integrated Series Connections", Solar Energy Material and Solar Cells, Volume 90, Issue 11, pp. 1680-1691, July 6, 2006.

[0031] 4. "Method of Manufacturing Photoelectric Conversion Element"라는 명칭의 미국 특허 출원 공개 제 2006/0160265호 A1.

[0032] 상기 문헌의 내용은 본 명세서에 참고로 삽입된다.

[0033] 이들 문헌을 검토해보면, 본 발명의 밀봉 유리 패키지(100) 및 밀봉 방법(200)은 선행 기술과 비교하여 여러 장점을 가지는 것이 이해될 수 있다. 이들 장점 중 일부가 다음에 나열되어 있다:

[0034] 밀봉 유리 패키지(100)를 제조하는데 사용되는 제조 단계의 수가 매우 감소되고, 이로서 또한 밀봉 유리 패키지

(100)의 비용이 감소된다. 특히, 액체가 두 개의 밀봉된 유리판 사이의 공간으로 공극(들)을 통하여 삽입된 후에는, 유리판 내의 하나 이상의 공극을 더 이상 밀봉할 필요가 없다.

[0035] 프릿(110)이 유리 패키지(100) 내에 위치한 재료(106) 두께의 허용 범위를 줄일 수 있기 때문에, 밀봉 유리 패키지(100)의 반복성은 향상된다.

[0036] 밀봉 유리 패키지(100)의 제조 속도는 레이저 밀봉 프릿 공정을 사용하여 증가될 수 있다.

[0037] 내부에 배치된 액체(104)를 갖는 유리 패키지(100)의 밀봉은 특수 주입 장치 및 비용이 드는 밀봉 유리 패키지(100)의 점검 필요성을 감소시킨다. 이로 인하여 더 높은 수율 및 더 낮은 비용이 초래된다.

[0038] 실험적 유리 패키지(100)

[0039] 본 발명에 따라 유리 패키지(100) (염료 태양 전지(100), 전기-습윤 디스플레이(100), OLED 디스플레이(100) 등...이 될 수 있음) 내에 액체(104)를 밀봉하도록 여러 실험이 실시되었다. 이 실험 및 이 실험의 결과는 도 4a-4g와 관련하여 이 후에 설명된다.

[0040] 도 4a에는, 유리 패키지(100) 내에 액체(104)의 밀봉을 시험하기 위하여 다른 실험에서 사용되었던 실험적 프릿 유리판(102)과 프릿(110)의 치수가 도시된 그림이 있다. 이 예에서, 프릿(110)은 50 μ m의 높이와 1mm의 직경을 가졌다. 이 실험에서 사용된 유리판(102)은 소다 석회 유리판, 또는 Code 1737 유리 또는 Eagle 2000TM 유리라는 브랜드명으로 코닝 인코포레이티드에 의하여 제조되는 유리판을 포함하였다.

[0041] 도 4a에 도시된 바와 같이, 프릿(110)은 본 발명에 따라 두 유리판 (102) 및 (112)의 밀봉 동안 얻을 수 있는 성공적인 작업 범위를 결정하기 위한 다른 실험에서 사용하였던 4개의 둥근 모서리(111)(1mm 반지름)를 갖는 페쇄-루프 정사각형 패턴을 가졌다. 그러나, 프릿(110)의 높이, 두께, 너비, 직경, 및 특정 조성은 이들 실험 중 많은 실험에서 다르게 하였다. 이들 실험 중 많은 실험에서의 밀봉 공정은 액체(104)의 끓음을 피하도록 노력하는 한편 유리판 (102) 및 (112)를 밀봉하기 위하여 가능하면 빠르게 실행된다.

[0042] 도 4b는 본 발명에 따라 레이저(116)를 사용하여 성공적으로 밀봉된, 내부에 위치한 인덱스 매칭 유체(104)를 가지는 밀봉된 유리 패키지(100)의 사진이다. 인덱스 매칭에 의하여, 내부 굴절 정도를 최소화함으로써, 예를 들어, 상부 발산 OLED 장치의 광 출력을 최대화하기 위하여, 유체(104)는 제2 유리 기판(112)의 굴절률(index of reflection)과 실질적으로 일치하는 굴절률을 가지는 것으로 선택된다는 것을 의미한다. 사실, 이 실험에서, 인덱스 매칭 오일, 합침 오일, 전해질 요오드 용액(프릿(110)을 통과하여 연장된 백금 전극(108)을 갖는), 증류수, 또는 에틸렌 글리콜 혼합물을 갖는 물(20% 내지 50% 에틸렌 글리콜)을 함유하는 여러 다른 밀봉 유리 패키지(100)가 성공적으로 제조된다.

[0043] 광 추출에서, 이는 더 복잡할 수 있다. OLED 장치에서, ITO 층, 유기층, 및 유리의 굴절률은 각각 약 2.0, 1.7, 및 1.5이다. 생성된 빛의 거의 60%가 ITO/유기 EL 요소에서 내부 굴절에 의하여 포획되고, 20%는 유리 기판에서 포획되고, 그리고 약 20%만이 장치로부터 실질적으로 방출되어 유용한 기능을 수행한다고 예측되었다. 대부분의 빛은 갭 매질과 접촉되지 않는 ITO에 포획된다. 갭을 충전하는 것은 OLED/공기 및 유리 커버/공기 계면의 굴절률을 감소한다. 이 추출 향상 값은 도 4c에 도시된 그래프 상에 그려진 것으로, 여기서 x-축은 "매질 인덱스"를 나타내고, y-축은 "광 추출 향상치"를 나타낸다.

[0044] ~ 10-11%의 향상치는 추출된 20%의 최고치로 예상될 수 있고, 따라서, 전반적으로 이는 총 강도의 ~ 2%이다. 그러나, 상대적인 면에서 10% 향상이 의미있다. 예를 들어, OLED 장치의 굴절률이 1.7이고 Corning Eagle 유리의 굴절률이 1.55라고 가정한 다음, 갭 매질의 굴절률의 함수로서 뉴턴 링(Newton Ring: NR) 콘트라스트가 도 4d에 도시된 그래프 상에 도시되는데, 여기서 x-축은 "매질의 굴절률"이고 y-축은 "NR 콘트라스트"를 나타낸다. 도시된 바와 같이, 갭 매질 또는 유체(104)의 굴절률이 1.45로 증가하면 뉴턴 링 가시도가 2단계 이상 감소한다. 유체(104)의 굴절률 범위는 1.3-1.9일 것이다. 유체(104)는 거의 모든 점도일 수 있다. 예를 들어, 콘 시럽처럼 비교적 높은 점도를 가지는 유체(104)가 아세톤과 같이 상대적으로 낮은 점도를 가지는 유체(104)와 함께 사용될 수 있다. 유체(104)는 판 (102)와 (112) 사이가 밀봉된 다른 재료 및 요소(들)과 상용가능한 것으로 선택되어야 한다. 필요하다면, 인덱스 매칭 유체(104)로부터 재료들을 보호하기 위하여 판 (102)와 (112) 사이가 밀봉된 다른 재료 및 요소(들) 상에 보호층이 형성될 수 있다.

