



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년11월28일
(11) 등록번호 10-1333169
(24) 등록일자 2013년11월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 20/06 (2006.01) C23C 22/00 (2006.01)
C23C 20/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7012181
(22) 출원일자(국제) 2006년10월23일
심사청구일자 2011년10월21일
(85) 번역문제출일자 2008년05월21일
(65) 공개번호 10-2008-0072864
(43) 공개일자 2008년08월07일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/321587
(87) 국제공개번호 WO 2007/046560
국제공개일자 2007년04월26일
(30) 우선권주장
JP-P-2005-00306720 2005년10월21일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
EP0479452 A

(73) 특허권자
다우 코닝 코포레이션
미국 미시간주 48686 미드랜드 웨스트 살츠버그
로드 2200
다우 코닝 도레이 캄파니 리미티드
일본국 도쿄도 100-0004 치요다쿠 오테마치 1-5-1
(72) 발명자
하리모토 유키나리
일본 2570035 가나가와켄 하다노시 혼초 3-5-4
이토 마키
일본 1330056 도쿄도 에도가와쿠 미나미코이와
4-11-6-901
캣슬리스 엘리아스 디미트리스
미국 48642 미시간주 미들랜드 와일드플라워 씨클
5810
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 13 항

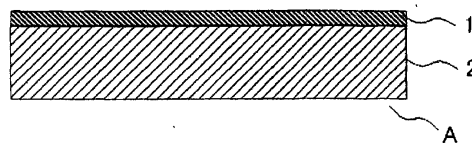
심사관 : 여경숙

(54) 발명의 명칭 실리카계 유리 박층을 갖는 무기 기관, 상기 기관의제조방법, 피복제 및 반도체 장치

(57) 요약

무기 기관을 특정 단위 화학식의 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산 및/또는 하이드로젠폴리실록산으로 피복시키고, 이를 경화시킴을 포함하는, 연필 경도가 2H 내지 9H인 실리카계 유리 박층으로 피복된 무기 기관의 제조방법; 실리카계 유리 박층으로 피복된 무기 기관; 특정 단위 화학식의 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산 및/또는 하이드로젠폴리실록산으로 구성되는 무기 기관용 피복제; 및 실리카계 유리 박층으로 피복된 무기 기관을 갖는 반도체 장치가 제공된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

(1) (A) 주위 온도에서 액체이고, 중량 평균 분자량의 범위가 1500 내지 1,000,000이고, $\text{H}_2\text{SiO}_{2/2}$ 단위로 구성된 사이클릭 디하이드로겐폴리실록산;

(B) 120℃ 미만의 온도에서 액체이고, 중량 평균 분자량의 범위가 500 내지 1,000,000이고, 실록산 단위 화학식이 $[\text{H}_2\text{SiO}_{2/2}]_x[\text{HSiO}_{3/2}]_y[\text{SiO}_{4/2}]_z$ (여기서, x, y 및 z는 몰 농도를 나타내고, $0.12 \leq x < 1.0$; $0 \leq y \leq 0.88$; $0 \leq z \leq 0.30$; y 및 z는 동시에 0일 수 없고; $x+y+z=1$ 이다) 또는 $[\text{H}_2\text{SiO}_{2/2}]_v[\text{HSiO}_{3/2}]_w$ (여기서, v 및 w는 몰 농도를 나타내고, $0.12 \leq v < 1.0$; $0 \leq w \leq 0.88$; 및 $v+w=1$ 이다)인 하이드로겐폴리실록산으로서, 단위 화학식 $[\text{H}_2\text{SiO}_{2/2}]_x[\text{HSiO}_{3/2}]_y[\text{SiO}_{4/2}]_z$ 로 표현되는 상기 하이드로겐폴리실록산은 (a) 디하이드로겐디클로로실란(H_2SiCl_2), (b) 하이드로겐트리클로로실란(HSiCl_3), (c) 테트라알콕시실란: $\text{Si}(\text{OR})_4$ (여기서, R은 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬 그룹이다) 또는 테트라클로로실란(SiCl_4)을 비극성 유기 용매, 염산 및 이온성 계면활성제의 혼합물 속에서 공가수분해 및 축합 시킴으로써 제조되며, 성분 (a), (b) 및 (c)는 다음 조건: $0.12 \leq (a) < 1.0$; $0 \leq (b) \leq 0.88$; $0 \leq (c) \leq 0.30$; (b) 및 (c)는 동시에 0일 수 없다; 및 $(a)+(b)+(c)=1$ 을 만족하는 몰 농도로 사용되고, 단위 화학식 $[\text{H}_2\text{SiO}_{2/2}]_v[\text{HSiO}_{3/2}]_w$ 로 표현되는 상기 하이드로겐폴리실록산은 디하이드로겐디클로로실란을 물과 비극성 무기 용매의 혼합물 속에서 가수분해 및 축합시킨 후, 생성된 디하이드로겐폴리실록산을 함유하는 비극성 용매 용액을 무기 산 및 양성자성 극성 용매와 혼합하여 상기 생성된 디하이드로겐폴리실록산을 분지화함으로써 제조되는 하이드로겐폴리실록산; 또는

상기 사이클릭 디하이드로겐폴리실록산(A)과 상기 하이드로겐폴리실록산(B)의 혼합물로 무기 기판을 피복하는 단계; 및

(2) 상기 피복된 사이클릭 디하이드로겐폴리실록산(A), 상기 피복된 하이드로겐폴리실록산(B), 또는 상기 피복된 사이클릭 디하이드로겐폴리실록산(A)과 하이드로겐폴리실록산(B)의 혼합물을 경화시켜 연필 경도가 2H 내지 9H인 실리카계 유리 박층을 형성시키는 단계

를 포함하는, 연필 경도가 2H 내지 9H인 실리카계 유리 박층을 갖는 무기 기판의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1 단계(1) 이전에, 상기 사이클릭 디하이드로겐폴리실록산(A), 상기 하이드로겐폴리실록산(B) 또는 상기 사이클릭 디하이드로겐폴리실록산(A)과 하이드로겐폴리실록산(B)의 혼합물이 이의 유동성을 증가시키기 위해서 경화 개시 미만이며 120℃ 미만인 온도에서 유지되거나, 상기 사이클릭 디하이드로겐폴리실록산(A), 상기 하이드로겐폴리실록산(B), 또는 상기 사이클릭 디하이드로겐폴리실록산(A)과 하이드로겐폴리실록산(B)의 혼합물이 유기 용매로 희석되는, 연필 경도가 2H 내지 9H인 실리카계 유리 박층을 갖는 무기 기판의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 제2 단계(2) 이전에, 상기 피복된 사이클릭 디하이드로겐폴리실록산(A), 상기 피복된 하이드로겐폴리실록산(B), 또는 상기 피복된 사이클릭 디하이드로겐폴리실록산(A)과 하이드로겐폴리실록산(B)의 혼합물이 희석을 위해 사용된 상기 유기 용매를 증발시키기 위해 경화 개시 미만이며 120℃ 미만인 온도에서 경화되지 않은 상태로 유지되는, 연필 경도가 2H 내지 9H인 실리카계 유리 박층을 갖는 무기 기판의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 경화 단계가 산소 기체 함유 대기 중에서 150℃ 이상의 온도에서 가열하거나, 불활성 기체 또는 진공 중에서 200℃ 이상의 온도에서 가열하거나, 고에너지 빔으로 조사하거나, 오존에 노출시키거나, 아산화질소 기체에 노출시키거나, 습윤 암모니아 기체에 노출시킴으로써 수행될 수 있는, 연필 경도가 2H 내지 9H인 실리카계 유리 박층을 갖는 무기 기판의 제조방법.

청구항 5

실리카계 유리 박층이

(A) 주위 온도에서 액체이고, 중량 평균 분자량의 범위가 1500 내지 1,000,000이고, $\text{H}_2\text{SiO}_{2/2}$ 단위로 구성된 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산;

(B) 120℃ 미만의 온도에서 액체이고, 중량 평균 분자량의 범위가 500 내지 1,000,000이고, 실록산 단위 화학식이 $[\text{H}_2\text{SiO}_{2/2}]_x[\text{HSiO}_{3/2}]_y[\text{SiO}_{4/2}]_z$ (여기서, x, y 및 z는 몰 농도를 나타내고, $0.12 \leq x < 1.0$; $0 \leq y \leq 0.88$; $0 \leq z \leq 0.30$; y 및 z는 동시에 0일 수 없고; $x+y+z=1$ 이다) 또는 $[\text{H}_2\text{SiO}_{2/2}]_v[\text{HSiO}_{3/2}]_w$ (여기서, v 및 w는 몰 농도를 나타내고, $0.12 \leq v < 1.0$; $0 \leq w \leq 0.88$; 및 $v+w=1$ 이다)인 하이드로젠폴리실록산으로서, 단위 화학식 $[\text{H}_2\text{SiO}_{2/2}]_x[\text{HSiO}_{3/2}]_y[\text{SiO}_{4/2}]_z$ 로 표현되는 상기 하이드로젠폴리실록산은 (a) 디하이드로겐디클로로실란(H_2SiCl_2), (b) 하이드로겐트리클로로실란(HSiCl_3), (c) 테트라알콕시실란: $\text{Si}(\text{OR})_4$ (여기서, R은 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬 그룹이다) 또는 테트라클로로실란(SiCl_4)을 비극성 유기 용매, 염산 및 이온성 계면활성제의 혼합물 속에서 공가수분해 및 축합시킴으로써 제조되며, 성분 (a), (b) 및 (c)는 다음 조건: $0.12 \leq (a) < 1.0$; $0 \leq (b) \leq 0.88$; $0 \leq (c) \leq 0.30$; (b) 및 (c)는 동시에 0일 수 없다; 및 $(a)+(b)+(c)=1$ 을 만족하는 몰 농도로 사용되고, 단위 화학식 $[\text{H}_2\text{SiO}_{2/2}]_v[\text{HSiO}_{3/2}]_w$ 로 표현되는 상기 하이드로젠폴리실록산은 디하이드로겐디클로로실란을 물과 비극성 무기 용매의 혼합물 속에서 가수분해 및 축합시킨 후, 생성된 디하이드로젠폴리실록산을 함유하는 비극성 용매 용액을 무기 산 및 양성자성 극성 용매와 혼합하여 상기 생성된 디하이드로젠폴리실록산을 분지화함으로써 제조되는 하이드로젠폴리실록산; 또는

상기 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 상기 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물의 경화체를 포함하는, 연필 경도가 2H 내지 9H인 실리카계 유리 박층을 갖는 무기 기판.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 무기 기판이 금속 기판, 세라믹 기판 또는 비-광학 유리 기판인, 실리카계 유리 박층을 갖는 무기 기판.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 금속 기판이 얇은 가요성 금속 기판인, 실리카계 유리 박층을 갖는 무기 기판.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 얇은 가요성 금속 기판이 스테인레스 스틸 박판인, 실리카계 유리 박층을 갖는 무기 기판.

청구항 9

(A) 디하이드로겐디클로로실란(H_2SiCl_2)을 물과 비극성 유기 용매의 혼합물 속에서 가수분해 및 축합시키고, 증류를 통해 휘발성 디하이드로젠폴리실록산을 제거함으로써 제조되고, 주위 온도에서 액체이고, 중량 평균 분자량의 범위가 1500 내지 1,000,000이고, $\text{H}_2\text{SiO}_{2/2}$ 단위로 구성된 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산;

(B) 120℃ 미만의 온도에서 액체이고, 중량 평균 분자량의 범위가 500 내지 1,000,000이고, 실록산 단위 화학식이 $[\text{H}_2\text{SiO}_{2/2}]_x[\text{HSiO}_{3/2}]_y[\text{SiO}_{4/2}]_z$ (여기서, x, y 및 z는 몰 농도를 나타내고, $0.12 \leq x < 1.0$; $0 \leq y \leq 0.88$; $0 \leq z \leq 0.30$; y 및 z는 동시에 0일 수 없고; $x+y+z=1$ 이다) 또는 $[\text{H}_2\text{SiO}_{2/2}]_v[\text{HSiO}_{3/2}]_w$ (여기서, v 및 w는 몰 농도를 나타내고, $0.12 \leq v < 1.0$; $0 \leq w \leq 0.88$; 및 $v+w=1$ 이다)인 하이드로젠폴리실록산으로서, 단위 화학식 $[\text{H}_2\text{SiO}_{2/2}]_x[\text{HSiO}_{3/2}]_y[\text{SiO}_{4/2}]_z$ 로 표현되는 상기 하이드로젠폴리실록산은 (a) 디하이드로겐디클로로실란(H_2SiCl_2), (b) 하이드로겐트리클로로실란(HSiCl_3), (c) 테트라알콕시실란: $\text{Si}(\text{OR})_4$ (여기서, R은 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬 그룹이다) 또는 테트라클로로실란(SiCl_4)을 비극성 유기 용매, 염산 및 이온성 계면활성제의 혼합물 속에서 공가수분해 및 축합시킴으로써 제조되며, 성분 (a), (b) 및 (c)는 다음 조건: $0.12 \leq (a) < 1.0$; $0 \leq (b) \leq 0.88$; $0 \leq (c) \leq 0.30$; (b) 및 (c)는 동시에 0일 수 없다; 및 $(a)+(b)+(c)=1$ 을 만족하는 몰 농도로 사용되고, 단위 화학식 $[\text{H}_2\text{SiO}_{2/2}]_v[\text{HSiO}_{3/2}]_w$ 로 표현되는 상기 하이드로젠폴리실록산은 디하이드로겐디클로로실란을 물과 비극성 무기 용

매의 혼합물 속에서 가수분해 및 축합시킨 후, 생성된 디하이드로젠폴리실록산을 함유하는 상기 비극성 용매 용액을 무기 산 및 양성자성 극성 용매와 혼합하여 상기 생성된 디하이드로젠폴리실록산을 분지화함으로써 제조되는 하이드로젠폴리실록산;

상기 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 상기 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물; 또는

상기 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 상기 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 상기 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 상기 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물의 유기 용매 용액

을 포함하는, 무기 기관용 피복제.

