

ÖZET

SIOC ESASLI ALKALİ METAL BARIYER KATMANI VE ÜRETİM YÖNTEMİ

- 5 Buluş toplam bir E kalınlığında, en az bir alkali metalin iyonlarını ve şeffaf bir silisyum oksikarbür (SiO_xC_y) katmanı içeren, C/Si atom oranının 0,5'ten yüksek veya buna eşit olduğu, bir P_3 derinliğinden bir P_4 derinliğine uzanan, karbon bakımından zengin bir derin bölgeye ve C/Si atom oranının
- 10 0,5'ten düşük veya buna eşit olduğu, bir P_1 derinliğinden bir P_2 derinliğine uzanan, karbon bakımından zayıf bir yüzeysel bölgeye sahip şeffaf bir cam substratı içeren bir cam panelle ilgili olup, $P_1 < P_2 < P_3 < P_4$ ve $(P_2 - P_1) + (P_4 - P_3) < E$ 'dir, P_1 ile P_2 arasındaki mesafe, silisyum oksikarbür katmanının toplam
- 15 kalınlığının E %10 ila 70'ini temsil eder ve P_3 ile P_4 arasındaki mesafe, silisyum oksikarbür katmanının toplam kalınlığının E %10 ila 70'ini temsil eder.

İSTEMLER

1. Toplam bir E kalınlığında, en az bir alkali metalin iyonlarını ve şeffaf bir silisyum oksikarbür (SiO_xC_y) katmanı
5 içeren,
- C/Si atom oranının 0,5'ten yüksek veya buna eşit olduğu, bir P_3 derinliğinden bir P_4 derinliğine uzanan, karbon bakımından zengin bir derin bölgeye ve
- C/Si atom oranının 0,5'ten düşük veya buna eşit olduğu, bir
10 P_1 derinliğinden bir P_2 derinliğine uzanan, karbon bakımından zayıf bir yüzeysel bölgeye sahip
şeffaf bir cam substratı içeren bir cam panel **olup, özelliği;**
 $P_1 < P_2 < P_3 < P_4$ ve $(P_2 - P_1) + (P_4 - P_3) < E$ 'dir
 P_1 ile P_2 arasındaki mesafe, silisyum oksikarbür katmanının
15 toplam kalınlığının E %10 ila 70'ini temsil etmesi ve
 P_3 ile P_4 arasındaki mesafe, silisyum oksikarbür katmanının toplam kalınlığının E %10 ila 70'ini temsil etmesidir.
2. İstem 1'e göre cam panel **olup, özelliği;** SiO_xC katmanının toplam kalınlığının E 10 ile 200 nm arasında, tercihen 20 ile
20 100 nm arasında, özelde 40 ile 70 nm arasında olmasıyla **karakterize edilir.**
3. İstem 1 veya 2'ye göre cam panel **olup, özelliği;** şeffaf silisyum oksikarbür katmanının 1,45 ile 1,9 arasında bir kırılma indeksine sahip gözeneksiz bir katman olmasıyla
25 **karakterize edilir.**
4. Önceki istemlerden herhangi birine göre cam panel olup, özelliği; b^* (CIELab) değerinin -2 ile +3 arasında, özelde -1,5 ile +2,0 arasında olmasıyla **karakterize edilir.**
5. Önceki istemlerden herhangi birine göre bir cam panelin
30 üretilmesi için bir yöntem **olup, özelliği;** aşağıdakileri içermesiyle **karakterize edilir:**
(a) 600°C ile 680°C arasındaki bir sıcaklıkta, etilen (C_2H_4), silan (SiH_4), karbon dioksit (CO_2) ve azot (N_2) içeren bir gaz akımıyla, bir mineral cam alt substratın yüzeyinin en azından