[0045] 상기한 점을 고려하면, 밀봉 방법(200)이 유리판 (102) 및 (112) 사이의 갭을 충전하는 액체(104)를 갖는 OLED 디스플레이(100)를 밀봉하기 위하여 사용될 수 있는데, 이로 인하여 유리 기판 (102) 및 (112)를 지탱하고, 문제되는 뉴턴 링을 감소시키고, 그리고 대형의 비-액체 함유 OLED 디스플레이와 일반적으로 관련된 문제의 회피

터치 문제를 피한다. 특히, 밀봉 방법(200)은, 밀봉 단계가 실질적으로 버블이 없는 밀봉(114)을 효율적으로 만들어내도록 유체(104) 내 가스 버블이 전체 부피를 가지는 것을 보증하여 뉴튼 링을 감소시키고, 힘을 피할 수 있다. 실제, 가스 버블은 유체(104)에 존재할 수 있지만, 이들의 부피는 유리 기판 중 하나에 대하여 가압하는 손가락과 같은 물체와 접촉함에 의하여 또는 외부 주변 압력의 변화와 같이 유리 기판에 적용되는 외부 압력의 변화 결과, 유리판 (102) 및/또는 (112)의 휨이나 변형으로 인하여, 유리판 (102) 및 (112)와 프릿 사이의 겹이나 공간의 부피 변화보다 작아야 한다.

[0046]

이들 실험 모두에서, 이 공정은 액체(104)를 침적하기 위한 것이므로, 따라서, 밀봉 공정 동안 이는 프릿(110)으로 덮이고, 액체(104)의 일부는 프릿(110)의 둘레 외부에서 유지된다. 레이저(116)는 프릿(110)과 액체(104)를 가열하기 위하여 사용되었는데, 여기서 액체(104)는 프릿(110)과 제2 유리 기판(112) 사이에서 유래되는 한편, 프릿(110)은 용융되어 기밀 밀봉(114)을 형성한다. Eagle 2000™ 유리판 (102) 및 (112)의 밀봉을 위하여, 레이저(116)는 20 mm/s의 밀봉 속도를 가지고, 1.8mm 스폿 크기를 가지며 프릿(110)은 ~ 0.7mm 너비이다. 유리판 사이에 위치한 액체(104)를 갖는 유리판 (102) 및 (112)을 밀봉하기 위하여 요구되는 전력은, 사이의 액체가 없는 동일한 유리판을 밀봉하기 위하여 필요한 33W의 전력보다 약간 더 높은 37-40W였다. 한편, 소다 석회 유리판 (102) 및 (112)의 밀봉을 위하여, 0.7 또는 1.0mm 너비의 프릿(110)에 대하여 레이저(116)는 ~ 2 mm/s의 밀봉 속도를 가지고 38-42W 범위에서 작동되고, >3.5mm의 빔 크기를 가졌다 (비교: 이 특별한 밀봉 조건은 이어지는 하기의 실험에서도 사용되었다). 밀봉은 유리판(102) 상의 프릿(110)의 앞으로부터 또는 뒤를 통과하도록 레이저 빔(117)을 유도하여 실시되었다. 모든 경우, 기밀 밀봉(114)의 루프가 폐쇄될 때까지 "잉여 가스"가 프릿(110)의 둘레 내부로부터 탈출하는 한편, 밀봉될 때 레이저(116)는 레이저 빔(117)과 함께 이동하는 액체(104)의 "고온 버블"을 생성하였다. 이 시점에서, 밀봉 유리 패키지(110)는 프릿(110)의 내부 경계 내부에 포획되었던 극소량의 가스 버블을 가졌다.

[0047]

시험된 밀봉 유리 패키지(100)는 다양한 함량의 β-유리타이트 유리-세라믹 CTE 저하 충진제를 갖는 바나듐 프릿(110)을 함유하는데, 적어도 30% 이상의 CTE 저하 충진제를 갖는 프릿(110)이 기밀 밀봉(114)을 제공하는 한편, <30% 범위의 낮은 함량의 CTE 저하 충진제가 반드시 기밀 밀봉(114)을 제공하는 것은 아니라는 것을 발견하였다. 그 이유는 프릿(110)을 침투하여 프릿(110)과 유리판(112) 사이의 계면 밖으로 증발하는 밀봉 공정 동안 생성된 액체(104)와 액상 증기의 활성을 높은 함량의 CTE 저하 충진제가 향상시키기 때문인 것으로 여겨진다. 반대로, 프릿(110) 내 낮은 함량의 CTE 저하 충진제는 액체(104)와 액상 증기의 일부가 프릿(110)과 유리판(112) 사이의 계면에 포획되도록 할 수 있는데, 이는 두 유리판 (102) 및 (112)을 밀봉할 때 바람직하지 않다. 이 실험에서, 프릿(110)의 밀봉 온도가 > 600°C 일 때, 100°C의 끓는 점을 갖는 물이 두 유리판 (102)와 (112) 사이를 성공적으로 밀봉하는 경우, 액체(104)의 끓는 점은 밀봉 공정에서 중요한 역할을 하지 않았다는 것이 결정되었다.

[0048]

이 실험에서 제조된 밀봉 유리 패키지(100)는 이를 약 한 시간 동안 고온의 판(90°C) 상에 또는 약 한 달 동안 진공 하에 두어 이들의 기밀 밀봉성(hermeticity)을 성공적으로 시험하였다. 95°C 이하(1시간)의 고온 판 상에서 기밀하게 밀봉된 유리 패키지(100)의 열은 밀봉(114)을 파괴하지 않았지만, 실온에서 "작은 버블"이었던 이의 매우 현저한 팽창이 유리 패키지(100) 내에서 관찰되었다. 이러한 팽창은 가역적이어서, 밀봉 유리 패키지(100)가 상온으로 다시 냉각될 때, 버블이 다시 작아졌다.

[0049]

도 4e는, 프릿(110)이 유리판 (102) 및 (112) 양측에 부착된다는 것을 보여주기 위하여 이들 각각의 밀봉 유리 패키지(100)를 분리한 후, 하나의 기저 유리판(402a) (유리판(102))과 세 개의 프릿 커버 판 (402b), (402c), 및 (402d) (유리판(112))의 사진이다. 이 실험에서, 액체(104)가 커버 판(112)의 밀봉성을 방해한다면 기저 판(102)에서 분리된 후 프릿(110)을 함유하지 않을 것이다. 이 사진을 볼 때, 프릿(110)은 프릿(110) 그 자체가 가지는 결합보다 더 강한 두 유리판 (102) 및 (112)과의 결합을 가지는 것을 볼 수 있다. 유리 패키지(100)가 갈라진 후, 유리판 (102) 및 (112)와 프릿(110) 사이의 결합이 높이 치수의 중앙을 통하여 그 자체로부터 프릿(110)이 분리되는 동안 그대로 남아 있다는 것이 발견되었다. 이 실험에서, 액체(104)(전해질(104))로 밀봉되는 유리 패키지(100)는 레이저 밀봉 공정 전, 동안, 및 그 후 프릿(110)의 양쪽 면 (118a) 및 (118b)와 직접 접촉한다.

[0050]

도 4f는, 본 발명에 따라 밀봉된 이디오라이트(104)(태양광 발전에 사용되는 액체 전해질)을 함유하는 밀봉 유리 패키지(100)의 사진이다. 또한, 유리 패키지(100)의 유리판 (102) 및 (112) 중 하나를 통하여 기밀 밀봉(114)의 5x 상부면을 보여주는 사진이 있다. 이 실험에서 이디오라이트(104)를 레이저 밀봉 공정 동안 프릿(110)의 내부 및 외부 주변 (118a) 및 (118b) 양자 모두에 배치하였다. 도 4g는 밀봉 유리 패키지(100)의 측면

사진이다.