청구항 10

제5항의 실리카계 유리 박층을 갖는 무기 기관의 실리카계 유리 박층 위에 적어도 반도체층을 형성시킴으로써 제조되는 반도체 장치.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 무기 기관이 얇은 가요성 금속 기관인, 반도체 장치.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 얇은 가요성 금속 기관이 스테인레스 스틸 박판이고, 상기 반도체층이 실리콘 반도체 박층 또는 화합물 반도체 박층인, 반도체 장치.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 반도체 장치가 박막 태양 전지인, 반도체 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 실리카계 유리 박층을 갖는 무기 기관, 상기 기관의 제조방법, 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A) 및/또는 하이드로젠폴리실록산(B)을 포함하는 피복제, 및 실리카계 유리 박층을 갖는 상기 무기 기관 위에 적어도 반도체 층을 형성시킴으로써 수득되는 반도체 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 태양 전지와 같은 반도체 장치의 전극 층, 반도체 층, 발광 층 등을 지지하기 위한 기관은 발광 층의 형성 공정에 내재된 고온 작용하의 변형, 변질 또는 특성 악화에 대한 내성과 같은 기본 특성을 지녀야 한다. 이는 또한 정밀 표면 평탄성, 대기중 습기에 의해 유발될 수 있는 변형에 대한 안정성을 가져야 하고, 반도체막 층의 핀홀과 같은 결함 방지성을 나타내야 하고, 버클링(buckling), 박리, 파단 등에 대한 내성을 나타내어야 한다. 이러한 요건을 충족시킬 수 있는, 지금까지 알려진 기관은 유리와 세라믹으로 제조된 것들이다.

[0003] 그러나, 근년의 전자 및 반도체 장치의 중량 감소, 다양성 및 비용 효율면에서 오늘날은 박막형 태양 전지, 반사형 액정 디스플레이용 박막 트랜지스터(TFT), 박막 전계발광 디스플레이 등에 사용되는 박막 반도체 소자 및 장치로 관심이 유도되고 있다. 고효율 박막형 태양 전지에 대한 필요성이 존재하고, 이와 관련된 특히 중요한 문제는 인공 위성용 태양 전지의 중량을 감소시킬 필요가 있다는 것이다.

[0004] 예를 들면, 일본 공개공보 제(평)4-63551호에는 다음과 같이 기재되어 있다: 폴리이미드 수지 박막으로부터 제조된 기관을 사용한 태양 전지가 일본 공개특허공보 제(소)54-149489호에 기재되어 있다. 이러한 폴리이미드 수지 박막의 단점은 증착 공정의 고온에서 변형되고 균일하게 가열될 수 없다는 것이다. 그러므로, 열 및 변형에 대한 내성이 높고 금속 호일에 형성된, 예를 들면, 폴리이미드의 수지 박막에 무정형 실리콘(amorphous silicon)의 광전지 소자 층을 갖는 박막 태양 전지를 개발하였다.

[0005] 일본 공개특허공보 제(평)10-286907호에는 다음과 같이 기재되어 있다: 폴리이미드 수지의 박층을 금속 박판의 표면에 형성시키고 금속 박판의 표면의 불균일성과 같은 결함의 영향 하에 핀홀이 생성되는 경우, 핀홀의 생성

을 방지하기 위해서, 판을 연마하여야 한다. 이러한 추가 공정의 도입은 제조 비용을 증가시킨다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서, 에폭시 수지계 접착제를 통해 폴리이미드 막이 상부에 도포된 금속 박판으로 구성된 내열성 가요성 기판이 발명되었다. 이러한 기판은 태양 전지, 반사형 액정 디스플레이, 전계발광 디스플레이 또는 유사한 박막형 반도체 장치에 사용된다.

- [0006] 일본 공개특허공보 제2000-323732에는 다음과 같이 기재되어 있다: 스테인레스 스틸, 알루미늄 등의 전도성 시트로 이루어진 기판 위에 400℃를 초과하는 온도에서 반도체 박층(광전변환층)을 형성할 수 있고, 기판의 표면과 판 위에 형성된 접속구 내주면이 폴리이미드 수지, 아라미드 수지 또는 유사한 내열성 중합체의 전기절연층으로 피복된다.
- [0007] 일본 공개특허공보 제2003-179238호에는 다음과 같이 기재되어 있다: 박막CIS계 태양 전지는 가요성 기판(예를 들면, 스테인레스 스틸 또는 폴리이미드로 제조) 또는 SiO₂ 막을 갖는 기판 위에 전극 막을 형성시키고, 상기 전극 막 위에 Ib족 원소(예: Cu), IIb족 원소(예: In) 및 VI족 원소(예: Se)를 함유하는 또 다른 박막을 형성시킨 후, 유닛을 500 내지 600℃ 범위의 온도에서 열처리하여 반도체 막(흡광층)을 형성시킴으로써 제조된다.
- [0008] 일본 공개특허공보 제2005-79405호의 청구의 범위는 주로 실록산 결합으로 이루어진 실리카계 무기 중합체 막으로 피복된 스테인레스 스틸 호일 및 표면에 요철 구조를 갖는 실리카계 무기 중합체 막으로 피복된 스테인레스 스틸 호일에 관한 것인데, 여기서 실리카계 무기 중합체 막을 구성하는 Si의 적어도 일부분은 유기 라디칼 및 수소 중 하나 또는 둘 다와 화학적으로 결합되어 있다. 청구의 범위는 또한 상기한 피복된 호일을 기판으로서 사용하는 박막 실리콘계(silicon type) 태양 전지에 관한 것이다.
- [0009] 상기 특허원의 실시예는 스테인레스 스틸 호일을 테트라에톡시티탄 및 분자 양 말단이 카비놀 개질된 디메틸실록산으로 피복하거나, 폴리메틸페닐실록산과 물의 반응에 의한 졸형 생성물로 피복한 후, 피복물을 열경화시킴으로써 수득되는, 서브마이크론 수준의 요철 구조를 갖는 유기규소 중합체로 피복된 스테인레스 스틸 호일만을 기재하고 있다. 비교예에는 테트라에톡시티탄 및 테트라메톡시실란의 수용액을 제조하고, 당해 용액을 스테인레스 스틸 호일에 도포한 후, 피복물을 열경화시킴으로써 수득되는, 절연막으로 피복된 스테인레스 스틸 호일이 기재되어 있다.
- [0010] 일본 공개특허공보 제2000-260570호에는 다음과 같이 기재되어 있다: 600℃ 이상의 온도를 견딜 수 있는 기판(예: 알루미늄 또는 플라이트), 전도성 전극층(예: 불순물 도핑된 규소) 및 발광층(예: ZnS, SrS:Ce)으로 구성된 구조물을 600℃ 이상의 온도에서 열처리함으로써 박막 EL 소자를 수득할 수 있다.
- [0011] 일본 공개특허공보 제2003-318119호에는, 광 경화성 실란을 기판(예를 들면, 석영으로 제조)에 도포하고, 피복물을 화상 패턴을 통해 광에 노출시키고, 고급 실란을 형성시키고, 약 550℃의 온도에서 상기 고급 실란을 열처리하여 박막 트랜지스터를 형성시킴으로써 제조된, 액정 디스플레이 장치에서 사용하기 위한 박막 트랜지스터가 기재되어 있다.
- [0012] 일본 공개특허공보 제2001-011611호에는 400℃ 이하의 온도에서 삼산화망간을 막 기판(예: 스테인레스 스틸 SUS304)에 연속적으로 스퍼터링하여 β-이산화망간의 박막을 형성시키고, 400℃에서 리튬을 증착시키고, β-이산화망간을 다시 증착시켜 LiMn₂O₄를 수득함으로써 박막 리튬 전지(LiMn₂O₄)의 양극을 수득하는 방법이 기재되어 있다.
- [0013] 그러나, 상기한 기판들 모두 (즉, 폴리이미드로 제조된 기판; 폴리이미드막과 같은 내열성 수지 박막으로 피복된 금속 호일로 구성된 기판; 에폭시계 접착제를 통해 부착된 폴리이미드막의 층으로 피복된 금속 박판으로 구성된 내열성 가요성 기판; 예를 들면, 스테인레스 스틸 또는 알루미늄의 금속 박판으로 구성된 기판으로서, 이의 표면이 폴리이미드 또는 아라미드 수지와 같은 내열성 중합체의 전기절연층으로 피복되어 있는 기판; 및 스테인레스 스틸 호일을 테트라에톡시티탄과 분자 양 말단이 카비놀 개질된 디메틸실록산으로 피복하거나 폴리메틸페닐실록산과 물의 반응에 의한 졸계 생성물로 피복한 후, 피복물을 열경화시킴으로써 수득되는, 서브마이크론 수준의 요철 구조를 갖는 유기규소 중합체로 피복된 스테인레스 스틸 호일)은 이들의 구성 물질로서 유기수지, 예를 들면, 폴리이미드 수지, 아라미드 수지 또는 유기규소 중합체를 사용하고, 이에 따라 전극층, 반도체층, 발광층 등의 형성에 요구되는 고온에서 이러한 기판은 손상되고 변형된다.
- [0014] 얼핏 보기에, 예를 들면, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 알루미늄 및 규산알루미늄으로 제조된 무기 및 금속 기판의 표면은 평활하게 보인다. 그러나, 현미경 수준에서 이들 표면은 불규칙성 및 호일(hole)을 갖고, 따라서 이들을 전극 박층, 반도체층, 발광층 등으로 피복하는 경우, 피막은 두께가 불균일하고, 일부 영역이 도포되지 않

은 채 남는 사실과 관련하여 문제가 발생한다. 이는 폴리아미드 또는 아라미드 수지와 같은 내열성 중합체로부터 제조된 기판에도 적용 가능하다.

[0015] 발명의 개요

[0016] 선행 기술의 문제점들을 해결하려는 목적의 심도있는 연구 결과, 본 발명자들은 무기 기판을 특정 하이드로젠폴리실록산으로 피복시키고 피복물을 경화시켜, 무기 기판의 표면에 실리카계 유리 박층을 형성시키는 경우, 무기 기판이 미시적인 불규칙성과 호울을 갖더라도 평활한 표면을 수득할 수 있고; 경화 동안 및 경화 후에 균열이 형성되지 않고; 경화된 층은 무기 기판의 표면에 단단히 부착되고 우수한 전기절연성, 가요성 및 내열성을 가질 것이며, 반도체층, 발광층, 양극층 등의 형성에 요구되는 고온에 노출되더라도 변화, 특성 악화 및 변형되지 않을 것임을 발견하였다.

[0017] 즉, 본 발명의 목적은 전기절연성, 가요성 및 내열성이 우수한 실리카계 유리 박층으로 도포됨으로써 표면이 평활화된 무기 기판의 제조방법으로서, 실리카계 유리 박층이 균열이 없고 무기 기판의 표면에 밀착되고, 반도체층, 발광층, 양극층을 제조하는 공정에 사용되는 고온을 변화, 변형 및 특성 악화 없이 견딜 수 있는 무기 기판의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0018] 본 발명의 또 다른 목적은 상기한 특성을 갖는 무기 기판을 제공하는 것이다.

[0019] 또 다른 목적은 무기 기판의 표면에 상기한 특성을 갖는 실리카계 유리 박층을 형성시키는 데 필요한 피복제를 제공하는 것이다.

[0020] 또 다른 목적은 뛰어난 신뢰성 및 내구성을 갖는 박막의 형태로 제조될 수 있는 반도체 장치를 제공하는 것이다.

[0021] 상기 목적은 다음과 같이 체계화된 본 발명을 통해 달성된다:

[0022] [1] (1) (A) 주위 온도에서 액체이고 중량 평균 분자량의 범위가 1500 내지 1,000,000이고 $H_2SiO_{2/2}$ 단위로 구성된 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산, (B) 120℃ 미만의 온도에서 액체이고 중량 평균 분자량의 범위가 500 내지 1,000,000이고 실록산 단위 화학식이 $[H_2SiO_{2/2}]_x[HSiO_{3/2}]_y[SiO_{4/2}]_z$ (여기서, x, y 및 z는 몰 농도를 나타내고, 다음 조건이 관찰된다: $0.12 \leq x \leq 1.0$; $0 \leq y \leq 0.88$; $0 \leq z \leq 0.30$; y 및 z는 동시에 0일 수 없다; 및 $x+y+z=1$)인 하이드로젠폴리실록산, 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물로 무기 기판을 피복하는 단계 및

[0023] (2) 피복된 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 피복된 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 피복된 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물을 경화시켜 연필 경도가 2H 내지 9H인 실리카계 유리 박층을 형성시키는 단계를 포함하는, 연필 경도가 2H 내지 9H인 실리카계 유리 박층을 갖는 무기 기판의 제조방법.

