

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 024976

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2016.11.30

(51) Int. Cl. C03C 17/34 (2006.01)
C23C 16/40 (2006.01)

(21) Номер заявки
201490968

(22) Дата подачи заявки
2012.11.14

(54) БАРЬЕРНЫЙ СЛОЙ ДЛЯ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ SIOC

(31) 1160418

(56) WO-A1-2011101572

(32) 2011.11.16

EP-A1-0518755

(33) FR

RYAN JOSEPH ET AL.: "Synthesis and characterization of inorganic silicon oxycarbide glass thin films by reactive rf-magnetron sputtering", JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY: PART A, AVS/AIP, MELVILLE, NY., US, vol. 25, no. 1, 3 January 2007 (2007-01-03), pages 153-159, XP012102547, ISSN: 0734-2101, DOI: 10.1116/1.2404688, abstract, paragraph [00II], figure 1

(43) 2014.08.29

US-A1-2003162033

(86) PCT/FR2012/052622

(87) WO 2013/072623 2013.05.23

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
СЭН-ГОБЭН ГЛАСС ФРАНС (FR)

(72) Изобретатель:
Тумазе Клер (FR), Мельхер Мартин
(DE), Юинъяр Арно (FR), Ланте
Рафаэль (DE)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к остеклению, содержащему прозрачную стеклянную подложку, содержащую ионы по меньшей мере одного щелочного металла, и прозрачный слой оксикарбода кремния (SiO_xC_y) общей толщиной E с (a) глубокой зоной с высоким содержанием углерода, идущей от глубины P_3 до глубины P_4 , где атомное отношение C/Si больше или равно 0,5, и (b) поверхностной зоной с низким содержанием углерода, идущей от глубины P_1 до глубины P_2 , где атомное отношение C/Si меньше или равно 0,4, где $P_1 < P_2 < P_3 < P_4$, и $(P_2 - P_1) + (P_4 - P_3) < E$, причем расстояние между P_1 и P_2 составляет от 10 до 70% общей толщины E слоя оксикарбода кремния, и расстояние между P_3 и P_4 составляет от 10 до 70% общей толщины E слоя оксикарбода кремния.

B1

024976

024976
B1

Настоящее изобретение относится к тонкому прозрачному слою на основе оксикарбида кремния, образующему барьер для диффузии ионов щелочных металлов. Изобретение также относится к способу получения такого слоя на подложке из неорганического стекла.

Известно, что диффузия ионов щелочных металлов, в частности ионов натрия, со стеклянной подложки (бороシリкатное стекло, натриево-кальциевое стекло) в направлении к тонким функциональным слоям и в тонких функциональных слоях, таких как фотокаталитические слои на основе TiO_2 , слои прозрачных проводящих оксидов (TCO) или гидрофобные органические слои, ухудшает присущие этим слоям и представляющие интерес свойства.

Известно также, что между подложкой из неорганического стекла, содержащей большое количество ионов щелочных металлов, и указанным функциональным слоем, подлежащим защите, прокладывают тонкий слой неорганического оксида в качестве барьера для диффузии ионов щелочных металлов. В качестве примеров таких оксидов можно назвать кремнезем, глинозем, циркон, оксид цинка/олова, оксид титана и оксикарбид кремния ($SiOC$). Барьерные свойства для ионов щелочных металлов слоев оксикарбида кремния упоминаются, например, в заявках EP 1708812, EP 1686595 и US 2003/162033.

Как известно заявителю, в настоящее время не существует никакого исследования, касающегося влияния содержания углерода в слоях $SiOC$ на способность блокировать или захватывать ионы щелочных металлов. В рамках своих исследований, направленных на оптимизацию подслоев из оксикарбида кремния для их последующей функционализации гидрофобными агентами, заявитель констатировал, что слои оксикарбида кремния с наиболее высоким содержанием углерода обладают лучшими барьерными свойствами для ионов щелочных металлов и являются также отличными слоями сцепления с функциональными гидрофобными агентами.