[0051] 대표적 프릿(110)

[0052] 한 구체예에서, 프릿(110)은 밀봉 장치(116) (레이저(116))에서 발산된 특정 파장(예: 800nm 파장)의 빛(117) (레이저 빔(117))에서 그 흡수성을 증진시키기 위하여 하나 이상의 전이 금속(예: 바나듐, 철, 및/또는 네오디뮴)으로 도프 처리된 유리로 제조된다(도 1a-1b 참조). 이러한 프릿(110)의 흡수성 증진은 발산된 빛(117)이 프릿(110)에 의하여 흡수될 때, 프릿(110)이 부드러워지고, 밀봉(114) (기밀 밀봉(114))이 형성된다는 것을 의미한다. 반대로, 유리판 (102) 및 (112) (예: Code 1737 유리판 (102) 및 (112))은 밀봉 장치(116)로부터 광선을 흡수하지 않거나 적어도 더 많은 광선을 흡수하지는 않을 정도로 선택될 것이다. 따라서, 유리판 (102) 및 (112)은, 형성된 밀봉(114) (기밀 밀봉)으로부터 액체(104)와 요소-전극 (106) 및 (108) (존재하는 경우)으로 바람직하지 않은 열 전달을 최소화하도록 돕는 특정 파장의 빛(117)에서 비교적 낮은 흡수를 가질 것이다.

[0053] 유리 프릿(110)에 사용되는 전이 금속(들)의 선택과 농도가 특정 형태의 밀봉 장치(116), 빛의 전력(117), 및 빛의 변환 속도(117)에 의존될 것이다. 특히, 사용되는 밀봉 장치(116)는 특정 프릿(110)에서 높은 흡수 밴드 내에 있는 광 파장 λ 를 가져야 한다. 예를 들어, 이 밀봉 공정에서 사용될 수 있는 다른 형태의 밀봉 장치(116)는 반도체 레이저(116) ($\lambda = 800\text{-}980\text{nm}$), Ti:사파이어 CW 레이저(116) ($\lambda = 810\text{nm}$), 이터븀(Ytterbium) CW 레이저(116) ($900\text{nm} < \lambda < 1200\text{nm}$), Nd:YAG CW 레이저(116) ($\lambda = 1064\text{nm}$), Nd:YALO CW 레이저(116) ($\lambda = 1.08\mu\text{m}$), 및 에르븀(erbium) CW 레이저(116) ($\lambda = 1.5\mu\text{m}$)를 포함한다.

[0054] 여러 다양한 대표적 프릿(110)의 조성이 표 1 내지 4와 관련하여 아래에 제공되는데, 이들 모두가 "Glass Package that is Hermetically Sealed with a Frit and Method of Fabrication"라는 명칭의 본 출원인 소유의 미국 특허 제6,998,776호에 상세하게 기재되어 있다. 이 문헌의 내용은 본 명세서에 참조로 삽입된다.

표 1

[0055]

블렌드 구성 (wt.%)		조성 (몰%)	
유리 프릿	충진제	유리 프릿	충진제
(80%) (평균 입자 크기 = 15-20 μm)	(20%) (평균 입자 크기 = 15-20 μm)	TiO ₂ 20 P ₂ O ₅ 30 V ₂ O ₅ 50	Li ₂ O 25 Al ₂ O ₃ 25 SiO ₂ 50
(70%) (평균 입자 크기 = 15-20 μm)	(30%) (평균 입자 크기 = 15-20 μm)	Fe ₂ O ₃ 12.5 P ₂ O ₅ 35 V ₂ O ₅ 52.5	Li ₂ O 25 Al ₂ O ₃ 25 SiO ₂ 50
(80%) (평균 입자 크기 = 5-10 μm)	(20%) (평균 입자 크기 = 5-10 μm)	ZnO 20 P ₂ O ₅ 30 V ₂ O ₅ 50	Li ₂ O 25 Al ₂ O ₃ 25 SiO ₂ 50

[0056] 비고 1: 리튬 알루미늄-실리케이트로 위에서 정의된 CTE 저하 충진제는 "첨가 충진제"이다. 그 대신, 프릿(110)은 가열 또는 냉각 동안 상 전이를 통하여 프릿(110)의 크기 변화를 유도하는 "전환 충진제"인 Co-Mg 피로포스페이트와 같은 다른 형태의 CTE 저하 충진제를 사용할 수 있다.

[0057] 본 발명에 사용될 수 있는 여러 다른 대표적 프릿(110)이 표 2에 나열된다. 이 대표적 프릿(110)은 이 프릿이 낮은 T_g (즉, <350°C) 및 낮은 밀봉 온도 (<550°C)를 가질 수 있기 때문에 바람직하다.

표 2

[0058]

설명	Sn-Zn-포스페이트	혼합 알칼리-Zn-포스페이트	바나듐 포스페이트	Pb-보레이트	혼합 알칼리-Zn-포스페이트+V, 및 Pb

대표적 조성 (몰%)	60% SnO 32% P ₂ O ₅ 6% ZnO 2% B ₂ O ₃	45% ZnO 33% P ₂ O ₅ 20% R ₂ O 2% Al ₂ O ₃	50% V ₂ O ₅ 30% P ₂ O ₅ 20% ZnO	62% PbO 34% B ₂ O ₃ 3% SiO ₂ 1% Al ₂ O ₃	30% P ₂ O ₅ 23% ZnO 20% R ₂ O 15% PbO 10% V ₂ O ₅ 2% Al ₂ O ₃
대표적 T _g (°C)	300	325	300	350	310
가열로 밀봉 온도(°C)	475-500	500-550	425-450	500-550	500-550
대표적 CTE (10 ⁻⁷ /°C)	110	130	70	130	140

[0059] 또 다른 대표적 프리트(110) 즉 아연 바나듐 포스페이트 유리 프리트(110) (예: 몰 기준 20ZnO-30P₂O₅-50V₂O₅)이 본 발명에서 사용될 수 있다. 원한다면, Zn 바나듐 포스페이트 프리트 (몰 기준: 20ZnO-30P₂O₅-50V₂O₅)은 다음과 같이 CTE 저하 충전제, 즉 β-유클립타이트 유리-세라믹 (몰 기준: 25Li₂O-25Al₂O₃-50SiO₂)을 포함할 수 있다 (중량 기준):

- [0060] - 프리트 (5-10μm 평균 입자 크기) 75%
- [0061] - 충전제 (5-10μm 평균 입자 크기) 10%
- [0062] - 충전제 (15-20μm 평균 입자 크기) 15%

[0063] 본 발명에서 사용될 수 있는 또 다른 대표적 바나듐 프리트(110)은 표 3 및 4에 기재되는데, 이들 모두는 몰%로 특정되어 있다:

표 3

	바나듐 프리트(110)
K ₂ O	0-10
Fe ₂ O ₃	0-20
Sb ₂ O ₃	0-20
ZnO	0-20
P ₂ O ₅	20-40
V ₂ O ₅	30-60
TiO ₂	0-20
Al ₂ O ₃	0-5
B ₂ O ₃	0-5
WO ₃	0-5
Bi ₂ O ₃	0-5

[0065] 표 4는 염료 태양 전지(100) 및 다른 유리 패키지(100)와 관련하여 상기한 실험에서 사용된 바나듐 프리트(110)의 다른 조성물을 기재하는데, 바나듐 프리트(110)은 β-유클립타이트 유리-세라믹 추가 충전제 30% 이상을 함유하는 것이 바람직하다. 이 특정 바나듐 프리트(110)을 구성하는 성분 모두가 3 마이크론의 평균 입자 크기를 가진다.

표 4

	바나듐 프리트(110)
Sb ₂ O ₃	7.4
ZnO	17.6

P ₂ O ₅	26.5
V ₂ O ₅	46.6
TiO ₂	1.0
Al ₂ O ₃	1.0

[0067] 표 1-4에 기재된 상기한 프릿 조성물에 추가하여, 두 유리판 (102) 및 (112)을 밀봉하는데 사용될 수 있는 다른 프릿 조성이 있을 수 있다는 것이 이해되어야만 한다. 예를 들어, 본 출원인의 미국 특허 제7,407,423호 및 미국 특허 출원 공개 제2006-0009109호 및 제2007-0007894호에 개시된 프릿(110)이 두 유리판 (102) 및 (112)을 밀봉하기 위하여 사용될 수 있다. 이들 문헌의 내용은 본 명세서에 참조로 삽입된다.