[0024] [2] [1]에 있어서, 제1 단계(1) 이전에, 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물이 이의 유동성을 증가시키기 위해서 경화 개시 미만이거나 120℃ 미만의 온도에서 유지되거나, 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물이 유기 용매로 희석되는, 연필 경도가 2H 내지 9H인 실리카계 유리 박층을 갖는 무기 기판의 제조방법.

[0025] [3] [2]에 있어서, 제2 단계(2) 이전에, 피복된 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 피복된 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 피복된 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물이 희석을 위해 사용된 유기 용매를 증발시키기 위해 경화 개시 미만이거나 120℃ 미만의 온도에서 경화되지 않은 상태로 유지되는, 연필 경도가 2H 내지 9H인 실리카계 유리 박층을 갖는 무기 기판의 제조방법.

[0026] [4] [1]에 있어서, 경화 단계가 산소 기체 함유 대기 중에서 150℃ 이상의 온도에서 가열하거나, 불활성 기체 또는 진공 중에서 200℃ 이상의 온도에서 가열하거나, 고에너지 빔으로 조사하거나, 오존에 노출시키거나, 아산 화질소 기체에 노출시키거나, 습윤 암모니아 기체에 노출시킴으로써 수행될 수 있는, 연필 경도가 2H 내지 9H인 실리카계 유리 박층을 갖는 무기 기판의 제조방법.

[0027] [5] (A) 주위 온도에서 액체이고 중량 평균 분자량의 범위가 1500 내지 1,000,000이고 $H_2SiO_{2/2}$ 단위로 구성된

사이클릭 디하이드로젠폴리실록산, (B) 120℃ 미만의 온도에서 액체이고 중량 평균 분자량의 범위가 500 내지 1,000,000이고 실록산 단위 화학식이 $[H_2SiO_{2/2}]_x[HSiO_{3/2}]_y[SiO_{4/2}]_z$ (여기서, x, y 및 z는 몰 농도를 나타내고, 다음 조건이 관찰된다: $0.12 \leq x < 1.0$; $0 \leq y \leq 0.88$; $0 \leq z \leq 0.30$; y 및 z는 동시에 0일 수 없다; 및 $x+y+z=1$)인 하이드로젠폴리실록산, 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물의 경화체를 포함하는, 연필 경도가 2H 내지 9H인 실리카계 유리 박층을 갖는 무기 기판.

- [0028] [6] [5]에 있어서, 무기 기판이 금속 기판, 세라믹 기판 또는 비-광학 유리 기판인, 실리카계 유리 박층을 갖는 무기 기판.
- [0029] [7] [6]에 있어서, 금속 기판이 얇은 가요성 금속 기판인, 실리카계 유리 박층을 갖는 무기 기판.
- [0030] [8] [7]에 있어서, 얇은 가요성 금속 기판이 스테인레스 스틸 박판인, 실리카계 유리 박층을 갖는 무기 기판.
- [0031] [9] (A) 주위 온도에서 액체이고 중량 평균 분자량의 범위가 1500 내지 1,000,000이고 $H_2SiO_{2/2}$ 단위로 구성된 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산; (B) 120℃ 미만의 온도에서 액체이고 중량 평균 분자량의 범위가 500 내지 1,000,000이고 실록산 단위 화학식이 $[H_2SiO_{2/2}]_x[HSiO_{3/2}]_y[SiO_{4/2}]_z$ (여기서, x, y 및 z는 몰 농도를 나타내고, 다음 조건이 관찰된다: $0.12 \leq x < 1.0$; $0 \leq y \leq 0.88$; $0 \leq z \leq 0.30$; y 및 z는 동시에 0일 수 없다; 및 $x+y+z=1$)인 하이드로젠폴리실록산; 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물; 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물의 유기 용매 용액을 포함하는 무기 기판용 피복제.
- [0032] [10] [5]의 실리카계 유리 박층을 갖는 무기 기판의 실리카계 유리 박층 위에 적어도 반도체층을 형성시킴으로써 제조된 반도체 장치.
- [0033] [11] [10]에 있어서, 무기 기판이 얇은 가요성 금속 기판인 반도체 장치.
- [0034] [12] [11]에 있어서, 얇은 가요성 금속 기판이 스테인레스 스틸 박판이고, 반도체층이 실리콘 반도체 박층 또는 화합물 반도체 박층인 반도체 장치.
- [0035] [13] [12]에 있어서, 반도체 장치가 박막 태양 전지인 반도체 장치.
- [0036] 본 발명의 방법은 전기절연성, 가요성 및 우수한 내열성을 갖고 균열이 없고 무기 기판의 표면에 밀착되고 반도체층, 발광층, 양극층 등의 제조에 사용되는 고온에 노출되는 경우에도 변형되거나 변질되거나 특성이 악화되지 않는, 연필 경도가 2H 내지 9H인 실리카계 유리 박층으로 표면이 평활화된 무기 기판을 고효율적이고 정밀하게 제조할 수 있도록 한다.
- [0037] 본 발명의 무기 기판은 전기절연성, 가요성 및 우수한 내열성을 갖고 균열이 없고 무기 기판의 표면에 밀착되고 반도체층, 발광층, 양극층 등의 제조에 사용되는 고온에 노출되는 경우에도 변형되거나 변질되거나 특성이 악화되지 않는, 연필 경도가 2H 내지 9H인 실리카계 유리 박층으로 평활화된 표면을 갖는다.
- [0038] 본 발명의 피복제는 무기 기판의 표면에 상기한 실리카계 유리 박층을 효율적이고 정밀하게 형성시키는 특성을 지니고 있다.
- [0039] 본 발명의 반도체 장치는 박막의 형태로 제조될 수 있고, 무기 기판의 실리카계 유리 박층 위에 적어도 반도체층이 형성되기 때문에 높은 신뢰도와 내구성을 특징으로 한다.

실시예

- [0137] 본 발명은 실시예 및 비교예를 참고로 보다 상세하게 추가로 설명되지만, 본 발명의 범위를 한정하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 특정되지 않는다면, 실시예 및 비교예에 기재된 모든 용해, 피복, 가열 공정 뿐만 아니라 측정 과정은 실험실 환경에서 수행된다. 참조예에 사용된 특성은 아래에 기재한 조건하에 측정되었다.
- [0138] 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산 또는 하이드로젠폴리실록산의 점도는 25℃에서 토키멕 캄파니(Tokimec Company)의 E형 회전 점도계를 사용하여 측정하였다.
- [0139] 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산 또는 하이드로젠폴리실록산의 중량 평균 분자량 및 분자량 분포는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정하였다. 이러한 목적으로 사용되는 기기는 도소 캄파니(Tosoh Company)의 HLC-8020 겔 투과(GPC) 기기의 굴절계 및 도소 캄파니의 2-칼럼 장치 TSKgel GMHXL-L을 포함한다. 샘플 재료는 2중량% 클로로포름 용액을 사용하여 시험하였다. 분자량이 알려진 참조물로서 폴리스티렌을 기준으로 보정 곡

선을 작성하였다. 모든 중량 평균 분자량은 폴리스티렌 표준물을 참조로 측정하였다. 사이클릭 디하이드로젠 폴리실록산 또는 하이드로젠폴리실록산의 ^{29}Si -NMR 및 ^1H -NMR을 브루커 ACP-300 분광계를 사용하여 측정하였다.

[0140] 실리카계 유리 박층, 스테인레스 스틸 박판 및 비-광학 유리 기관의 표면 조도는 AFM-DI 5000 원자력 현미경(이후, AFM이라고 한다)을 사용하여 $25\mu\text{m}$ 스캔으로 측정하였다.

[0141] 실리카계 유리 박층의 두께는 FESEM-JEOL JSM-6335F 전계 방출 주사 전자 현미경을 사용하여 샘플의 단면에서 측정하였다.

[0142] 실리카계 유리 박층의 연필 경도는 JIS K5400의 8.4.2에 따라서 상이한 경도의 연필을 사용하여 막 표면을 스크래칭하여 측정하였고, 스크래치를 일으키지 않는 최대 경도로서 측정하였다.

[0143] 실리카계 유리 박층에서의 균열의 존재를 KEYENCE VH-7000 전자 현미경을 사용하여 관찰하였다.

[0144] 참조예 1

[0145] 하이드로젠폴리실록산 수지 A 내지 D의 제조

[0146] 교반기, 온도계, 질소 기체 도입구 및 적하 편벨이 장착된 4구 유리 플라스크에 나트륨 옥틸설포네이트 1g, 톨루엔 700ml 및 진한 염산 200ml를 충전시켰다. 5°C 이하의 온도에서 질소 기체 유동물을 플라스크로 공급하면서, 드라이 아이스와 이소프로판올에 의해 5°C 이하의 온도로 냉각된 디하이드로겐디클로로실란과 하이드로겐트리클로로실란(디하이드로겐디클로로실란과 하이드로겐트리클로로실란에 대한 다음 몰 비가 사용되었다: 수지 A의 경우 12/88; 수지 B의 경우 15/85; 수지 C의 경우 25/75; 및 수지 D의 경우 50/50)의 톨루엔 용액을 60분 동안 적하 편벨을 통해 가하였다. 적가가 완료되면 내용물을 서서히 실온으로 회복시키고, 실온에서 1시간 교반한 후, 유기층을 분리 편벨을 사용하여 분리시키고, 생성물을 중성으로 될 때까지 물로 세척한 다음, 무수 황산마그네슘 분말로 건조시켰다. 무수 황산마그네슘 분말을 여과하여 분리시키고, 톨루엔을 분리 편벨을 사용하여 제거한 후, 잔류물을 진공중에서 건조시켰다.

[0147] 건조된 잔류물(하이드로젠폴리실록산 수지)을 무색 투명한 액체로서 80 내지 90%의 수율로 수득하였고, 분자량 분포는 다수의 피크를 나타내었다. 중량 평균 분자량(Mw), 점도($\text{mPa} \cdot \text{s}$), 및 $\text{H}_2\text{SiO}_{2/2}$ 단위에 의해 기원된 -50.1ppm , $\text{HSiO}_{3/2}$ 단위에 의해 기원된 -84.5ppm 에 상응하는 ^{29}Si -NMR 신호 또는 $\text{H}_2\text{SiO}_{2/2}$ 단위에 의해 기원된 4.71ppm 및 $\text{HSiO}_{3/2}$ 단위에 의해 기원된 4.37ppm 에 상응하는 ^1H -NMR 신호의 적분치는 수득된 물질이 표 1에 제시된 단위 화학식의 화합물을 포함함을 확인시켜 준다.

[0148] 참조예 2

[0149] 하이드로젠폴리실록산 수지 E의 제조

[0150] 교반기, 온도계, 질소 기체 도입구 및 적하 편벨이 장착된 4구 유리 플라스크에 나트륨 옥틸설포네이트 1g, 톨루엔 200ml 및 진한 염산 200ml를 충전시켰다. 5°C 내지 -5°C 의 온도에서 질소 유동물을 플라스크로 공급하면서, 드라이 아이스와 이소프로판올에 의해 5°C 이하의 온도로 냉각된 디하이드로겐디클로로실란 4.7g, 하이드로겐트리클로로실란 14.2g 및 테트라에톡시실란 3.2g의 용액 혼합물(디하이드로겐디클로로실란, 하이드로겐트리클로로실란 및 테트라에톡시실란에 대한 다음 몰 비가 사용되었다: 0.28:0.62:0.10)을 60분 동안 적하 편벨을 통해 가하였다. 적가가 완료되면 내용물을 서서히 실온으로 회복시키고, 실온에서 1시간 교반한 후, 유기층을 분리 편벨을 사용하여 분리시키고, 생성물을 중성으로 될 때까지 물로 세척한 다음, 무수 황산마그네슘 분말로 건조시켰다. 무수 황산마그네슘 분말을 여과하여 분리시키고, 톨루엔을 분리 편벨을 사용하여 제거한 후, 잔류물을 진공중에서 건조시켰다.