Повышение содержания углерода в тонких слоях оксикарбида кремния, тем не менее, приводит к появлению нежелательной желтой окраски остекления. Такая окраска является нежелательной с эстетической точки зрения, в частности, для автомобильных стекол и остекления жилищ. Еще более нежелательной она является в области фотоэлементов с запирающим слоем, в которых она существенно снижает энергетический коэффициент, фильтруя синие и зеленые составляющие видимого света.

Настоящее изобретение основано на том, что было обнаружено, что можно существенно уменьшить желтизну тонких слоев оксикарбида кремния с высоким содержанием углерода путем нанесения непосредственно на эти слои либо тонкого слоя кремнезема (SiO_2), главным образом не содержащего углерод, либо слоя оксикарбида натрия со значительно меньшим содержанием углерода, чем в прилегающем слое.

Таким образом, настоящее изобретение относится к стеклянной подложке, содержащей ионы щелочных металлов, которая снабжена первым тонким прозрачным слоем оксикарбида кремния с высоким содержанием углерода и вторым тонким прозрачным слоем, нанесенным непосредственно на первый слой, со значительно меньшим содержанием углерода, чем в первом слое, даже, главным образом, не содержащим углерода.

Поскольку часто в конечном продукте невозможно определить границу между слоем $SiOC$ с высоким содержанием углерода и слоем с низким содержанием углерода или без углерода, эти два слоя рассматривают в настоящей заявке как единый слой с глубокой зоной с высоким содержанием углерода (соответствующей первому упомянутому выше слою) и поверхностной зоной с низким содержанием углерода или без углерода (соответствующей второму упомянутому выше слою).

Таким образом, объектом настоящей заявки является остекление, содержащее прозрачную стеклянную подложку, содержащую ионы по меньшей мере одного щелочного металла, и прозрачный слой оксикарбида кремния (SiO_xC_y) общей толщиной E с глубокой зоной с высоким содержанием углерода, идущей от глубины P_3 до глубины P_4 , где атомное отношение C/Si больше или равно 0,5, и поверхностной зоной с низким содержанием углерода, идущей от глубины P_1 до глубины P_2 , где атомное отношение C/Si меньше или равно 0,4, где

$$P_1 < P_2 < P_3 < P_4 \text{ и } (P_2 - P_1) + (P_4 - P_3) < E,$$

причем расстояние между P_1 и P_2 составляет от 10 до 70%, предпочтительно от 15 до 50% и в частности от 25 до 40% общей толщины E слоя оксикарбида кремния ($0,1 \leq (P_2 - P_1)/E \leq 0,7$), и расстояние между P_3 и P_4 составляет от 10 до 70%, предпочтительно от 25 до 60%, в частности от 35 до 50% общей толщины E слоя оксикарбида кремния ($0,1 \leq (P_4 - P_3)/E \leq 0,7$).

Сумма расстояния между P_1 и P_2 и расстояния между P_3 и P_4 конечно всегда меньше общей толщины E слоя оксикарбида кремния, т.к. между P_2 и P_3 имеется зона, где отношение C/Si является промежуточным между 0,4 и 0,5, а за P_4 находится зона, где отношение C/Si меньше 0,5. К тому же, отношение C/Si в наиболее поверхностной зоне, расположенной на глубине, меньшей чем P_1 , является чрезвычайно высоким за счет присутствия CO_2 , происходящего из атмосферы или органических загрязнений, абсорбируемых поверхностью.

Слой оксикарбида кремния остекления по настоящему изобретению представляет собой плотный непористый слой с показателем преломления от 1,45 до 1,9.

Его общая толщина E предпочтительно составляет от 10 до 200 нм, более предпочтительно от 20 до

100 нм и в частности от 40 до 70 нм.

Абсолютными методами, позволяющими определять величину общей толщины слоя оксикиарбида кремния, являются рентгеновская рефлектометрия и трансмиссионная электронная микроскопия (МЕТ).

На прилагаемых чертежах эта общая толщина слоя SiO_xC_y систематически обозначена стрелкой. На этих фигурах и, в частности, в целях определения отношения $(P_2-P_1)/E$ и $(P_4-P_3)/E$ ее определяют не одним из указанных выше абсолютных методов, а масс-спектроскопией со вторичной ионизацией (SIMS, secondary ion mass spectroscopy), которая позволяет получать изменение содержания кремнезема (SiO_2) в зависимости от продолжительности анализа и, следовательно, глубины анализируемого образца.