[0068] 대표적 밀봉 기술 (단계 (216))

[0069] 밀봉 기술은 다음의 기본 단계를 포함할 수 있다:

- [0070] 1. 프릿으로부터 최소 10mm 패널의 에지 주위에 진공 그리스 비드를 적용한다.
- [0071] 2. 프릿 선 내부의 프릿화된 커버 시트 상에 오일을 분배한다.
- [0072] 3. 한 에지에서 구부러져 오일을 앞으로 흐르도록 하여 포획된 공기 버블을 최소화하도록, 프릿화된 커버 시트의 상부에 배면 시트를 둔다.
- [0073] 4. 두 시트를 함께 "밀봉"하는 진공 그리스 비드에 압력을 적용한다.
- [0074] 5. 프릿 선을 넘어 오일이 흐르고, 공기가 탈출할 수 있도록 2 내지 5분 동안 1과 10X10⁻³ Torr 사이의 진공을 갖는 진공 챔버에 어셈블리를 둔다.
- [0075] 6. 프릿 타입과 너비에 대한 표준 조건으로 레이저 밀봉한다

[0076] 원하는 경우, 프릿(110)을 용융하여 제1 유리판(102)을 제2 유리판(112)에 연결하는 밀봉(114)(예: 기밀 밀봉(114))을 형성하는 동안, 밀봉 장치(116)가 요소(110)(사용되는 경우)에 연결되는 전극(108)(사용되는 경우)이 차지하는 영역과 전극(108)이 없는 영역을 가지는 밀봉선(120)을 따라 프릿(110)을 이동시킬 때 프릿의 온도가 실질적으로 일정한 온도로 상승하는 식으로 밀봉 장치가 프릿(110)을 가열하는데 사용될 수 있다. 이는 "Optimization of Parameters for Sealing Organic Emitting Light Diode (OLED) Displays"라는 명칭의 본 출원인의 미국 특허 출원 제10/970,319호에 개시되고 기재된 밀봉 기술을 사용하여 달성될 수 있다. 이 문헌의 내용은 본 명세서에 참조로 삽입된다.

[0077] 다수의 이러한 밀봉 기술은 도 5a-5g와 관련하여 이하에 상세하게 설명하였다(비고: 어떤 다른 대표적 밀봉 기술을 설명하기 위하여 도시된 특정 그림에서는 액체(104)를 볼 수 없다.). 하기의 밀봉 기술은 열 확산 속도 및 나아가 밀봉점(120)에서 프릿(110)의 온도에 영향을 줄 수 있는 여러 요인들을 고려하여 밀봉 공정 동안 밀봉선(120) 상에서 밀봉 장치가 프릿(110)을 따라 이동할 때, 밀봉 장치(116)는 프릿의 온도를 실질적으로 일정한 온도로 상승될 수 있게 한다. 첫째, 밀봉 기술은 조성 및 두께에 따라 빛의 전형적인 프릿(110) 전달/흡수가 2% 내지 30%로 변할 수 있다는 것을 고려한다. 둘째, 밀봉 기술은 전극(108)이 다른 패턴을 가질 수 있고, 그 조성에 따라 빛(117)을 부분적으로 흡수하거나 부분적으로 반사할 수 있다는 것을 고려한다. 셋째, 밀봉 기술은 침적된 전극(108)이 존재하거나 존재하지 않는 제1 및 제2 유리판 (102) 및 (112)의 열 전도성이 밀봉점(120)에서 열 확산 속도에 영향을 줄 수 있다는 것을 고려한다. 전극-차지 영역(120a)과 전극-프리 영역(120b)을 가지는 밀봉선(120)을 따라 원하는 밀봉 온도로 프릿(110)을 일정하게 가열할 수 있는 다른 밀봉 기술은 도 5a-5g와 관련하여 나중에 설명된다.

[0078] 도 5a는, 본 발명에 따른 밀봉 기술 중 하나에 의하여 밀봉된(예: 기밀 밀봉된) 유리 패키지(100)의 단면도이다. 한 구체예에서, 전극-차지 영역(120a)과 전극 프리 영역(120b)을 가지는 밀봉선(120)을 따라 프릿(110)에서 실질적으로 일정한 온도가 유지되게 하기 위하여, 밀봉 기술은, 레이저(116)가 밀봉선(120) 상의 다른 지점에서 레이저 빔(117)의 전력을 유동적으로 변화시킬 필요가 있는 것이다. 예를 들어, 전극(108) 차지 영역(120a)이 밀봉선(116) 상에 있을 때 레이저 빔(117)의 전력을 낮추고, 전극 프리 영역(120b)이 밀봉선(116) 상에 있을 때, 레이저 빔(118)의 전력을 증가시켜 레이저가 밀봉선(120)을 따라 이동함에 따라, 레이저(116)는 프릿(110)을 일정한 피크 온도로 가열한다.

[0079] 도 5b는, 본 발명에 따른 유리 패키지(100)를 밀봉(예: 기밀 밀봉)하기 위하여 사용될 수 있는 제2 밀봉 기술을 설명하는 것을 돕기 위하여 사용되는 그림이다. 이 구체예에서, 전극(108) 차지 영역(120a)과 전극 프리 영역(120b)을 가지는 밀봉선(120)을 따라 레이저 빔이 이동할 때, 사용된 밀봉 기술은, 레이저(116)가 프리트를 실질적으로 일정한 온도로 가열하도록 레이저 빔(117)의 속도(v)를 유동적으로 변화시키는 것이다. 예를 들어, 레이저(116)는 전극-차지 영역(120a) 위에 있을 때는 레이저 빔(117)을 더 빠르게 움직이고, 전극 프리 영역(120b) 위에 있을 때는 레이저 빔(117)을 더 천천히 움직여 밀봉선(120) 상의 프리트(110)에서 일정한 온도를 유지할 수 있다. 원한다면, 레이저(116)는 전극(108)이 밀봉선(120)에 아주 가까이 있는 영역에서 제3의 중간 속도로 레이저 빔(117)을 움직일 수 있다. 이 공정은 전극(108)이 높은 흡수성을 가지고/가지거나 높은 굴절률을 가지는지 여부에 무관하게 수행될 수 있다. 대안으로서, 고정 유리 패키지(100) 상으로 레이저(116)를 움직이는 대신, 유리 패키지(100)를 고정하는 스테이지/지지체(도시되지 않음)를 프리트(110) 내에서 일정한 온도를 유지하기 위하여 정지 레이저(116) 하에서 다른 속도로 움직일 수 있다 (비고: 이 특별한 설비는 본 명세서에 기재된 임의의 밀봉 기술에 대하여 사용될 수 있다).