[0151] 건조된 잔류물(하이드로젠폴리실록산 수지 E)을 무색 투명한 액체로서 65%의 수율로 수득하였고, 분자량 분포는 다수의 피크를 나타내었다. 생성물의 점도는 $25,000\text{mPa} \cdot \text{s}$ 였다. 중량 평균 분자량은 27.5×10^3 이었다. $\text{H}_2\text{SiO}_{2/2}$ 단위에 의해 기원된 -50.1ppm , $\text{HSiO}_{3/2}$ 단위에 의해 기원된 -84.5ppm 및 $\text{SiO}_{4/2}$ 단위에 의해 기원된 -112.5ppm 에 상응하는 ^{29}Si -NMR 신호 또는 $\text{H}_2\text{SiO}_{2/2}$ 단위에 의해 기원된 4.71ppm 및 $\text{HSiO}_{3/2}$ 단위에 의해 기원된

4.37ppm에 상응하는 ^1H -NMR 신호의 적분치는 수득된 물질이 실록산 단위 화학식 $(\text{H}_2\text{SiO})_{0.28}(\text{HSiO}_{1/5})_{0.62}(\text{SiO}_{4/2})_{0.10}$ 의 화합물을 포함함을 확인시켜 준다. 실록산 단위 화학식, 중량 평균 분자량 및 점도를 표 1에 나타낸다.

[0152] 참조예 3

[0153] 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산 F의 제조

[0154] 교반기, 온도계, 질소 기체 도입구 및 적하 편벨이 장착된 4구 유리 플라스크에 나트륨 옥틸설포네이트 1g, 톨루엔 100ml 및 진한 염산 50ml를 충전시켰다. 5°C 내지 -5°C 의 온도에서 질소 유동물을 플라스크로 공급하면서, 드라이 아이스와 이소프로판올에 의해 5°C 이하의 온도로 냉각된 디하이드로겐디클로로실란 10ml와 톨루엔 10ml의 용액 혼합물을 30분 동안 적하 편벨을 통해 가하였다. 반응 혼합물을 30분 동안 추가로 교반하고, 반응 온도를 실온으로 서서히 상승시켰다. 30분 동안 교반한 후, 실온에서 톨루엔층을 분리시키고, 생성물을 포화 염수로 세척한 후, 무수 황산나트륨 분말을 가하여 생성물을 건조시키고, 무수 황산나트륨 분말을 여과하여 분리시키고, 투명한 톨루엔 용액을 수득하였다. 톨루엔 용액을 1.0×10^{-2} mmHg의 압력에서 스트립핑하고, 톨루엔 및 휘발성 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산을 증류시켜 제거하고, 무색 투명한 액체를 수득하였다.

[0155] 클로로포름 용매로서 당해 액체를 GPC 처리하면, 폴리스티렌 분자량을 참조한 시험된 액체의 중량 평균 분자량은 5.0×10^5 임을 보여주었다. 점도는 $800\text{mPa} \cdot \text{s}$ 였다. ^{29}Si -NMR은 $\text{H}_2\text{SiO}_{2/2}$ 단위에 의해 기원된 -49.05ppm 의 신호만을 나타내고, ^1H -NMR은 $\text{H}_2\text{SiO}_{2/2}$ 단위에 상응하는 신호에 의해 기원된 4.77ppm 의 신호만을 나타낸다. FT-IR 측정도 실란을 그룹을 나타내지 않았다. 측정 결과는 가수분해 및 축합 생성물이 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산임을 보여주었다. 실록산 단위 화학식, 중량 평균 분자량 및 점도를 표 1에 나타낸다.

표 1

[0156] 하이드로젠폴리실록산 및 디하이드로젠폴리실록산

하이드로젠폴리실록산, 디하이드로젠폴리실록산	실록산 단위 화학식	Mw	점도
A	$(\text{H}_2\text{SiO})_{0.12}(\text{HSiO}_{1.5})_{0.88}$	16.0×10^3	55,000
B	$(\text{H}_2\text{SiO})_{0.15}(\text{HSiO}_{1.5})_{0.85}$	12.0×10^3	30,000
C	$(\text{H}_2\text{SiO})_{0.25}(\text{HSiO}_{1.5})_{0.75}$	6.0×10^3	8,000
D	$(\text{H}_2\text{SiO})_{0.50}(\text{HSiO}_{1.5})_{0.50}$	2.0×10^3	1,000
E	$(\text{H}_2\text{SiO})_{0.28}(\text{HSiO}_{1.5})_{0.62}$ $(\text{SiO}_2)_{0.1}$	27.5×10^3	25,000
F	(H_2SiO)	5.0×10^5	800

[0157] 실시예 1

[0158] 표 1의 하이드로젠폴리실록산 A를 분자체에 의해 탈수된 디부틸 에테르에 상기 수지 함량이 20중량%에 도달할 때까지 용해시켰다. 수득한 용액을 스핀 피복으로 스테인레스 스틸 박판, 즉 두께가 $24\mu\text{m}$ 이고 조도 R_{max} 가 56.7nm (150mm^2 시험편)인 스테인레스 스틸 호일의 표면에 도포하였다. 박판을 200°C 에서 2시간 동안 가열한 후, 600°C 에서 1시간 동안 가열하여 한측면에 $0.8\mu\text{m}$ 두께의 실리카계 유리 박층을 갖는 가요성 스테인레스 스틸 박판을 수득하였다. AFM으로 측정한 실리카계 유리 박층의 표면에 대한 표면 조도는 R_{max} 가 6.1nm 였다. FT-IR을 사용한 측정은 SiH 그룹에 해당하는 2220cm^{-1} 파장에서 흡수 피크를 나타내었다.

[0159] 실리카계 유리층은 연필 경도가 9H이고, 전기절연성을 나타내었다. 실리카계 유리 박막을 갖는 수득된 스테인

레스 스틸 박판의 양 말단을 손가락으로 잡고 기판을 180° 로 반복적으로 굴곡시킨 후에 균열 또는 층 분리가 관찰되지 않았다. 당해 가요성 박판을 1시간 동안 600℃에서 공기 또는 질소 기체 중에서 가열한 후에 균열이 관찰되지 않았고 스테인레스 스틸판에 대한 실리카계 유리 박막의 접착성은 여전히 강하였다.

[0160] 실시예 2

[0161] 표 1의 하이드로젠폴리실록산 B를 분자체에 의해 탈수된 디부틸 에테르에 상기 수지 농도가 10중량%에 도달할 때까지 용해시켰다. 수득한 용액을 침지 피복으로 두께가 75 μ m이고 조도 R_{max} 가 30.6nm인 비-광학 유리 박판의 표면에 도포하고, 박판을 200℃에서 2시간 동안 가열한 후, 450℃에서 2시간 동안 가열하였다. 그 결과, 양측면이 1.5 μ m 두께의 실리카계 유리 박층으로 피복된 가요성 스테인레스 스틸 박판을 수득하였다. AFM으로 측정된 실리카계 유리 박층의 표면에 대한 표면 조도는 R_{max} 가 1.0nm였다.

[0162] 실리카계 유리층은 연필 경도가 9H이고, 전기절연성을 나타내었다. 수득된 가요성 유리 박판의 양 말단을 손가락으로 잡고 굴곡시킨 후에 균열 또는 층 분리가 관찰되지 않았다.

[0163] 당해 가요성 박판을 1시간 동안 600℃에서 공기 또는 질소 기체 중에서 가열한 후에 균열이 관찰되지 않았고 비-광학 유리 박판에 대한 실리카계 유리 박막의 접착성은 여전히 강하였다.

[0164] 실시예 3

[0165] 표 1의 하이드로젠폴리실록산 D를 분자체에 의해 탈수된 디부틸 에테르에 상기 수지 농도가 10중량%에 도달할 때까지 용해시켰다.

[0166] 수득한 용액을 실시예 1에서 사용된 것과 동일한 스테인레스 스틸판(150mm² 시험편)의 표면에 블레이드 피복으로 도포하였다.

[0167] 기판을 2시간 동안 200℃에서 가열하여, 한측면에 두께가 2.5 μ m인 하이드로젠폴리실록산 D의 반경화층을 갖는 가요성 스테인레스 스틸 박판을 수득하였다. 수득한 하이드로젠폴리실록산 D의 반경화층을 산소를 70ppm의 농도로 함유하는 질소 속에서 가속 전압이 165kV임을 특징으로 하는 전자빔 방출 장치를 사용하여 200Mrad 전자빔을 조사하였다.

[0168] 그 결과, 두께가 2.5 μ m인 실리카계 유리 박층이 제조되었다. 수득한 층은 스테인레스 스틸 박판에 대해 강한 접착성을 갖고 균열은 갖지 않았다.

[0169] 실리카계 유리 박막을 갖는 수득한 가요성 스테인레스 스틸 박판의 양 말단을 손으로 잡고 기판을 180° 로 반복해서 굴곡시킨 후에 균열 또는 층분리가 관찰되지 않았다. 적외선 흡수 스펙트럼에서, O_{1.5}SiH 그룹으로부터 기원된 2200cm⁻¹ 파장과 규소 결합된 수소원자(SiH)의 흡수 특성을 갖는 OSiH₂ 그룹으로부터 기원된 2264cm⁻¹ 파장에서의 흡수 피크의 높이가 감소되었기 때문에, SiH의 함량 또한 60% 감소하였음을 추정할 수 있었다.

[0170] 500℃에서 1시간 가열한 후, AFM으로 측정된 실리카계 유리 박층의 표면 조도는 R_{max} 가 10.2nm였다. 실리카계 유리층은 연필 경도가 9H이고, 전기절연성을 나타내었다. 이러한 가요성 박판을 1시간 동안 600℃에서 공기 또는 질소 기체 중에서 가열한 후에 균열이 관찰되지 않았고 실리카계 유리 박막의 스테인레스 스틸판에 대한 접착성은 여전히 강하였다.

[0171] 실시예 4

[0172] 참조예 2에서 제조된 하이드로젠폴리실록산 E를 분자체에 의해 탈수된 디부틸 에테르에 상기 수지 농도가 20중량%에 도달할 때까지 용해시켰다.

[0173] 수득한 용액을 실시예 1에서 사용된 것과 동일한 스테인레스 스틸 박판(150mm² 시험편)의 표면에 블레이드 피복으로 도포하였다.

[0174] 박판을 12시간 동안 200℃에서 가열하여, 스테인레스 스틸 박판의 한측면에 하이드로젠폴리실록산 수지 E의 반

경화 박층을 형성시켰다.

- [0175] 수득한 한측면이 미경화 하이드로젠폴리실록산 수지 E의 박층으로 피복된 스테인레스 스틸 박판을 5용적% 암모니아를 함유하는 공기로 충전된 30cm×30cm 폴리에틸렌 백에 삽입하고, 이를 2시간 동안 경화를 위해 방치하였다.
- [0176] 그 다음, 박판을 1시간 동안 500℃에서 가열하여 한측면에 1.5 μ m 두께의 실리카계 유리층을 형성시켰다.
- [0177] 주사 전자 현미경 하의 측정은 실리카계 유리 박층의 표면의 표면 조도는 R_{max} 가 8.5nm임을 보여주었다. FT-IR을 사용한 실리카계 유리 박층의 측정은 SiH 그룹에 해당하는 2220 cm^{-1} 파장의 흡수 피크를 보여주었다.
- [0178] 실리카계 유리층은 연필 경도가 9H이고 전기절연성을 나타내었다. 당해 가요성 박판을 1시간 동안 600℃에서 공기 또는 질소 기체 중에서 가열한 후에 균열이 관찰되지 않았고, 실리카계 유리 박막의 스테인레스 스틸 기판에 대한 접착성은 여전히 강했다.
- [0179] 실시예 5
- [0180] 참조예 3에서 제조된 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산 F를 분자체에 의해 탈수된 디부틸 에테르에 상기 수지 농도가 30중량%에 도달할 때까지 용해시켰다.
- [0181] 수득한 용액을 실시예 1에서 사용된 것과 동일한 스테인레스 스틸 박판(150mm² 시험편)의 표면에 스핀 피복으로 도포하였다.
- [0182] 박판을 2시간 동안 200℃에서 가열하여, 스테인레스 스틸 박판의 한측면에 반경화된 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산 F의 박층을 형성시켰다.
- [0183] 수득한 한측면이 반경화 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산 F의 박층으로 피복된 스테인레스 스틸 박판을 2시간 동안 500℃에서 추가로 가열하여, 0.75 μ m 두께의 실리카계 유리층을 한측면에 형성시켰다.
- [0184] AFM으로 측정된 실리카계 유리 박층의 표면의 표면 조도는 R_{max} 가 6.2nm였다. 실리카계 유리층은 연필 경도가 9H이고, 전기절연성을 나타내었다. FT-IR을 사용한 실리카계 유리 박층의 측정은 SiH 그룹에 해당하는 2220 cm^{-1} 파장의 흡수 피크를 보여주었다. 당해 가요성 기판을 1시간 동안 600℃에서 공기 또는 질소 기체 중에서 가열한 후에 균열이 관찰되지 않았고, 실리카계 유리 박막의 스테인레스 스틸 기판에 대한 접착성은 여전히 강했다.
- [0185] 실시예 6
- [0186] 도 1에 도시한 박막 화합물 반도체형의 태양 전지를 실리카계 유리 박층이 피복된 스테인레스 스틸 박판 위에 다음 층을 형성시킴으로써 제조하였다: Mo 이면 전극 박층; CuInGaSe₂로 제조된 CIGS계 광흡수 박층; ZnO 반절연 박층; 및 ITO 투명 전극 박층; 상기 층들은 증착 기술을 이용하여 차례대로 도포하였다. 수득한 박막 태양 전지는 광변환 효율이 높았다.
- [0187] 비교예 1
- [0188] 실시예 1에 사용된 24 μ m 두께의 스테인레스 스틸 기판의 표면 및 또 다른 유사한 기판(150mm×150mm 시험편)의 표면에 파인 케미칼 재팬 콤파니 리미티드(Fine Chemical Japan Co., Ltd.)의 FC-114 파인 폴리이미드 니스를 분무하여 피복시키고, 피복물을 60분 동안 220℃에서 가열하여 1 μ m 두께의 피막을 형성시켰다. 이들 폴리이미드 피막을 공기 중에서 1시간 동안 600℃에서 가열하면, 핀홀이 형성되고 색이 흑화되었다.
- [0189] 비교예 2
- [0190] 실시예 1에 사용된 24 μ m 두께의 스테인레스 스틸 기판의 표면 및 또 다른 유사한 기판(150mm×150mm 시험편)의 표면에 도쿄 오카 고교 가부시키가이샤(Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.)의 무기 SOG(SPIN-ON GLASS, 상품명 OCD 타입 II)를 스핀 피복으로 피복시켜 무기 SOG 피막을 형성시켰다. 이들 피막을 1시간 동안 600℃에서

가열하면, 육안으로도 분명히 확인할 수 있는 다수의 균열이 발생되었다.