В настоящем изобретении границу раздела между подложкой и слоем оксикиарбида кремния определяют как глубину, на которой содержание кремнезема является точно промежуточным между содержанием кремнезема в стеклянной подложке и по меньшей мере локальным содержанием около границы раздела. Определение этой глубины, соответствующей общей толщине E слоя, иллюстрирует фиг. 2, на которой показано изменение содержания кремнезема (SiO_2) в образце по фиг. 1. Содержание кремнезема в подложке из неорганического стекла равно SiO_{2s} , содержание кремнезема, соответствующее, по меньшей мере, локальному около границы раздела, равно SiO_{2m} . Границу раздела между стеклянной подложкой и слоем, нанесенным при помощи CVD, определяют как расположенную на глубине, на которой содержание кремнезема ($\text{SiO}_{2\text{промежуточное}}$) равно расстоянию между SiO_{2s} и SiO_{2m} . Эта глубина E , соответствующая SiO_2 промежуточное, изображена на фиг. 1.

Содержание углерода в слое оксикиарбида кремния также определяется при помощи SIMS. Оно выражено в настоящей заявке отношением числа атомов углерода к числу атомов кремния (атомное отношение C/Si).

На фиг. 1 в качестве примера показано отношение C/Si в зависимости от продолжительности абразивного воздействия (в процессе анализа SIMS) на образец по изобретению. Известно, что продолжительность абразивного воздействия (показанная абсциссой) пропорциональна анализируемой глубине, причем показатель пропорциональности зависит от условий эксперимента и природы и свойств образца. На этой фигуре показано, что величина отношения C/Si является очень большой на поверхности в связи с наличием возможных углеродных примесей и/или абсорбированного CO_2 , происходящего из атмосферы. В неглубоких слоях между P_1 и P_2 она является относительно малой (порядка 0,2), затем увеличивается по мере углубления, превышая величину 0,4 на глубине P_2 , затем величину 0,5, начиная с глубины P_3 . Она остается больше этой величины до глубины P_4 и затем стремится к нулю в стеклянной подложке.

Как было уже указано во введении, настоящее изобретение основано на обнаружении того факта, что желтизна тонких слоев оксикиарбида кремния с высоким содержанием углерода может быть уменьшена, даже устранена путем нанесения тонкого слоя кремнезема или оксикиарбида кремния с низким содержанием углерода.

В настоящей заявке количественный анализ этой желтизны осуществляется, как известно, при помощи колориметрической системы CIE $L^*a^*b^*$ (далее CIELab) на основании измерений, сделанных на остеклении после нанесения слоев. Система CIELab представляет цветовое пространство в форме сферы с осью L^* , характеризующей яркость, осью a^* , характеризующей красно-зеленую зону, и осью b^* - желто-голубую зону. Величина a^* больше 0 соответствует оттенкам с красной составляющей, отрицательная величина a^* соответствует оттенкам с зеленой составляющей, положительная величина b^* - оттенкам с желтой составляющей и отрицательная величина b^* - оттенкам с голубой составляющей.

Главным образом цель заключается в получении слоев серого оттенка или бесцветных с низкими величинами a^* и b^* , т.е. близкими к нулю.

Остекление по настоящему изобретению имеет предпочтительно величину b^* (CIELab, источник света D65) от -2 до +3, в частности от -1,5 до +2,0; величину a^* (CIELab, источник света D65) от -2 до +2, в частности от -1,5 до +1,5. Эти величины относятся к остеклению со слоями, нанесенными на бесцветную прозрачную подложку из светлого флоат-стекла, выпускаемого фирмой Saint-Gobain Glass France под коммерческим наименованием SGG Planilux®.

Объектом настоящего изобретения также является способ получения описанного выше остекления.