[0080] 도 5c는, 본 발명에 따른 또 다른 밀봉 기술에 의하여 밀봉된(예: 기밀 밀봉된) 유리 패키지(100)의 단면도이다. 이 구체예에서, 레이저(116)가 레이저 빔(117)을 발산하여 프리트(110)을 용융시키고, 밀봉(114) (기밀 밀봉(114))을 형성하는 동안 제2 유리판(112) 상에 고 반사체(예: 거울(502))가 배치되는 밀봉 기술이다. 고 반사체(502)는 전극-차지 영역(120a)이나 전극 프리 영역(120b) 아래에 위치하는지 여부에 상관없이 프리트(110)에 의하여 흡수된 전력의 균형을 유지하도록 돕는다. 예를 들어, 밀봉선(120)을 따르는 다른 지점에서 프리트(110)의 온도 상승은 다음과 같이 나타낼 수 있다:

[0081] 전극(108) 차지 영역(120a)에서:

$$T(\text{프릿})1 = P/a^2 \sqrt{vD} (\epsilon(\text{프릿}) + (1 - \epsilon(\text{프릿}))e(\text{전극}) + (1 - \epsilon(\text{프릿}))R(\text{전극})\epsilon(\text{프릿}))$$

[0083] 그리고, 전극 프리 영역(120b)에서

$$T(\text{프릿})2 = P/a^2 \sqrt{vD} (\epsilon(\text{프릿}) + (1 - \epsilon(\text{프릿})) * R(\text{반사체}) * \epsilon(\text{프릿}))$$

[0085] 여기서, T(프릿)는 프리트(110)에서의 온도 상승이고, P는 레이저(116)의 레이저 전력이고, v는 레이저 전환 속도이고, a는 레이저 스팟 크기이고, D는 제2 유리판(112)에서의 열 확산성이고, $\epsilon(\text{프릿})$ 은 제1 경로 상에서 프리트(110)에 의하여 흡수된 레이저 전력 퍼센트이고, R(전극)은 전극(108)의 굴절도이고, 그리고 e(전극)은 전극(108)에 의하여 흡수된 레이저 전력의 퍼센트이다. 볼 수 있는 바와 같이, 고 반사체(502)를 사용하여 T(프릿)1-T(프릿)2 차이를 감소시킬 수 있다. 이 차이는 전극(108)의 광학 변수 및 특성에 의존할 수 있다. 밀봉 기술에서, 레이저 빔(117)의 전력 및/또는 속도는 일정 값으로 유지되거나 유동적으로 변할 수 있다는 것이 이해되어야 한다.

[0086] 도 5d는, 본 발명에 따른 또 다른 밀봉 기술에 의하여 밀봉된(예: 기밀 밀봉된) 유리 패키지(100)의 단면도이다. 이 구체예에서, 밀봉 기술은 레이저(116)가 레이저 빔(117)을 방출하여 밀봉(114)(기밀 밀봉(114))을 용융하여 형성하는 동안 제1 유리판(102) 상에 부분 반사 마스크(504)를 배치하는 것이다. 부분 반사 마스크(504)는 전극(108)의 다른 성질을 보상하도록 마스크(504)의 다른 반사율을 나타내는 다른 패턴 (506a), (506b)...(506d)을 가진다. 이렇게 하여, 부분 반사 마스크(504)는 전극-차지 영역(120a) 또는 전극 프리 영역(120b) 상에 위치하는지 여부에 무관하게 프리트(110)에 의하여 흡수된 전력의 균형을 유지하도록 돕는다.

[0087] 도 5e는, 본 발명에 따른 또 다른 밀봉 기술에 의하여 밀봉된(예: 기밀 밀봉된) 유리 패키지(100)의 단면도이다. 이 구체예에서, 밀봉 기술은, 일차 통과 동안 정확한 온도에 도달하는 것이 실패한 장소에서만 더 높은 전력으로 이차 통과하여 선(120)의 밀봉을 마감하고, 선(120)을 따라 바른 밀봉 온도에 상응하는 최하의 전력으로 레이저(116)가 일차 통과시 프리트 밀봉선(120)의 적어도 일부를 밀봉하는 것이다. 프리트(100)의 어느 부분이 일차 통과 동안 정확한 온도에 도달하지 못하였는지를 결정하기 위하여, 아래에 기재한 것과 동일하거나 유사한 피드백 기작(508)이 사용될 수 있다.

[0088] 도 5f는, 본 발명에 따른 또 다른 밀봉 기술에 의하여 밀봉된(예: 기밀 밀봉된) 유리 패키지(100)의 단면도이다. 이 구체예에서, 밀봉 기술은, 밀봉(114)(예: 기밀 밀봉(114))의 형성 동안 밀봉선(120)을 따라 프

릿(110) 내부의 균일한 가열이 있다는 것을 보증하는 것을 돕기 위하여 피드백 기작(508)을 사용하는 것이다. 피드백 기작(508)은 어떤 고정된 파장에서 밀봉선(120)의 고온 스팟 강도를 관찰하기 위하여 사용될 수 있다. 고온 스팟은 레이저(116)에 의한 가열로 인하여 밀봉선(120)을 따라 온도 상승으로 인한 흑체 방출에 기인한다. 방출 스펙트럼은 매우 넓어서 500-2000nm의 거의 모든 파장이 이 목적으로 사용될 수 있다. 한 구체예에서, 피드백 기작(508)은 온-라인 방출 강도를 관찰하고, 이를 온도로 변환하여 하나 이상의 밀봉 변수(예: 전력, 레이저 빔(117) 속도)를 최적화하여 프릿(110)이 전극-차지 영역(120a) 위에 있거나 전극 프리 영역(120b) 위에 있는지 여부에 무관하게 밀봉선(120)을 따라 상승된 피크 온도를 일정하게 한다. 예를 들어, 프릿(110)이 전극-차지 영역(120a) 위에 있는지 전극 프리 영역(120b) 위에 있는지 여부에 무관하게 밀봉선(120)을 따라 온도를 균일하게 하도록 레이저(116)의 전력을 조절하는 것을 돕기 위하여 피드백 기작(508)이 사용될 수 있다. 사실, 사용될 수 있는 피드백 기작(508)의 많은 다양한 방법이 있고, 이 중 일부가 이하에 기재된다:

[0089] 레이저(116)가 미지의 샘플 유리 패키지(100)를 밀봉하는 동안, 피드백 기작(508)은 밀봉선(120) 상의 다른 위치에서 온도를 조정할 수 있다. 피드백 기작(508)은 샘플 유리 패키지(100)를 밀봉하는 동안 프릿(110) 내의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 밀봉선(120)을 따라 특정 위치에서 레이저 속도나 전력을 변경한다. 그 다음 레이저(116)는 이들 조건을 유사한 유리 패키지(100)를 밀봉하도록 조정할 수 있다.

[0090] 피드백 기작(508)은, 레이저(116)가 유리 패키지(100)를 밀봉하는 동안 밀봉선(120)의 다른 위치에서 온도를 "활발하게" 관찰할 수 있다. 피드백 기작(508)은 또한 유리 패키지(100)를 밀봉하는 동안 프릿(110)을 따라 상승된 피크 온도를 일정하게 유지하도록 밀봉선(120)을 따라 특정 위치에서 레이저 속도 또는 전력을 변경한다.