[0191] 비교예 3

[0192] 에틸 아세토아세테이트 2mol과 테트라에톡시티탄 1mol을 에탄올 4mol에 분산시켰다. 테트라메톡시실란 10mol을 가하고, 혼합물을 교반하였다. 에탄올 4mol과 물 2mol의 액체 혼합물을 적가하여 투명한 액체를 제조하였다.

[0193] 당해 액체를 실시예 1에서 사용된 24 μ m 두께의 스테인레스 스틸판과 동일한 24 μ m 두께의 스테인레스 스틸판 (150mm $\times$ 150mm 시험편)에 스핀 피복으로 도포하였다. 24시간 동안 120 $^{\circ}$ C에서 가열한 후, 피복물을 건조시켜 겔을 형성하고, 이어서 피복물을 3시간 동안 200 $^{\circ}$ C에서 가열하여 0.6 μ m 두께의 경화된 피막을 형성시켰다. 주사전자 현미경 하에 피막을 관찰하면, 피막은 평활한 표면을 갖고 표면 조도 R_a 는 0.02 μ m 이하였다. 그러나, 당해 피막을 1시간 동안 600 $^{\circ}$ C에서 가열하면 육안으로도 분명히 확인할 수 있는 다수의 균열이 발생하였다.

산업상 이용 가능성

[0194] 본 발명의 실리카계 유리 박층을 갖는 무기 기관의 제조방법은 태양 전지, 반사형 액정 디스플레이, 전계발광 디스플레이, 또는 반도체 장치용으로 유사한 무기 기관을 제조하는 데 사용될 수 있고, 특히 박막 태양 전지, 반사형 액정 디스플레이의 박막 트랜지스터, 박막 전계발광 디스플레이의 소자 또는 유사한 박막형 반도체 장치의 제조 뿐만 아니라 박막 리튬 전지에 사용되는 전극의 무기 기관 등의 제조에도 사용될 수 있다.

[0195] 본 발명의 실리카계 유리 박층을 갖는 무기 기관은 태양 전지용 기관, 반사형 액정 디스플레이, 전계발광 디스플레이, 또는 반도체 장치용으로 유사한 무기 기관으로서 사용될 수 있고, 특히 박막 태양 전지의 무기 기관, 반사형 액정 디스플레이의 박막 트랜지스터, 박막 전계발광 디스플레이의 소자, 또는 유사한 박막형 반도체 장치로서 뿐만 아니라 박막 리튬 전지에 사용되는 전극의 무기 기관 등으로서도 사용될 수 있다.

[0196] 본 발명의 피복체는 무기 기관 위에서 전기절연성, 가요성 및 우수한 내열성과 같은 특성을 갖는 실리카계 유리 박층을 형성하는 데 사용될 수 있다.

[0197] 본 발명의 반도체 장치는 태양열 주택, 영상 장치, 휴대용 전화기, 컴퓨터, 디스플레이, 가정용 기기, 사무 자동화 기기, 자동차, 항공기, 우주 위성, 선박 등에서 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0040] 도 1은 한 측면이 실리카계 유리 박층으로 피복된, 실시예 1의 스테인레스 스틸 박판의 단면도이다.

[0041] 도 2는 양측면이 실리카계 유리 박층으로 피복된, 실시예 2의 비-광학 유리 박판의 단면도이다.

[0042] 도 3은 스테인레스 스틸 박판의 한 측면에 도포된 실리카계 유리 박층 위에 반도체층이 형성되어 있는, 본 발명의 한 양태에 따르는 반도체 장치의 단면도이다.

[0043] 도 4는 실시예 6의 박막 화합물 반도체계 태양 전지의 단면도이다.

[0044] 참조 번호

[0045] 1: 실리카계 유리 박층

[0046] 2: 스테인레스 스틸 박판

[0047] 3: 비-광학 유리판

[0048] 4: 반도체 박층

[0049] 5a: Mo 이면 전극 박층

[0050] 5b: ITO 투명 전극층

[0051] 6: CdS 고저항 완충 박층

- [0052] 7: CuInGaSe₂로 제조된 CIGS계 광흡수 박층
- [0053] 8: ZnO 반절연 박층
- A: 한쪽 면이 실리카계 유리 박층(1)로 피복된 스테인레스 스틸 박판(2)
- B: 양쪽 면이 실리카계 유리 박층(1)로 피복된 비-광학 박판(3)
- C: 스테인레스 스틸 박판(2)의 한쪽 면에 도포된 실리카계 유리 박층(1) 위에 반도체 층(4)이 형성된 반도체 장치
- D: 박막 화합물 반도체계 태양 전지 셀
- [0054] 발명의 실시를 위한 최상의 형태
- [0055] 본 발명의 연필 경도가 2H 내지 9H인 실리카계 유리 박층을 갖는 무기 기관의 제조방법은 (1) (A) 주위 온도에서 액체이고 중량 평균 분자량의 범위가 1500 내지 1,000,000이고 H₂SiO_{2/2} 단위로 구성된 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산, (B) 120℃ 미만의 온도에서 액체이고 중량 평균 분자량의 범위가 500 내지 1,000,000이고 실록산 단위 화학식이 [H₂SiO_{2/2}]_x[HSiO_{3/2}]_y[SiO_{4/2}]_z(여기서, x, y 및 z는 몰 농도를 나타내고, 다음 조건이 관찰된다: 0.12 ≤ x < 1.0; 0 ≤ y ≤ 0.88; 0 ≤ z ≤ 0.30; y 및 z는 동시에 0일 수 없다; 및 x+y+z=1)인 하이드로젠폴리실록산, 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물로 무기 기관을 피복하는 단계 및
- [0056] (2) 피복된 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 피복된 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 피복된 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물을 경화시켜 연필 경도가 2H 내지 9H인 실리카계 유리 박층을 형성시키는 단계를 포함한다.
- [0057] 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물은, 제1 단계(1)에서 피복시키기 전에, 필요한 경우, 유동성을 증가시키기 위해서 경화 개시 미만이며 120℃ 미만의 온도에서 유지되거나 유기 용매로 희석시킨다.
- [0058] 피복된 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 피복된 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 피복된 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물은, 제2 단계(2)에서 경화시키기 전에, 필요한 경우, 희석용으로 사용된 유기 용매를 증발시키기 위해서 경화 개시 미만이며 120℃ 미만의 온도에서 미경화 상태로 유지시킨다.
- [0059] 주위 온도에서 액체이고 중량 평균 분자량의 범위가 1500 내지 1,000,000이고 H₂SiO_{2/2} 단위로 구성된 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)은 피복된 무기 기관을 형성시키기 위한 본 발명의 방법에 사용하기 위해서 선택되는데, 이는 이를 유기 용매에 용해시키기 않고도 피복물로서 도포시킬 수 있고, 평활한 표면을 갖는 피복층을 생성시킬 수 있고, 산소 기체 함유 대기 중에서 가열함으로써 경화시키는 경우에 균열이 없는 경질 실리카계 유리층을 형성시키기 때문이다.
- [0060] 본 발명의 문맥에서, 용어 "본 발명의 무기 기관"은 광학 용도의 무기 기관을 포함하지 않는다. 본 발명은 연필 경도가 2H 내지 9H인 실리카계 유리 박층을 갖는 비-광학 무기 기관을 제조하는 것으로 제한되는데, 왜냐하면 석영 또는 플루오라이드로 구성된 광학 기관, 또는 연필 경도가 2H 내지 9H인 실리카계 유리 박층으로 피복된 또 다른 투명 광학 재료는 본 출원인에 의해 출원된 선행 일본 특허원 제2005-228774호의 주제이기 때문이다.
- [0061] 제조 용이성의 견지에서, 상기 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 100,000이다. 중량 평균 분자량은 2중량% 클로로포름에 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산 샘플을 용해시키고 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 폴리스티렌을 표준물로서 참조하여 구하고자 하는 특성을 측정함으로써 측정한다. 피복 기술의 측면에서, 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)은 점도가 120℃ 미만의 온도에서 바람직하게는 10,000mPa·s 이하, 보다 바람직하게는 5,000mPa·s 이하이다.
- [0062] 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)은 디하이드로겐디클로로실란(H₂SiCl₂)를 물과 비극성 유기 용매의 혼합물 속에서 가수분해시키고 축합시킴으로써 쉽게 제조할 수 있다. 상기 목적으로 적합한 비극성 유기 용매의 예는 방향족 탄화수소계 유기 용매 및 지방족 탄화수소계 유기 용매일 수 있다. 방향족 탄화수소계 유기 용매의 예

는 톨루엔 및 크실렌이고, 지방족 탄화수소계 유기 용매의 예는 헥산, 헵탄, 옥탄 및 사이클로헥산이다.