Этот способ содержит главным образом две последовательные стадии:

(а) первая стадия химического осаждения из газовой фазы (CVD) слоя оксикиарбида кремния с высоким содержанием углерода по меньшей мере на часть поверхности подложки из неорганического стекла путем приведения в контакт указанной поверхности с потоком газов, содержащим этилен (C_2H_4), силан (SiH_4), диоксид углерода (CO_2) и азот (N_2) при температуре от 600 до 680°C, при этом объемное отношение этилен/силан ($\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4$) на стадии (а) меньше или равно 3,3,

(b1) вторая стадия химического осаждения из газовой фазы (CVD) слоя оксикиарбида кремния с низким содержанием углерода на слой с высоким содержанием углерода, полученный на стадии (а), с потоком газов, содержащим этилен (C_2H_4), силан (SiH_4), диоксид углерода (CO_2) и азот (N_2) при температуре от 600 до 680°C, при этом объемное отношение этилен/силан ($\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4$) на стадии (b1) превышает 3,4, или

(b2) вторая стадия осаждения слоя кремнезема (SiO_2) химическим осаждением из газовой фазы, усиленным плазмой химическим осаждением из газовой фазы (PECVD) или катодного напыления мето-

дом магнетрона на слой с высоким содержанием углерода, полученный на стадии (а).

Первую стадию (стадия (а)) предпочтительно осуществляют на флоат-стекле в печи в ванне расплава олова или непосредственно после выхода из печи. Самый предпочтительный способ осуществления заключается в осаждении путем CVD внутри печи, где относительно легко создать закрытую атмосферу, необходимую для надлежащего контроля химического состава реакционной смеси и осажденного слоя.

Температура осаждения, указанная выше, является температурой ванны расплава олова в непосредственной близости (менее 20 см) от сопла, через которое подаются газообразные реагенты.

Если оба слоя (стадии (а) и (b1)) наносят путем CVD, оба сопла расположены параллельно друг другу на расстоянии, главным образом составляющем от 2 до 5 м, при этом сопло, являющееся первым по направлению движения полосы, образует самый глубокий слой/зону, а второе образует наименее глубокий слой/зону.

Каждое сопло предпочтительно перекрывает всю ширину полосы стекла.

Важно отметить, что, несмотря на то что способ включает две стадии образования слоя оксикарбида кремния, эти "слои" невозможно различить один от другого в конечном продукте, где они соответствуют зонам с высоким и низким содержанием углерода единого слоя оксикарбида кремния.

Нанесение тонких слоев оксикарбида кремния путем CVD известно, и специалист сможет регулировать расходы реакционных газов в зависимости от скорости движения стекла, температуры в печи и толщины слоев, которые он хочет получить. В настоящем изобретении экспериментальные условия на стадии (а) и возможно (b1) регулируют предпочтительно так, чтобы толщина нанесенного слоя SiO_xC_y составляла от 10 до 200 нм, предпочтительно от 20 до 100 нм и очень предпочтительно от 40 до 70 нм. Эти предельные значения общей толщины также являются предпочтительными, когда под зоной SiO_xC_y с высоким содержанием углерода наносят слой кремнезема методом иным, чем CVD.

Объемное отношение этилен/силан ($\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4$) на стадии (а) предпочтительно составляет от 1 до 3,3, в частности от 1,5 до 3,3. Отношение окислительного газа (CO_2) к силану (SiH_4) главным образом составляет от 1 до 50, предпочтительно от 1,5 до 10 и в частности от 2 до 6.

Для нанесения слоя оксикарбида кремния с низким содержанием углерода (стадия (b1)) объемное отношение этилен/силан ($\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4$) предпочтительно составляет от 3,5 до 6, в частности от 3,7 до 5,5.

CVD слоя кремнезема (стадия (b2)) осуществляют традиционно путем использования тетраэтокси-силина в качестве предшественника.

Способ получения остекления по настоящему изобретению, кроме того, предпочтительно включает после стадии (b1) или (b2) третью стадию (стадия (c)) обжига и/или формовки подложки со слоем оксикарбида кремния. На этой стадии (c) подложку нагревают до температуры от 580 до 700°C, предпочтительно от 600 до 680°C.