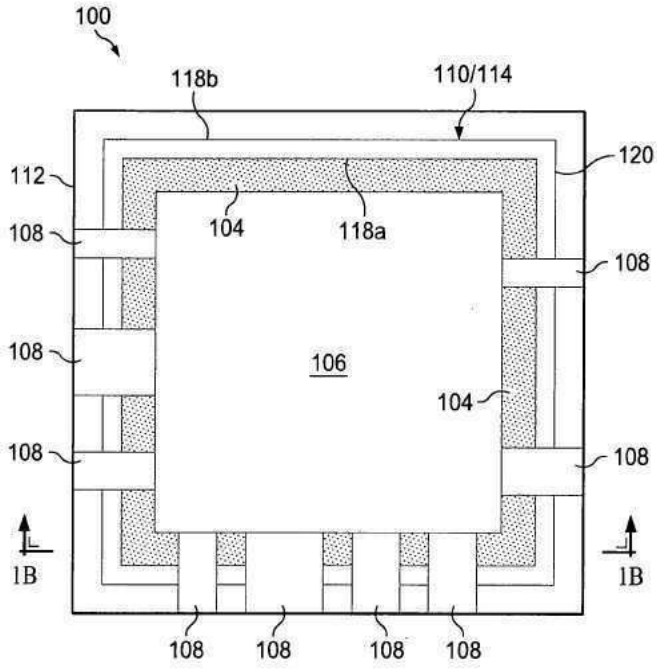
[0091] 도 5g는, 본 발명에 따른 또 다른 밀봉 기술에 의하여 밀봉된(예: 기밀 밀봉된) 유리 패키지(100)의 단면도이다. 이 구체예에서, 밀봉 기술은, 레이저 빔(117)의 빔 프로파일이 레이저(116)의 말단에 위치한 원형 구경(510) (또는 다른 특별히 성형된 구경(510))에 의하여 변경하는 것이다. 변경되는 레이저 빔(117)은 유리 패키지(100)의 밀봉성(120)을 따라 프릿(110)을 가열하는 식으로 빔(117)의 일부를 차단/초점을 흐림에 의하여 레이저 빔(117)을 변경하도록 상기 원형 구경(510)이 치수화된다. 기본적으로, 원형 구경(510) 또는 렌즈는 방출된 레이저 빔(117)의 꼬리를 떼어내어 레이저 빔(117)의 가우스 형태를 변화시킨다. 초점이 흐려진 레이저 빔(117)은 또한 밀봉선(120)에 필요한 범위와 전력을 제공할 수 있는 감소된 1/e 전력 수준을 가지는 한편, 동시에 유리 패키지(100)를 영구적으로 손상시킬 수 있는 과잉 열 생성에 프릿 선(120) 내부의 임의의 요소(106)(있다면)를 노출시키지 않는다. 대안적인 구체예에서, 레이저 빔(117)이 전형적으로 에지에서 더 많은 열 확산을 가지는 프릿(110) 상으로 온도를 일정하게 하는 것을 돕는 타원형 빔의 형태를 가지도록 만들기 위하여, 원형 구경(510)은 이의 중앙에 위치하는 차단 셔클(도시되지 않음)을 가질 수 있다. 타원형의 레이저 빔(117)은 프릿(110)을 거쳐 균일한 가열을 유도할 뿐 아니라, 프릿(110)을 따라 점진적인 가열 및 냉각이 가능하여 잉여 스트레스를 감소시키는 것을 돕는다.

[0092] 프릿(110)을 용융하여 유리 패키지(100)를 결합하는 밀봉(114)(예: 기밀 밀봉(114))을 형성하기 위하여 상기한 밀봉 기술 중 하나 이상이 동시에 사용될 수 있다는 것이 이해되어야 한다. 예를 들어, 유리 패키지(100)는 레이저(116)의 전력을 변화시키는 것과 관련하여 상기한 밀봉 기술을 사용하여(도 5a 참조) 그리고 레이저 빔(117)의 형태를 변경하는 원형 구경(510)을 사용하여(도 5g 참조) 밀봉될 수 있다. 또한, 레이저(116)는 제1 유리판(102)을 통하는 대신 프릿(110)을 가열하기 위하여 제2 유리판(112)을 통하여 레이저 빔(117)을 발산할 수 있다.

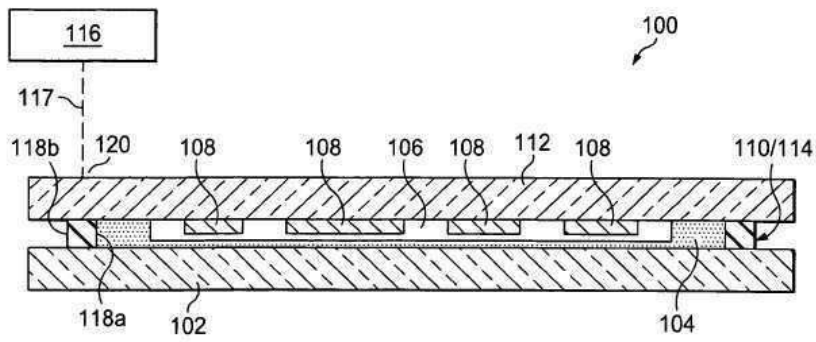
[0093] 본 발명의 다양한 구체예가 첨부된 도면에 도시되어 있고, 앞의 상세한 설명에 기재되어 있기는 하지만, 본 발명이 개시된 구체예에 한정되지 않고 다음의 청구범위에 정의되고 설명된 본 발명의 본질을 벗어남 없이 다양한 재구성, 변형, 및 치환이 가능하다는 것을 이해해야만 한다.