- [0063] 가수분해 및 축합 반응은 디하이드로겐클로로실란의 용액을 비극성 유기 용매와 물의 혼합물에 상기 혼합물의 교반 조건 하에 서서히 적가함으로써 수행될 수 있다.
- [0064] 디하이드로겐디클로로실란의 증발을 방지하기 위해서, 이의 적가는 5℃ 이하의 온도에서 수행되어야 한다. 비극성 유기 용매상 및 수성상에서의 디하이드로겐디클로로실란의 가수분해 및 축합 후, 사이클릭 디하이드로겐폴리실록산을 함유하는, 수득된 비극성 유기 용매층을 물로 세척하고, 건조시킨 후, 비극성 유기 용매 및 휘발성 사이클릭 디하이드로겐폴리실록산을 증류를 통해 제거한다.
- [0065] 상기 적가를 완료한 후, 생성물을 방지하는 경우, 수층과 비극성 용매층은 분리되므로 비극성 유기 용매층을 제거하고, 물로 세척할 수 있다. 세척은 중성 상태로 될 때까지 또는 염소 이온이 검출되지 않을 때까지 수행된다. 이어서, 생성물을 물로 어느 정도 세척하고, 약한 알칼리, 예를 들면, 탄산칼슘, 탄산나트륨 또는 중탄산나트륨으로 중화시키고, 수득한 염을 물로 세척하여 제거한다.
- [0066] 건조가 사이클릭 디하이드로겐폴리실록산을 변질시키지 않는 한, 세척된 비극성 유기 용매를 건조시키는 데 사용될 수 있는 방법은 특별히 제한되지 않는다. 그러나, 분말화 또는 과립화 탈수제, 예를 들면, 무수 황산마그네슘, 무수 황산나트륨, 분자체 등을 사용하여 건조시키는 경우, 생성물을 교반하여 여과에 의해 탈수제를 제거한다. 건조 공정의 또 다른 예는 가열하면서 감압하에 건조된 질소 기체를 취입시키는데, 단 당해 공정은 사이클릭 디하이드로겐폴리실록산의 특성을 변화시키지 않는다. 이러한 경우, 휘발성 사이클릭 디하이드로겐폴리실록산은 3량체 내지 15량체 형태일 수 있다.
- [0067] 생성물이 사이클릭 디하이드로겐폴리실록산이라는 사실은 FT-IR 분석시 실란올 그룹의 흡광의 부재에 의해 확인할 수 있다.
- [0068] 본 발명의 방법에 사용되는 성분(B)는 120℃ 미만의 온도에서 액체이고 중량 평균 분자량의 범위가 500 내지 1,000,000이고 실록산 단위 화학식이 $[H_2SiO_{2/2}]_x[HSiO_{3/2}]_y[SiO_{4/2}]_z$ (여기서, x, y 및 z는 몰 농도를 나타내고, 다음 조건이 관찰된다: $0.12 \leq x < 1.0$; $0 \leq y \leq 0.88$; $0 \leq z \leq 0.30$; y 및 z는 동시에 0일 수 없다; 및 $x+y+z=1$)인 하이드로겐폴리실록산이다. 이러한 성분은 유기 용매에 용해시키지 않고도 박막 피복물로서 도포될 수 있고, 피막 위에 평활한 표면을 갖고, 산소 기체 함유 대기 중에서 가열함으로써 경화시키는 경우에 균열이 없는 경질 실리카계 유리 박층을 형성시킬 수 있기 때문에 이는 무기 기판 위에 실리카계 유리 박층을 형성시키는 데 적합하다. 제조 용이성 측면에서, 이러한 하이드로겐폴리실록산은 중량 평균 분자량의 상한이 약 100,000인 것이 권장된다.
- [0069] 중량 평균 분자량은 샘플의 2중량% 클로로포름 용액을 제조하고, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 폴리스티렌을 표준물로서 참조하여 구하고자 하는 특성을 측정함으로써 측정된다. 120℃ 미만의 온도에서 하이드로겐폴리실록산(B)은 점도가 10,000mPa·s 이하인 것이 권장된다.
- [0070] 실록산 단위 화학식 $[H_2SiO_{2/2}]_x[HSiO_{3/2}]_y[SiO_{4/2}]_z$ (여기서, x, y 및 z는 몰 농도를 나타내고, 다음 조건이 관찰된다: $0.12 \leq x < 1.0$; $0 \leq y \leq 0.88$; $0 \leq z \leq 0.30$; y 및 z는 동시에 0일 수 없다; 및 $x+y+z=1$)에서, z가 0인 경우, 당해 실록산 단위 화학식은 다음과 같이 기재할 수 있다: $[H_2SiO_{2/2}]_x[HSiO_{3/2}]_y$ (여기서, x 및 y는 몰 농도를 나타내고, 다음 조건이 관찰된다: $0.12 \leq x < 1.0$; $0 \leq y \leq 0.88$; 및 $x+y=1$).
- [0071] 상기 화학식에서, x의 값이 작은 경우, 이는 분지화도를 증가시켜 경화 동안 균열을 일으킬 수 있다. 따라서, 다음 조건을 충족시키는 것이 권장된다: $0.15 \leq x < 1.0$; $0 < y \leq 0.85$.
- [0072] y = 0인 경우, 실록산 단위 화학식은 다음과 같이 기재할 수 있다: $[H_2SiO_{2/2}]_x[SiO_{4/2}]_z$ (여기서, x 및 z는 몰 농도를 나타내고, 다음 조건이 관찰된다: $0.12 \leq x < 1.0$; $0 \leq z \leq 0.30$; 및 $x+z=1$). 상기 화학식에서, x의 값이 작은 경우, 이는 분지화도를 증가시켜 경화시 균열을 일으킬 수 있다. 따라서, 다음 조건을 충족시키는 것이 권장된다: $0.15 \leq x < 1.0$. z의 값이 큰 경우에도 경화시 균열을 일으킬 수 있으므로, 다음 조건이 관찰되어야 한다: $0 < z \leq 0.15$.
- [0073] 상기 하이드로겐폴리실록산(B)은 분자에 상기 실록산 단위 화학식을 평균적으로 x, y 및 z의 몰 분율로 갖고, 이는 상기 실록산 단위의 순서의 배열을 의미하는 것은 아니다. 실록산 단위가 분자내에 불규칙하게 배열되는 경우가 있을 수 있고, 일부 블록 부분이 존재하지만, 단위의 나머지는 분자내에 불규칙하게 배열되는 경우가 있을 수 있다.

- [0074] $[H_2SiO_{2/2}]$ 단위는 항상 존재하므로, 선형 블록이 존재할 수 있지만, $[HSiO_{3/2}]$ 단위 및/또는 $[SiO_{4/2}]$ 단위가 항상 존재하기 때문에 분자 구조는 적어도 분지화되고, 또한 망상형 또는 케이지(cage)형일 수 있다. 즉, 이는 수지일 수 있다. $[SiO_{4/2}]$ 그룹의 존재는 분지화도를 추가로 증가시킬 것이다.
- [0075] 상기한 하이드로겐폴리실록산(B)은 120℃ 미만의 온도에서 액체이다. 그러나, 박막 피복물의 형성을 촉진시키기 위해서, 성분(B)의 점도를 1 내지 10,000mPa·s에서 유지시키는 것이 권장된다. 분자 내에서 $[H_2SiO_{2/2}]$ 단위의 양이 많을수록 액체 상태 및 낮은 점도를 유지시키기가 용이하다. $[HSiO_{3/2}]$ 단위 및 $[SiO_{4/2}]$ 단위의 양이 증가하는 경우, 성분(B)의 점도가 증가되고 고체 상태를 형성시킬 수 있지만, 120℃ 이상의 온도에서는 고체 상태가 수득되지 않을 것이다. 120℃ 미만의 온도에서, 하이드로겐폴리실록산의 규소 결합된 수소원자는 당해 성분이 고체 상태인 경우에도 해리되고 분리될 수 없기 때문에 이는 가열함으로써 쉽게 용융시킬 수 있다.
- [0076] 상기한 하이드로겐폴리실록산(B)은 (a) 디하이드로겐디클로로실란(H_2SiCl_2), (b) 하이드로겐트리클로로실란($HSiCl_3$), (c) 테트라알콕시실란($Si(OR)_4$) 또는 테트라클로로실란($SiCl_4$)을 비극성 유기 용매, 염산 및 이온성 계면활성제의 혼합물 속에서 공가수분해 및 축합시킴으로써 쉽게 제조할 수 있는데, 성분 (a), (b) 및 (c)는 다음 조건을 보장하는 몰 농도로 사용되고: $0.12 \leq a < 1.0$; $0 \leq b \leq 0.88$; $0 \leq c \leq 0.30$; b 및 c는 동시에 0일 수 없다; 및 $(a)+(b)+(c)=1$; 하이드로겐폴리실록산을 함유하는 수득된 비극성 유기 용액층을 물로 세척하고, 건조시킨 후, 비극성 용매 및 휘발성 하이드로겐폴리실록산을 증발시킨다. 상기 화학식에서, R은 알킬 그룹, 바람직하게는 에틸 그룹이고, 메틸 그룹일 수 있거나, 프로필 그룹일 수도 있다.
- [0077] 실록산 단위 $[H_2SiO_{2/2}]_x[HSiO_{3/2}]_y$ (여기서, x 및 y는 몰 농도를 나타내고, 다음 조건이 관찰된다: $0.12 \leq x < 1.0$; $0 \leq y \leq 0.88$; 및 $x+y=1$)의 하이드로겐폴리실록산(B)은 (a) 디하이드로겐디클로로실란(H_2SiCl_2)과 (b) 하이드로겐트리클로로실란($HSiCl_3$)을 공가수분해시켜 제조할 수 있다. 실록산 단위 $[H_2SiO_{2/2}]_x[SiO_{4/2}]_z$ (여기서, x 및 z는 몰 농도를 나타내고, 다음 조건이 관찰된다: $0.12 \leq x < 1.0$; $0 \leq z \leq 0.30$; 및 $x+z=1$)의 하이드로겐폴리실록산(B)은 (a) 디하이드로겐디클로로실란(H_2SiCl_2)과 (c) 테트라알콕시실란($Si(OR)_4$) 또는 테트라클로로실란($SiCl_4$)을 공가수분해시켜 제조할 수 있다.
- [0078] 본 발명의 방법에 사용되는 염산은 바람직하게는 진한 염산, 보다 바람직하게는 염화수소 15 내지 37중량%를 함유하는 염산을 포함해야 한다. 염산에 함유되어 있는 물이 디하이드로겐디클로로실란(H_2SiCl_2)(a), 하이드로겐트리클로로실란($HSiCl_3$)(b), 및 테트라알콕시실란($Si(OR)_4$) 또는 테트라클로로실란($SiCl_4$)(c)의 가수분해에 참여하므로, 염산은 성분들 디하이드로겐디클로로실란(H_2SiCl_2)(a), 하이드로겐트리클로로실란($HSiCl_3$)(b), 및 테트라알콕시실란($Si(OR)_4$) 또는 테트라클로로실란($SiCl_4$)(c)의 가수분해에 필요한 등몰을 초과하는 양으로 첨가되어야 한다.
- [0079] 이온성 계면활성제는 하이드로겐폴리실록산의 급속한 가수분해 및 축합시에 또는 단지 축합시에 겔 형성을 방지하고 하이드로겐폴리실록산의 공가수분해 및 축합을 촉진시킨다.
- [0080] 이온성 계면활성제는 음이온성 계면활성제 및 양이온성 계면활성제, 또는 양쪽성 계면활성제를 포함할 수 있다.
- [0081] 음이온성 계면활성제는 지방족 탄화수소 설포산의 알칼리 금속염, 예를 들면, 탄소수 6 내지 20의 알킬설포산의 알칼리 금속염 및 탄소수 6 내지 20의 알케닐설포산의 알칼리 금속염; 알킬벤젠설포산의 알칼리 염; 지방족 탄화수소 설포산, 예를 들면, 탄소수 6 내지 20의 알킬설포산, 탄소수 6 내지 20의 알케닐설포산, 및 알킬벤젠설포산; 알킬설포산 에스테르의 알칼리금속염; 및 고급 지방산의 알칼리 금속염일 수 있다. 나트륨 및 칼륨이 알칼리 금속으로서 바람직하다.
- [0082] 양이온성 계면활성제는 테트라암모늄염, 예를 들면, 테트라메틸암모늄 클로라이드, 벤질트리부틸암모늄 클로라이드, 세틸트리메틸암모늄 클로라이드, 테트라부틸암모늄 클로라이드; 알킬아민 하이드로클로라이드, 예를 들면, 도데실아민 하이드로클로라이드일 수 있다. 양이온성 계면활성제는 염산에 함유된 물의 0.01 내지 50중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1.0중량%의 양으로 사용하는 것이 권장된다.
- [0083] 가수분해 및 축합 반응은 디하이드로겐디클로로실란과 하이드로겐트리클로로실란을 함유하는 비극성 유기 용매 용액 또는 디하이드로겐디클로로실란, 하이드로겐트리클로로실란 및 테트라알콕시실란 또는 테트라클로로실란을

함유하는 비극성 유기 용매 용액을 비극성 유기 용매, 염산 및 음이온성 계면활성제의 혼합물에 적가함으로써 수행되어야 한다.

[0084] 비극성 용매 용액을 적가하는 동안, 혼합물은 교반 조건하에 유지시킨다. 디하이드로겐디클로로실란, 하이드로겐트리클로로실란 및 테트라알콕시실란 또는 테트라클로로실란의 증발을 방지하기 위해서, 5℃ 이하의 온도에서 가수분해 및 축합 반응을 수행하는 것이 권장된다.

[0085] 본 발명의 방법에 사용되고 실록산 단위 화학식이 $[H_2SiO_{2/2}]_v[HSiO_{3/2}]_w$ (여기서, v 및 w 는 몰 농도를 나타내고, 다음 조건이 관찰된다: $0.12 \leq v < 1.0$; $0 \leq w \leq 0.88$; 및 $v+w=1$)인 하이드로겐폴리실록산(B)은 디하이드로겐디클로로실란을 물과 비극성 무기 용매의 혼합물 속에서 가수분해 및 축합시킨 후, 생성된 디하이드로겐폴리실록산을 함유하는 비극성 용매 용액을 무기 산과 양성자성 극성 용매와 혼합함으로써 디하이드로겐폴리실록산을 분지화 함으로써 쉽게 제조할 수 있다.

[0086] 상기 반응에 적합한 무기 산은 황산, 염산, 질산 및 인산이고, 이들 중에서 황산이 바람직하다. 양이온성 극성 용매의 예는 알코올 및 지방족 카복실산일 수 있지만, 탄소수가 큰 경우, 다수의 경우에 액체 상태를 제공하기가 어려울 것이다. 따라서, 탄소수가 10 미만인 알코올을 사용하고 탄소수가 5 이하인 지방족 카복실산을 사용하는 것이 권장된다. 이러한 용매의 예는 에틸 알코올, 메틸 알코올, 프로필 알코올, 아세트산 및 프로피온산이다.

[0087] 물과 비극성 유기 용매의 혼합물 속에서 수행되어야 하는 디하이드로겐디클로로실란의 가수분해 및 축합은 상기한 바와 동일한 방식으로 수행될 수 있다. 무기 산, 양성자성 극성 용매, 및 생성된 디하이드로겐폴리실록산을 함유하는 비극성 유기 용매의 혼합물은 실온에서 약 3 내지 5시간 동안 수행된다. 반응 완료시, 생성된 디하이드로겐폴리실록산을 함유하는 비극성 유기 용매층을 분리하고, 생성물을 물로 세척한 후, 건조시키고, 비극성 유기 용매 및 휘발성 디하이드로겐폴리실록산 및/또는 하이드로겐폴리실록산을 증류에 의해 제거한다. 분리, 세척, 건조 및 비극성 용매 및 휘발성 디하이드로겐폴리실록산 및/또는 하이드로겐폴리실록산의 제거는 상기한 바와 동일한 방식으로 수행된다. 양성자성 극성 용매는 비극성 유기 용매 및 휘발성 디하이드로겐폴리실록산 및/또는 하이드로겐폴리실록산의 증류와 동시에 제거된다.