Примеры

Получают остекление по изобретению путем CVD (C_2H_2 , SiH_4 , CO_2 , N_2) с использованием двух параллельных сопел CVD шириной 3,3 м каждое на подложку из светлого флоат-стекла (Planilux®) соответственно при температуре 648 и 638°C (температура ванны расплава олва в непосредственной близости от сопла); ширина полосы составляет 3,6 м, ее толщина составляет 2,5 мм и скорость ее перемещения составляет 15 м/мин. Оба сопла находятся в печи для производства стекла на расстоянии 3 м одно от другого.

Через первое сопло подают следующую смесь реакционных газов:

SiH_4 : 14 нл/мин, CO_2 : 30 нл/мин, C_2H_4 : 39 нл/мин (в разбавителе N_2) (объемное отношение $\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4=2,79$).

Через второе сопло, находящееся за первым, подают следующую смесь реакционных газов:

SiH_4 : 14 нл/мин, CO_2 : 30 нл/мин, C_2H_4 : 52 нл/мин (в разбавителе N_2) (объемное отношение $\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4=3,71$).

В тех же экспериментальных условиях получают остекление для сравнения. Этот сравнительный пример отличается от примера по изобретению тем, что через второе сопло подают смесь газов, идентичную той, которую подают через первое сопло, а именно следующую смесь:

SiH_4 : 14 нл/мин, CO_2 : 30 нл/мин, C_2H_4 : 39 нл/мин (в разбавителе N_2) (объемное отношение $\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4=2,79$).

Все остекления подвергают стадии обжига при температуре 640°C в течение 8 мин.

На фиг. 1 показан спектр SIMS остекления по изобретению, где отношение $(P_2-P_1)/E$ равно примерно 29%, и отношение $(P_4-P_3)/E$ равно примерно 46%.

На фиг. 3 показан спектр SIMS из сравнительного примера. Слой оксикарбида кремния этого образца имеет высокое содержание углерода ($\text{C}/\text{Si}>0,4$) одновременно в поверхностной зоне и более глубокой зоне. Невозможно определить величины P_1 , P_2 и P_3 .

В таблице показаны величины параметров a^* и b^* (CIELab) остекления, полученного в примере и в сравнительном примере.

Можно констатировать, что образец из сравнительного примера, не имеющий поверхностного слоя без углерода или с низким содержанием углерода, имеет довольно интенсивную желтую окраску ($b^*=3,52$). Эта величина существенно уменьшается в примере по изобретению ($b^*=1,39$) за счет присут-

ствия слоя с низким содержанием углерода в примере по изобретению.

Таблица

	Пример по изобретению	Сравнительный пример
Пропускание света	82,08%	78,57%
a*	-0,95	-1,09
b*	1,39	3,52
Общая толщина, определенная МЕТ	60,8 нм	54 нм

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Остекление, содержащее прозрачную стеклянную подложку, содержащую ионы по меньшей мере одного щелочного металла, и прозрачный слой оксикарбida кремния (SiO_xC_y) общей толщиной E, включающее:

(а) глубокую зону с высоким содержанием углерода, идущую от глубины P₃ до глубины P₄, где атомное отношение C/Si больше или равно 0,5, и

(б) поверхностную зону с низким содержанием углерода, идущую от глубины P₁ до глубины P₂, где атомное отношение C/Si меньше или равно 0,4, где

$$P_1 < P_2 < P_3 < P_4 \text{ и } (P_2 - P_1) + (P_4 - P_3) < E,$$

причем расстояние между P₁ и P₂ составляет от 10 до 70% общей толщины E слоя оксикарбida кремния и

расстояние между P₃ и P₄ составляет от 10 до 70% общей толщины E слоя оксикарбida кремния, причем между P₂ и P₃ имеется зона, где отношение C/Si находится между 0,4 и 0,5, а за P₄ находится зона, где отношение C/Si меньше 0,5.

2. Остекление по п.1, отличающееся тем, что общая толщина E слоя SiO_xC_y составляет от 10 до 200 нм, предпочтительно от 20 до 100 нм и, в частности, от 40 до 70 нм.