도면

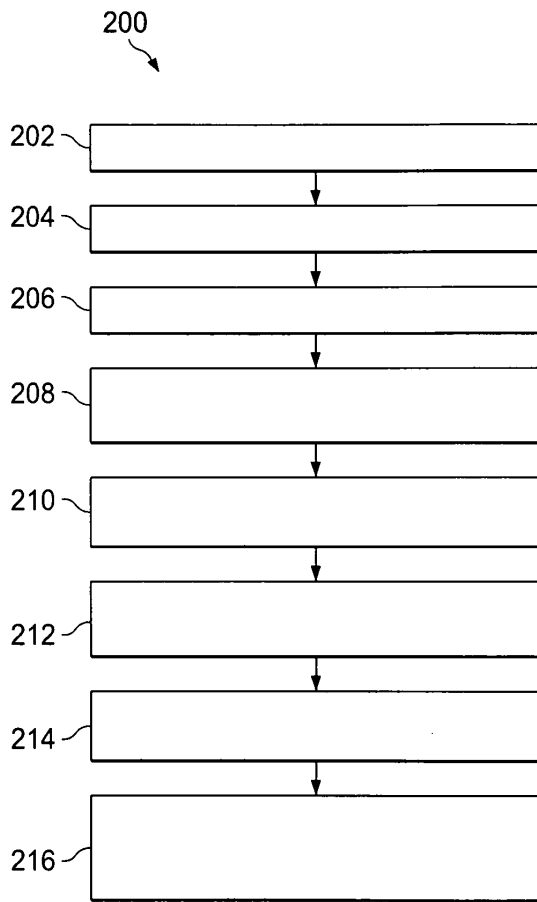
도면1a



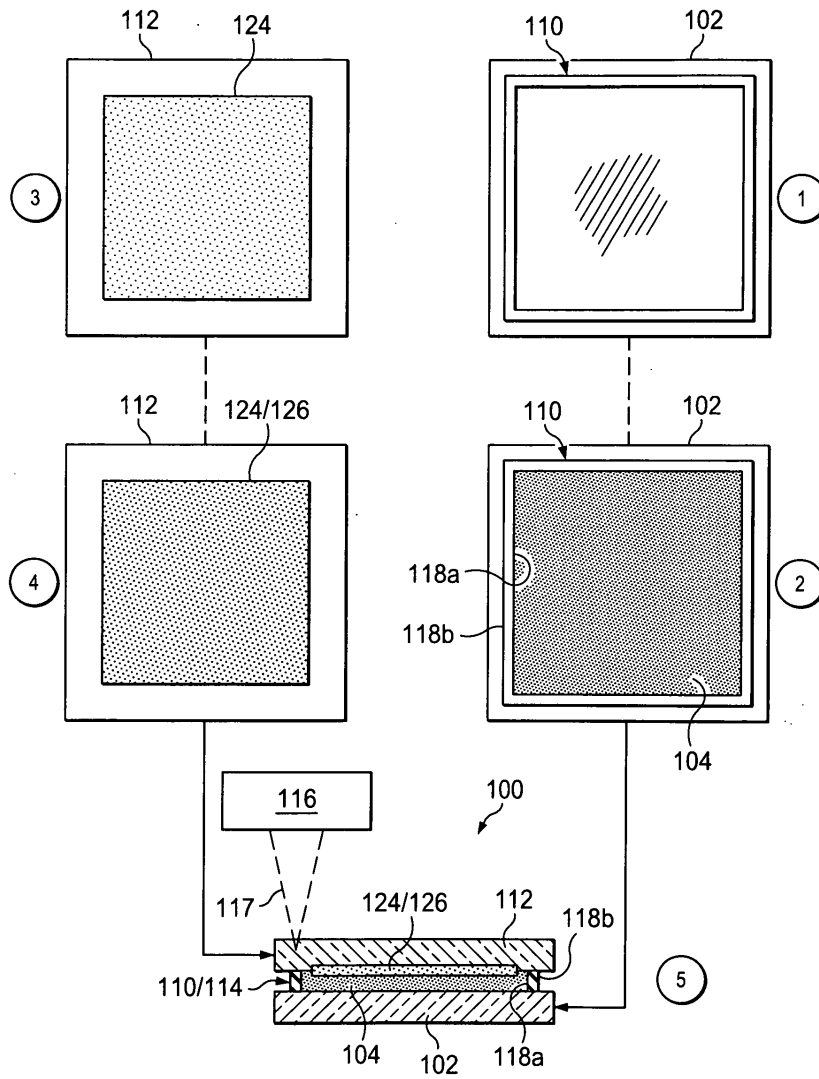
도면1b



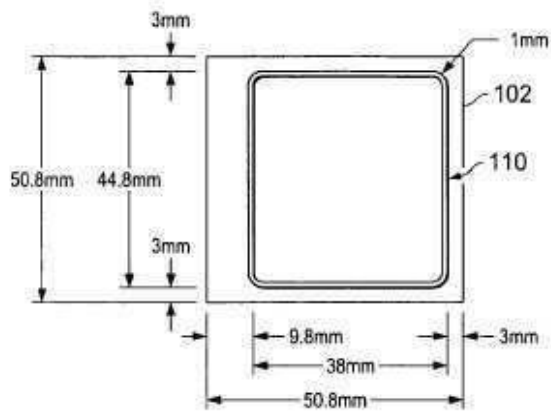
도면2



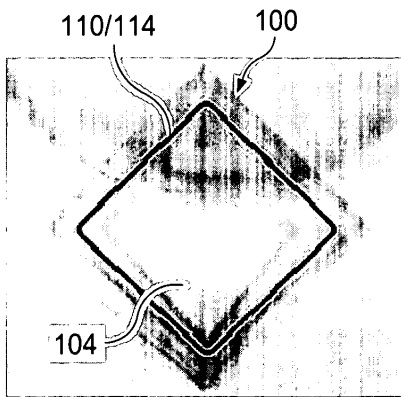
도면3



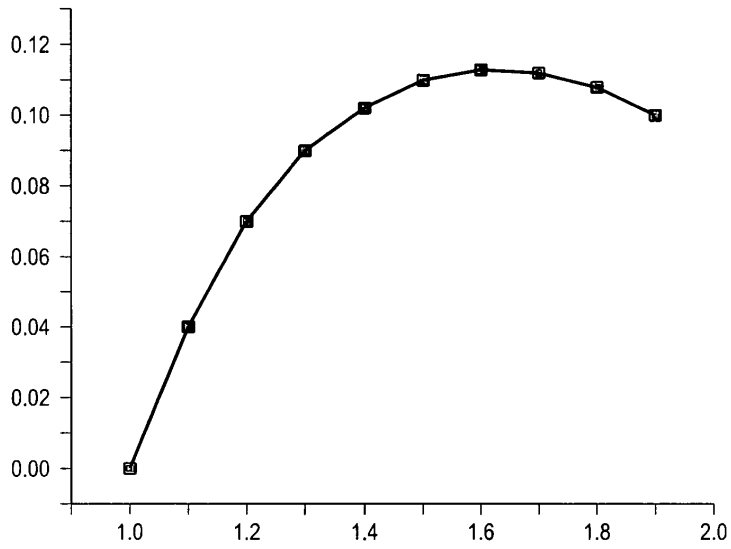
도면4a



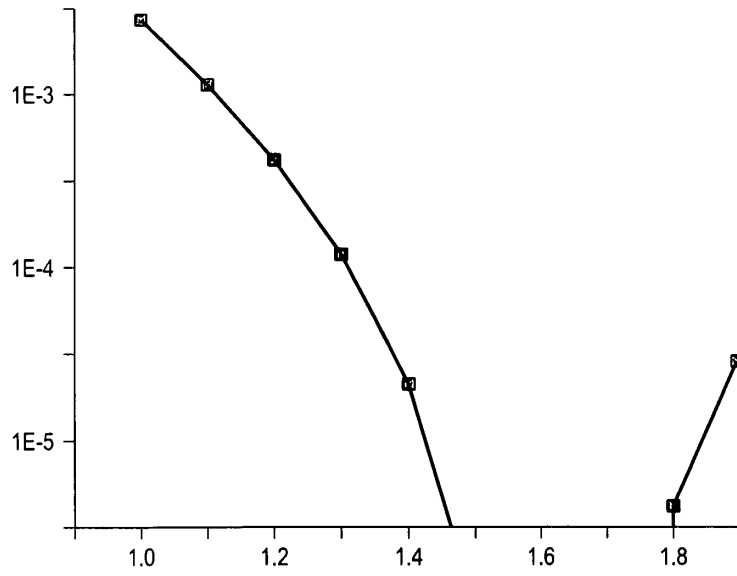
도면4b



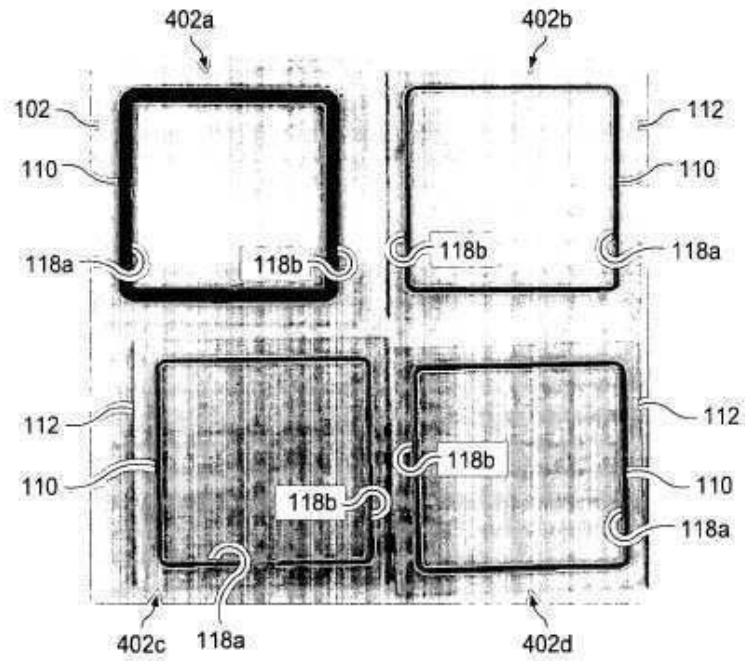
도면4c