[0088] 사이클릭 디하이드로겐폴리실록산(A), 하이드로겐폴리실록산(B) 또는 사이클릭 디하이드로겐폴리실록산(A)과 하이드로겐폴리실록산(B)의 혼합물의 점도가 높은 경우, 피복을 용이하게 하기 위해서, 유기 용매로 희석시키는 것이 바람직하다. 하이드로겐폴리실록산(B)이 고체인 경우, 이는 피복을 용이하게 하기 위해서 유기 용매에 용해시키거나 경화 개시 미만이며 120℃ 미만의 온도에서 유지시킨다.

[0089] 특히, 유기 용매로의 희석은 마이크론 크기의 두께를 갖는 실리카계 유리 박층을 수득할 필요가 있는 경우에 바람직하다.

[0090] 이러한 목적에 적합한 유기 용매로는 톨루엔, 크실렌, 헥센, 에틸벤젠 또는 유사한 방향족 탄화수소; 사이클로헥산, 메틸 사이클로헥산, 헥산, 펜탄, 옥탄, 2,2,4-트리메틸펜탄, 데칸 또는 유사한 지방족 탄화수소; 디클로로메탄, 클로로포름 또는 유사한 할로젠 함유 탄화수소; 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 또는 유사한 지방족 케톤; 부틸에테르, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란 또는 유사한 지방족 에테르; 메틸아세테이트, γ -부티로락톤, n-프로필 아세테이트, 에틸 아세토아세테이트, 에틸렌글리콜 모노메틸 에스테르 아세테이트, 디에틸 옥살레이트, 메틸 락테이트, 에틸 락테이트 또는 유사한 에스테르계 유기 용매를 예로 들 수 있다. 이들 용매는 개별적으로 사용되거나 두 개 또는 세 개의 혼합물로 사용될 수 있다.

[0091] 희석용 유기 용매 속의 사이클릭 디하이드로겐폴리실록산(A), 하이드로겐폴리실록산(B), 또는 사이클릭 디하이드로겐폴리실록산(A)과 하이드로겐폴리실록산(B)의 혼합물의 농도는 낮은 점도를 제공하고 상기 성분들을 마이크로 크기 두께의 실리카계 유리 박층의 형성을 허용하는 상태로 용해시키기에 충분해야 한다. 상기 목적으로, 상기 농도는 5 내지 90중량%, 바람직하게는 10 내지 50중량%의 범위 내에 있어야 한다.

[0092] 유기 용매로 희석된 사이클릭 디하이드로겐폴리실록산(A), 하이드로겐폴리실록산(B), 또는 사이클릭 디하이드로겐폴리실록산(A)과 하이드로겐폴리실록산(B)의 혼합물 또는 유기 용매에 용해된 하이드로겐폴리실록산(B)이 무기 기판에 피복된 경우, 경화시키기 전에 희석용으로 사용된 유기 용매를 증발시키기 위해 이를 경화 개시 미만이며 120℃ 미만의 온도에서 미경화 상태로 유지시킴으로써 용매를 증발시키는 것이 권장된다.

[0093] 사이클릭 디하이드로겐폴리실록산(A)과 하이드로겐폴리실록산(B)의 혼합물 속에서의 이들의 비는 제한되지 않지만, 바람직하게는 99:1 내지 1:99, 보다 바람직하게는 10:90 내지 90:10이다.

- [0094] 본 발명의 무기 기관에 도포되는 피복제는 다음으로부터 선택된다:
- [0095] 주위 온도에서 액체이고 중량 평균 분자량의 범위가 1500 내지 1,000,000이고 $\text{H}_2\text{SiO}_{2/2}$ 단위로 구성된 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A); 120℃ 미만의 온도에서 액체이고 중량 평균 분자량의 범위가 500 내지 1,000,000이고 실록산 단위 화학식이 $[\text{H}_2\text{SiO}_{2/2}]_x[\text{HSiO}_{3/2}]_y[\text{SiO}_{4/2}]_z$ (여기서, x, y 및 z는 몰 농도를 나타내고, 다음 조건이 관찰된다: $0.12 \leq x < 1.0$; $0 \leq y \leq 0.88$; $0 \leq z \leq 0.30$; y 및 z는 동시에 0일 수 없다; 및 $x+y+z=1$)인 하이드로젠폴리실록산(B);
- [0096] 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물;
- [0097] 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)을 유기 용매로 희석시켜 획득되는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)의 용액;
- [0098] 하이드로젠폴리실록산(B)을 유기 용매로 희석시키거나 이를 유기 용매에 용해시킴으로써 획득되는 하이드로젠폴리실록산(B)의 용액;
- [0099] 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물을 유기 용매로 희석시키거나 유기 용매에 용해시켜 획득되는 용액.
- [0100] 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)이 실온에서 점성 액체인 경우, 이는 용액 형태로 사용하는 것이 바람직하다.
- [0101] 하이드로젠폴리실록산(B)이 실온에서 점성 액체 또는 고형체인 경우, 액체가 바람직하다.
- [0102] 용매 및 유기 용액 속의 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물의 농도는 위에서 기재한 바와 동일하다. 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물 속에서의 이들의 비는 제한되지 않지만, 바람직하게는 99:1 내지 1:99, 보다 바람직하게는 10:90 내지 90:10이다.
- [0103] 주위 온도에서 액체이고 중량 평균 분자량의 범위가 1500 내지 1,000,000이고 $\text{H}_2\text{SiO}_{2/2}$ 단위로 구성된 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 120℃ 미만의 온도에서 액체이고 중량 평균 분자량의 범위가 500 내지 1,000,000이고 실록산 단위 화학식이 $[\text{H}_2\text{SiO}_{2/2}]_x[\text{HSiO}_{3/2}]_y[\text{SiO}_{4/2}]_z$ (여기서, x, y 및 z는 몰 농도를 나타내고, 다음 조건이 관찰된다: $0.12 \leq x < 1.0$; $0 \leq y \leq 0.88$; $0 \leq z \leq 0.30$; y 및 z는 동시에 0일 수 없다; 및 $x+y+z=1$)인 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물을 산소 기체 함유 대기 속에서 150℃ 이상의 온도에서 가열하는 경우, 이러한 경우에 일어나는 산화 반응은 규소 결합된 수소원자를 하이드록실 그룹으로 변환시키는 한편, 규소 결합된 수소원자와의 탈수 및 축합 반응은 가교결합을 일으킨다. 즉, 가교결합 및 경화는 SiOSi 결합의 형성과 함께 일어난다.
- [0104] 이러한 반응은 또한 공기 중에 함유된 산소 기체의 작용하에서보다 강화될 수 있는 오존 유도 반응이다. 이러한 반응을 순수한 불활성 기체 중에서 또는 진공 중에서 200℃ 이상의 온도로 가열하면서 일으키는 경우, 분자의 재분산이 일어나고 가교 결합 및 경화가 개시된다. 습윤 암모니아 기체 속에서, 규소 결합된 수소원자는 활성화되어 공기 중의 수분과 조기에 반응하여 하이드록실 그룹을 형성한다. 이는 또한 규소 결합된 원자와 탈수 및 축합 반응을 일으켜 가교결합 및 경화를 야기한다. 그 결과, 실리카(산화규소)가 생성된다.
- [0105] 물론, 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 분자에 함유된 모든 규소 결합된 수소원자를 소비할 필요는 없고, 이들 수소원자 중 일부, 예를 들면, 60mol% 이하는 남을 것이다. 규소 결합된 수소원자의 소모율이 증가함에 따라, 즉 SiOSi 결합이 형성됨에 따라, 실리카계 유리의 경도가 증가하여 2H 내지 9H, 바람직하게는 4H 내지 9H, 보다 바람직하게는 7H 내지 9H의 연필 경도에 도달한다.
- [0106] 통상적인 산소 함유 환경은 공기이다. 본 발명의 목적에 적합한 다른 기체는 산소 기체를 공기 중에서보다 적은 농도로 함유하는 질소 기체, 헬륨 기체 또는 아르곤 기체이다. 가열 온도는 50℃ 이상, 바람직하게는 200℃ 이상, 특히 200℃ 내지 500℃이어야 한다. 200℃에서, 가열 시간은 10분을 초과하여야 하고, 고온에서는 이보다 짧아야 한다. 순수한 불활성 기체 또는 진공 중에서 200℃ 이상의 온도에서 가열함으로써 분자를 재분포시키고, 가교결합 및 경화를 일으킬 수 있다. 이러한 경우, 가열 온도는 200℃ 이상이어야 하고, 바람직하게는 300 내지 500℃의 범위 내에 있어야 한다. 200℃에서, 가열 시간은 10분 이상이어야 하고, 200℃보다 높은 온도에서는 이보다 짧아야 한다.

- [0107] 산소 함유 대기 중에서 가열하는 대신, 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물을 오존, 아산화질소 기체 또는 습윤 암모니아 기체에 노출시켜 경화시킬 수 있다.
- [0108] 이러한 목적에 적합한 예는 순수한 오존, 오존 함유 공기, 증기 함유 오존, 및 오존 함유 질소 기체이다. 이들 기체 중 어떠한 것도 사용될 수 있다. 아산화질소 기체는 순수한 아산화질소 기체, 아산화질소 기체 함유 공기, 및 아산화질소 함유 산소 기체를 포함할 수 있다. 이들 기체 중 어떠한 것도 사용될 수 있다. 습윤 암모니아 기체의 예로는 기상 암모니아 수산화물, 및 증기와 암모니아 기체를 함유하는 질소 기체를 들 수 있다. 오존, 아산화질소 기체, 또는 습윤 암모니아 기체에의 노출은 가열하면서 수행할 수 있다. 오존에의 노출, 아산화질소 기체에의 노출 또는 습윤 암모니아 기체에의 노출은 가열하면서 수행될 수 있다.
- [0109] 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물은 고에너지 빔, 즉 고에너지 방사선으로 조사함으로써 경화시킬 수 있다. 이러한 고에너지 빔, 즉 고에너지 방사선의 예는 전자 빔 및 X-선이다. 전자빔으로 조사하는 양은 3MGy 이상인 것이 권장된다.
- [0110] 연필 경도가 2H 내지 9H, 바람직하게는 4H 내지 9H, 보다 바람직하게는 7H 내지 9H이고 피복층에 균열이 없고 피복면이 평활하고, 우수한 내열성 및 전기절연성을 갖는 실리카계 유리 박층을 갖는 본 발명의 무기 기판은, 무기 기판의 표면을 주위 온도에서 액체이고 중량 평균 분자량의 범위가 1500 내지 1,000,000이고 $\text{H}_2\text{SiO}_{2/2}$ 단위로 구성된 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 120℃ 미만의 온도에서 액체이고 중량 평균 분자량의 범위가 500 내지 1,000,000이고 실록산 단위 화학식이 $[\text{H}_2\text{SiO}_{2/2}]_x[\text{HSiO}_{3/2}]_y[\text{SiO}_{4/2}]_z$ (여기서, x, y 및 z는 몰 농도를 나타내고, 다음 조건이 관찰된다: $0.12 \leq x < 1.0$; $0 \leq y \leq 0.88$; $0 \leq z \leq 0.30$; y 및 z는 동시에 0일 수 없다; 및 $x+y+z=1$)인 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물로 도포하고, 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물을 경화시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0111] 필요한 경우, 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물은 이의 유동성을 증가시키기 위해서 피복 전에 경화 개시 미만이며 120℃ 미만의 온도에서 유지시킬 수 있다.
- [0112] 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물은 구체적으로 다음 공정들 중 하나에 의해 상기 실리카계 유리 박층을 형성시키기 위해 경화시킬 수 있다: 150℃ 이상의 온도에서 산소 기체 함유 대기 속에서 가열, 불활성 기체 또는 진공 중에서 200℃ 이상의 온도에서 가열, 고에너지 빔, 즉 고에너지 방사선으로 조사, 오존에의 노출, 아산화질소 기체에의 노출, 또는 습윤 암모니아 기체에의 노출.
- [0113] 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물이 무기 첨가제와 배합되는 경우, 박막의 피막의 내구성 및 물리적 특성(예: 강도 및 열팽창계수)은 개선될 수 있다. 이러한 무기 첨가제는 무기 미세 구형 입자, 무기 미세 판형 입자, 무기 미세 판형 입자 등을 포함할 수 있다.
- [0114] 이러한 입자용으로 통상적인 물질은 콜로이드성 실리카 및 콜로이드성 알루미늄이다. 콜로이드성 실리카와의 배합이 바람직하다. 콜로이드성 실리카를 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물에 가하는 경우, 콜로이드성 실리카는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물 100중량부당 1 내지 100중량부의 양으로 사용되어야 한다. 콜로이드성 실리카는 사실 분말이기 때문에 이는 비점이 200℃ 미만인 유기 용매에 분산시킬 수 있다. 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물 및 콜로이드성 실리카의 양은 이들의 용매의 중량의 50중량% 이하인 것이 권장된다.
- [0115] 실리카계 유리 박층을 지지하기 위해서 사용되는 무기 기판은 350℃ 이상, 바람직하게는 500℃ 이상, 보다 바람직하게는 700℃ 이상의 온도를 견디기에 충분한 내열성을 가져야 하고, 표면 처리 및 사용 동안에 일어날 수 있는 응력 및 변형을 견디기에 충분한 기계적 강도 및 내구성을 가져야 한다.
- [0116] 이러한 기판의 통상적인 예는 금속판, 세라믹판, 비-광학 유리판 및 반도체 칩이다. 금속판, 세라믹판 또는 비

-광학 유리판과 같은 무기 기판은 두껍고 경질이거나 얇고 연질로 제조될 수 있다. 얇고 연질인 기판은 박막 태양 전지, 반사형 액정 디스플레이에 사용되는 박막 트랜지스터(TFT), 및 박막 전계발광 디스플레이에 사용되는 장치 및 소자에 사용하기 위해 필요하다.