3. Остекление по п.1 или 2, отличающееся тем, что прозрачный слой оксикарбida кремния представляет собой непористый слой с показателем преломления от 1,45 до 1,9.

4. Остекление по любому из пп.1-3, отличающееся тем, что оно имеет величину b*, как используют в CIE L*A*b* колориметрической системы, от -2 до +3, в частности от -1,5 до +2,0.

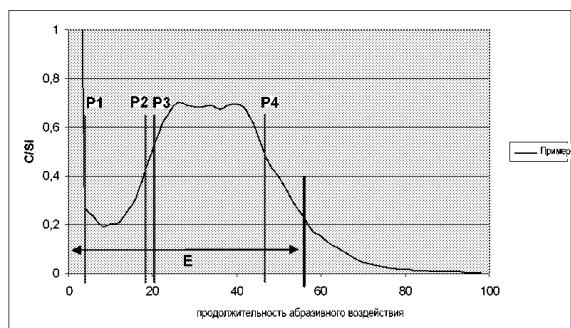
5. Способ получения остекления по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что включает:

(а) первую стадию химического осаждения из газовой фазы (CVD) слоя оксикарбida кремния с высоким содержанием углерода по меньшей мере на часть поверхности подложки из неорганического стекла путем приведения в контакт указанной поверхности с потоком газов, содержащим этилен (C_2H_4), силан (SiH_4), диоксид углерода (CO_2) и азот (N_2) при температуре от 600 до 680°C, при этом объемное отношение этилен/силан ($\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4$) на стадии (а) меньше или равно 3,3,

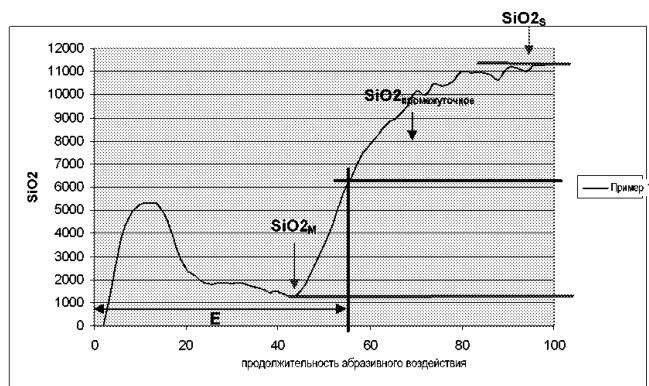
(b1) вторую стадию химического осаждения из газовой фазы (CVD) слоя оксикарбida кремния с низким содержанием углерода на слой с высоким содержанием углерода, полученный на стадии (а), с потоком газов, содержащим этилен (C_2H_4), силан (SiH_4), диоксид углерода (CO_2) и азот (N_2) при температуре от 600 до 680°C, при этом объемное отношение этилен/силан ($\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4$) на стадии (b1) превышает 3,4, или

(b2) вторую стадию осаждения слоя кремнезема (SiO_2) химическим осаждением из газовой фазы (CVD), усиленным плазмой химическим осаждением из газовой фазы (PECVD) или катодным напылением методом магнетрона на слой с высоким содержанием углерода, полученный на стадии (а).

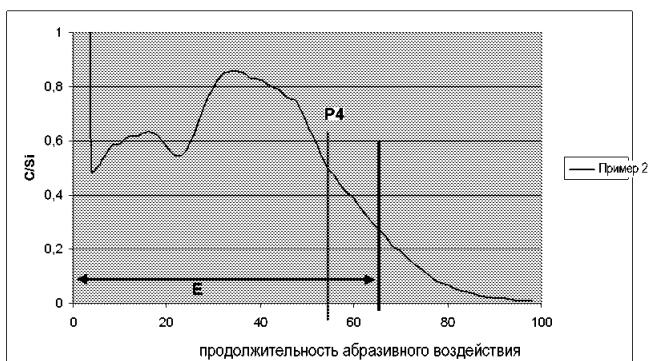
6. Способ по п.5, отличающийся тем, что дополнительно включает стадию обжига и/или формовки при температуре от 580 до 700°C, предпочтительно от 600 до 680°C.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