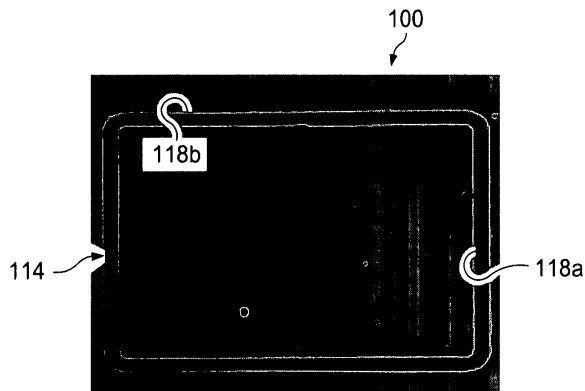
도면4d



도면4e



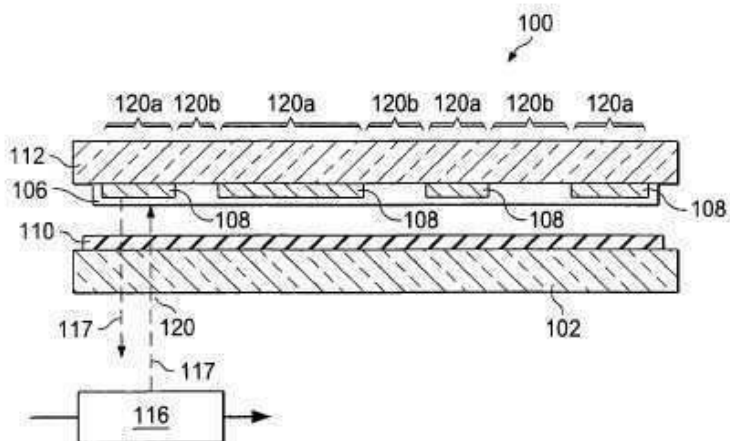
도면4f



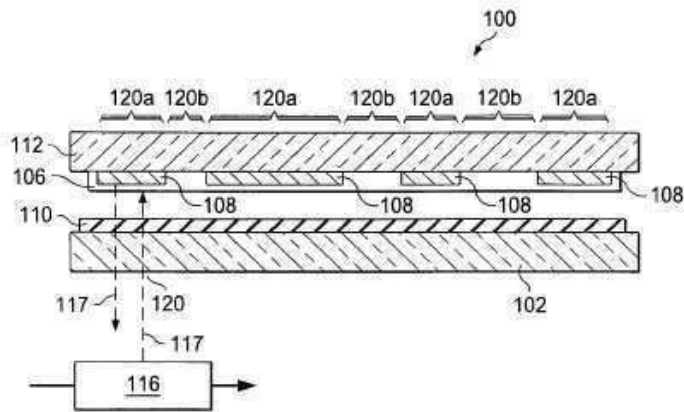
도면4g



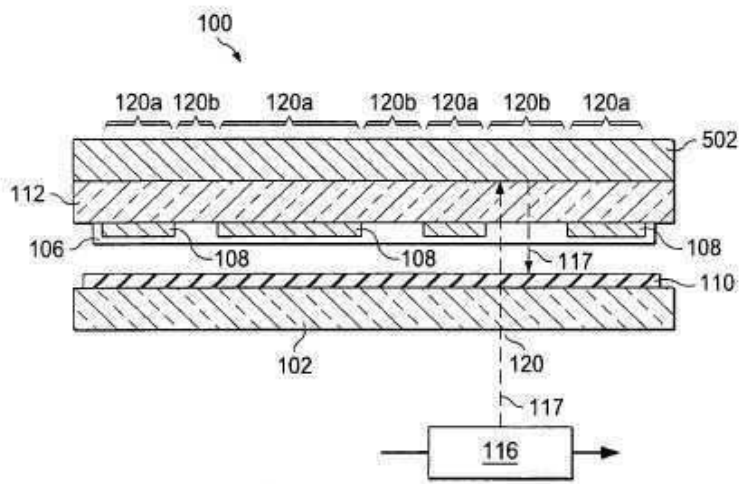
도면5a



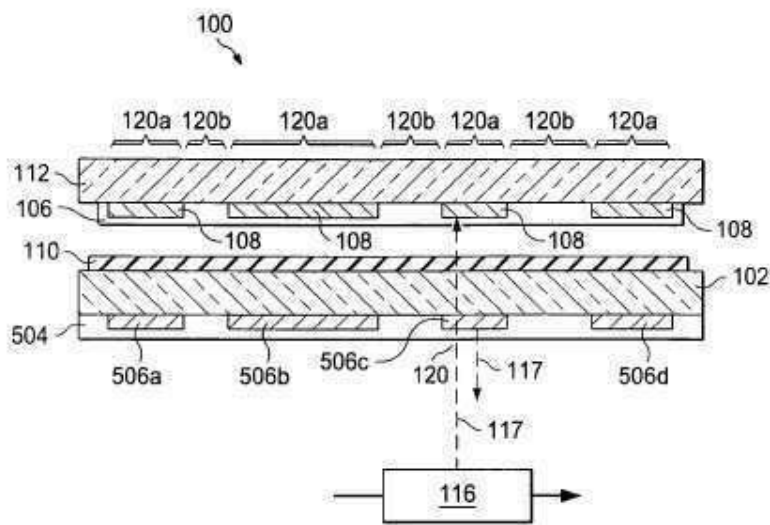
도면5b



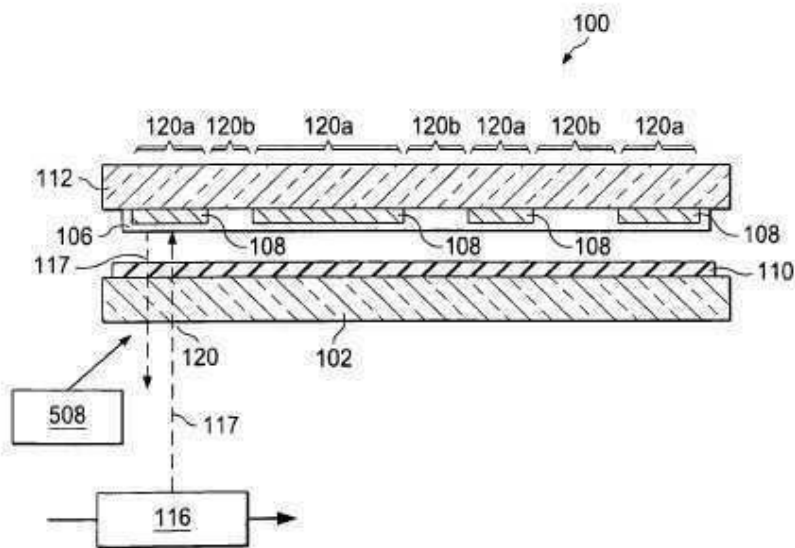
도면5c



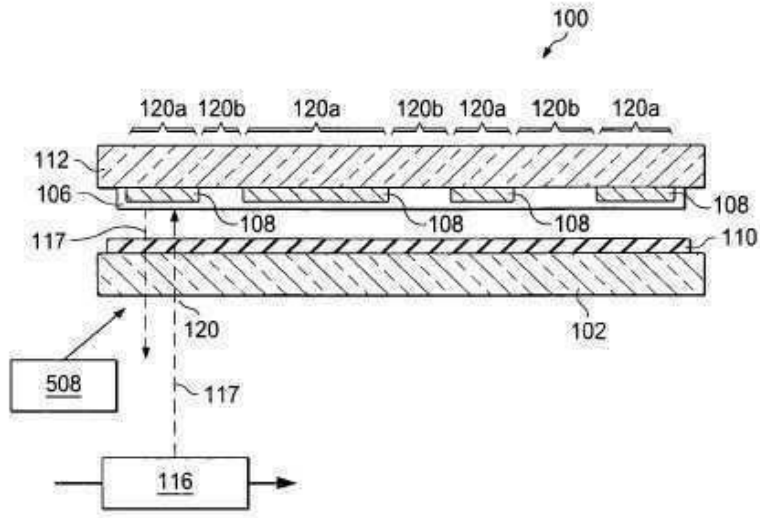
도면5d



도면5e



도면5f



도면5g