[0117] 금속판 및 금속 호일이 높은 기계적 강도면에서 바람직하다. 다음은 이러한 목적으로 적합한 금속의 구체적인 예이다: 금, 은, 구리, 니켈, 티탄, 티탄 합금, 알루미늄, 지르코늄, 스텔, 특히 스테인레스 스텔, 몰리브덴 스텔 등. 스테인레스 스텔 호일의 예로는 페라이트(ferrite)계 스테인레스 스텔 호일, 마르텐사이트(martensite) 스테인레스 스텔 호일, 오스테나이트(austenite) 호일 등을 들 수 있다. 비-광학 유리판은 투명성 면에서 바람직하다.

[0118] 무기 기판으로서 사용하기에 적합한 박판은 두께가 10 μ m 내지 1mm, 바람직하게는 20 μ m 내지 100 μ m이어야 한다. 기판이 얇을수록 이의 가요성은 크다. 그러나, 두께가 10 μ m 미만인 경우, 이의 극도의 가요성으로 인해 취급하기가 불편해진다. 한편, 기판의 두께가 약 1mm 또는, 일반적으로 100 μ m를 초과하는 경우, 이는 비가요성으로 되고 박막 태양 전지와 같은 박막 반도체 장치에 사용하기에 부적합하다.

[0119] 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물을 무기 기판 위에 피복시키는 방법에 관해서는 특별히 제한되지 않는다. 이는 스핀 피복, 블레이드 피복, 분무, 롤러 피복 또는 침지에 의한 피복일 수 있다. 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물을 사용하여 상기 기판 위에 형성시키고 경화시킨 실리카계 유리 박층은 통상적으로 두께가 0.1 내지 10 μ m의 범위 내에 있고, 특별한 가요성이 요구되지 않는 경우, 두께는 10 μ m를 초과할 수 있고, 극단적인 경우, 1mm만큼 클 수 있다.

[0120] 실리카계 유리 박층은 통상적으로 무기 기판의 한측면에 형성시키지만, 무기 기판의 양측면에 형성시킬 수 있다. 양측면이 실리카계 유리 박층으로 피복된 무기 기판은 무기 기판의 한측면을 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물로 스핀 피복, 블레이드 피복, 분무 또는 롤러 피복에 의해 피복시키고, 피복된 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 피복된 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 피복된 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물을 열 경화시킨 후, 무기 기판의 다른 측면을 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물로 스핀 피복, 블레이드 피복, 분무 또는 롤러 피복에 의해 피복시키고, 피복된 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 피복된 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 피복된 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)을 열 경화시킴으로써 제조할 수 있다.

[0121] 양측면이 실리카계 유리 박층으로 피복된 무기 기판은 무기 기판을 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물에 침지시키고, 침지된 무기 기판을 꺼집어 내어 피복된 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 피복된 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물을 열 경화시킴으로써 제조할 수 있다.

[0122] 양측면이 실리카계 유리 박층으로 피복된 무기 기판은 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물을 무기 기판의 양측면에 분무하고, 분무된 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 분무된 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 분무된 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물을 열 경화시킴으로써 제조할 수 있다.

[0123] 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물을 사용함으로써 연필 경도가 2H 내지 9H, 바람직하게는 4H 내지 9H, 보다 바람직하게는 7H 내지 9H이고 피복면이 평활하고, 이의 평활도가 10nm 이하이며, 우수한 내열성, 내한성 및 전기 전열성을 가지면서 기계적 강도 및 내약품성이 높은 실리카계 유리 박층으로 피복된 무기 기판을 생성시키기 때문에, 이러한 피막을 갖는 기판은 태양 전지, 반사형 액정 디스플레이, 전계발광 디스플레이 등의 제조에 사용하기에 적합하다.

[0124] 상기 무기 기판이 가요성이 높은 금속판인 경우, 이는 박막 태양 전지, 반사형 액정 디스플레이의 박막 트랜지스터(TFT), 박막 전계발광 디스플레이의 소자 또는 장치 및 박막형 리튬 전지를 제조하는 데 사용될 수 있다. 실리카계 유리 박층으로 피복된 유리 박판은 박막 태양 전지, 반사형 액정 디스플레이의 박막 트랜지스터(TFT),

전계발광 디스플레이 등을 제조하는 데 사용하기에 적합하다.

- [0125] 본 발명의 반도체 장치, 특히 박막 반도체 장치는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물의 경화체로 구성되고 연필 경도가 2H 내지 9H, 바람직하게는 4H 내지 9H, 보다 바람직하게는 7H 내지 9H인 실리카계 유리 박층으로 피복된 얇은 가요성 금속 기판의 표면에 제1 전극 박층을 형성시킨 후, 상부에 이미 실리콘 반도체 박층이 도포된 제2 전극 박층을 형성시켜 박막 태양 전지를 제조함으로써 제조할 수 있다.
- [0126] 또는, 박막 태양 전지는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물의 경화체로 구성되고 연필 경도가 2H 내지 9H, 바람직하게는 4H 내지 9H, 보다 바람직하게는 7H 내지 9H인 실리카계 유리 박층으로 피복된 얇은 가요성 금속 기판의 표면에 제1 전극 박층을 형성시키고, 상기 제1 전극 박층의 상부에 박막 화합물 반도체를 형성시킨 후, 상기 박막 화합물 반도체를 열처리함으로써 제조할 수 있다.
- [0127] 박막 트랜지스터는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물의 경화체로 구성되고 연필 경도가 2H 내지 9H, 바람직하게는 4H 내지 9H, 보다 바람직하게는 7H 내지 9H인 실리카계 유리 박층으로 피복된 얇은 가요성 금속 기판의 표면에 박막 무정형 실리콘 반도체를 형성시킨 후, 상기 무정형 실리콘 반도체의 박막을 열처리함으로써 제조할 수 있다.
- [0128] 또 다른 양태에 따라서, 박막 전계발광 소자(EL)는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물의 경화체로 구성되고 연필 경도가 2H 내지 9H, 바람직하게는 4H 내지 9H, 보다 바람직하게는 7H 내지 9H인 실리카계 유리 박층으로 피복된 얇은 가요성 금속 기판의 표면에 실리콘 함유 전도성 전극층을 형성시키고, 상기 실리콘 함유 전도성 전극층 위에 전기절연층을 형성시킨 후, 상기 전기 절연층 위에 발광층을 형성시키고, 마지막으로 열처리하여 박막 전계발광(EL) 소자를 수득함으로써 제조할 수 있다.
- [0129] 더구나, 리튬 태양 전지의 양극 물질은 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물의 경화체로 구성되고 연필 경도가 2H 내지 9H, 바람직하게는 4H 내지 9H, 보다 바람직하게는 7H 내지 9H인 실리카계 유리 박층으로 피복된 얇은 가요성 금속 기판의 표면을 산화망간, LiMn_2O_4 등의 박막으로 피복함으로써 제조할 수 있다.
- [0130] 제조는 증착, 플라즈마 CVD, 스파터링(sputtering), 고온 열처리 등의 고온 공정과 관련된다. 따라서, 얇은 가요성 금속 기판은 400 내지 700℃의 온도에 노출되지만, 기판 위의 피막이 연필 경도가 2H 내지 9H, 바람직하게는 4H 내지 9H, 보다 바람직하게는 7H 내지 9H인 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A), 하이드로젠폴리실록산(B), 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물의 경화체인 실리카계 유리 박층으로부터 제조되므로, 이는 특성이 변화 또는 악화되지 않고 변형되지 않을 것이다.
- [0131] 박막 태양 전지와 같은 박막 반도체 장치는 통상적으로 금속층, 예를 들면, 몰리브덴을 금속 박판 위에 형성시키고, 전극 박층을, 예를 들면, 포토에칭(photoetching)시켜 형성시킨 후, 마지막으로 반도체 박층을 포토에칭 또는 레이저 스크라이빙(laser scribing)에 의해 형성시킴으로써 제조할 수 있다. 최종 공정은 반도체 박층을 투명한 전도성 막으로 피복시킨 후, 포토에칭에 의해 전극 박층을 형성시킴을 포함할 수 있다. 이러한 목적으로 금속 박판은 내약품성 및 내부식성을 가져야 한다.
- [0132] 박막형 태양 전지는 가요성이 높은 것을 요구하는 용도로 사용되기 때문에, 이러한 장치에 사용되는 금속 박판은 가요성을 가져야 한다. 우수한 열 전도성, 내약품성 및 내부식성 측면에서 이러한 목적에 적합한 물질은 스테인레스 스틸, 몰리브덴 스틸, 알루미늄 등으로부터 선택될 수 있다. 스테인레스 스틸은 상기한 특성 이외에 이의 입수 용이성 및 저가로 인해 유리한 재료로서 권장될 수 있다.
- [0133] 스테인레스 스틸 호일이 이들 측면에서 가장 적합하다. 스테인레스 스틸 호일의 예로는 페라이트계 스테인레스 스틸 호일, 마르텐사이트 스테인레스 스틸 호일 및 오스테나이트 스테인레스 스틸 호일을 들 수 있다. 스테인레스 스틸 호일은 연필 경도가 2H 내지 9H, 바람직하게는 4H 내지 9H, 보다 바람직하게는 7H 내지 9H이고 상기 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)의 경화체, 하이드로젠폴리실록산(B)의 경화체, 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물의 경화체인 실리카계 유리 박층의 도포용 기판으로서 사용하기에 바람직하다.

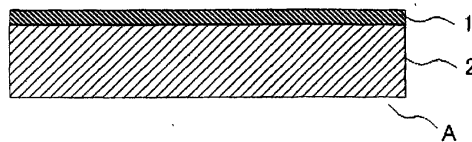
[0134] 금속 전극을 연필 경도가 2H 내지 9H, 바람직하게는 4H 내지 9H, 보다 바람직하게는 7H 내지 9H이고 상기 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)의 경화체, 하이드로젠폴리실록산(B)의 경화체, 또는 사이클릭 디하이드로젠폴리실록산(A)과 하이드로젠폴리실록산(B)의 혼합물의 경화체인 실리카계 유리 박층의 표면에 제조할 수 있는 금속의 유형은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 이는 몰리브덴, 알루미늄, 금, 은, 구리, 철, 주석 등 또는 이들의 합금일 수 있다.

[0135] 금속 전극의 표면에 반도체층을 형성하는 데 적합한 반도체는 다결정성 실리콘 반도체, 단결정성 반도체, 무정형 실리콘 반도체 또는 화합물 반도체를 포함할 수 있다. 화합물 반도체의 예는 CIS, CdTe, 및 GICS이다. 이러한 반도체층 위에 형성된 투명 전극은 산화인듐과 주석의 합금, 산화주석, 산화인듐, 및 산화아연으로부터 제조될 수 있다. 필요한 경우, 투명 전극은 보호층으로 피복될 수 있다. 보호층으로 가장 적합한 물질은 플루오로 수지, 투명 폴리이미드 또는 광 흡수율이 높은 유사 물질이다. 고분자 재료가 내후성을 위해 적합하다.

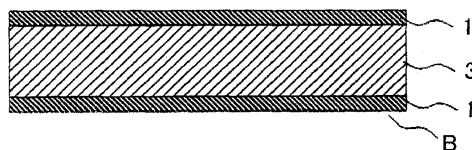
[0136] 상기 방법으로 제조된 박막 태양 전지는 제조 또는 취급 동안에 균열을 형성시키지 않으면서 굴곡될 수 있는 가요성 기판을 갖는 반면, 실리카계 유리 박층은 균열을 형성시키지 않거나 스테인레스 스틸 호일로부터 분리되지 않는다. 따라서, 이러한 박막 태양 전지는 우수한 생산성, 취급성 및 내구성을 갖는다. 이는 박막 태양 전지 뿐만 아니라 반사형 액정 디스플레이의 박막 트랜지스터(TFT), 및 박막 전계발광 디스플레이의 박막 반도체 장치 또는 소자, 박막 리튬 전지 등에도 적용된다.

도면

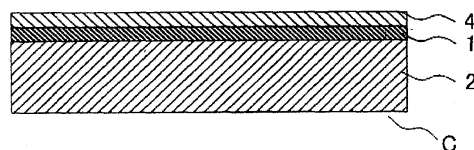
도면1



도면2



도면3



도면4