bir bölümü üzerinde, söz konusu yüzeyle temas ettirilerek, karbon bakımından zengin bir silisyum oksikarbür katmanının bir birinci kimyasal buhar biriktirme aşaması (CVD), (a) aşaması sırasında etilen/silanın (C_2H_4/SiH_4) hacim oranı 3,3'ten düşük veya buna eşittir, 5
(b) $600^{\circ}C$ ile $680^{\circ}C$ arasındaki bir sıcaklıkta, etilen (C_2H_4), silan (SiH_4), karbon dioksit (CO_2) ve azot (N_2) içeren bir gaz akımıyla, (a) aşamasında elde edilen karbon bakımından zengin katman üzerinde, karbon bakımından zayıf bir silisyum oksikarbür katmanının bir ikinci kimyasal buhar biriktirme aşaması (CVD), 10 (b1) aşaması sırasında etilen/silanın (C_2H_4/SiH_4) hacim oranı 3,4'ten yüksektir.
6. İstem 5'e göre yöntem olup, özelliği; ayrıca $580^{\circ}C$ ile $700^{\circ}C$, tercihen $600^{\circ}C$ ile $680^{\circ}C$ arasındaki bir sıcaklıkta bir 15 pişirme ve/veya şekillendirme aşaması içermesidir.

TARİFNAME

SIOC ESASLI ALKALİ METAL BARIYER KATMANI VE ÜRETİM YÖNTEMİ

- 5 Bu buluş, alkali iyonlarının difüzyonuna karşı bir bariyer oluşturan silikon oksikarbür esaslı şeffaf bir ince katmanla ilgilidir. Buluş ayrıca, bir mineral cam substrat üzerinde böyle bir katmanın üretilmesi için bir yöntemle ilgilidir.
- Alkalın iyonlarının, özelde sodyum iyonlarının cam
- 10 substratlardan (borosilikat cam, soda-kireç camı) TiO_2 esaslı fotokatalitik katmanlar, şeffaf iletken oksit (TCO) katmanları veya hidrofobik organik katmanları gibi ince işlevsel katmanlara doğru ve bunların içinde difüzyonunun bu işlevsel katmanlarda bulunan ilginç özellikleri bozduğu bilinmektedir.
- 15 Ayrıca, alkali iyonları bakımından zengin mineral cam substrat ile korunacak olan söz konusu işlevsel katman arasına alkali iyonlarına bariyer olarak ince bir mineral oksit katmanı sokmak bilinmektedir. Bu tür oksitlerin örnekleri olarak silis, alümina, zirkon, çinko/kalay oksit, titan oksit ve
- 20 silisyum oksikarbür (SiOC) sayılabilir. Silisyum oksikarbür katmanların alkali iyon bariyer özellikleri, örneğin EP 1708812, EP 1686595, EP 275 662 ve US 2003/162033'te açıklanmaktadır.
- Başvuru Sahibinin bilgisine göre, şu anda SiOC katmanlarının
- 25 karbon içeriğinin alkali iyonlarının bloke edilmesi veya yakalanması gücü üzerine etkisiyle ilgili bir çalışma yoktur. Hidrofobik maddelerle daha sonra işlevselleşmeleri amacıyla silisyum oksikarbür alt katmanların optimize edilmesine yönelik çalışmaları bağlamında, Başvuru Sahibi, karbonca en
- 30 zengin silikon oksikarbür katmanlarının alkali iyonlarına karşı en iyi bariyer özelliklerine sahip olduklarını ve ayrıca bariyer ve ayrıca hidrofobik işlevsel maddeler için mükemmel bağlanma katmanları olduklarını bulmuştur.
- Bununla birlikte, silikon oksikarbür ince katmanların karbon

içeriğindeki artış, cam panellerde istenmeyen bir sarı renklenmenin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Böyle bir renklenme, özellikle motorlu taşıt cam panelleri ve konut cam panelleri için estetik açıdan can sıkıcıdır. Fotovoltaik hücreler alanında, görünür ışığın mavi ve yeşil bileşenlerini filtreleyerek enerji verimliliğini önemli ölçüde azalttığına bunu kabul etmek daha da zordur.

Bu buluş, karbon bakımından zengin silisyum oksikarbür ince katmanların sarı tonunu önemli ölçüde azaltmanın, bu katmanlar üzerinde alta gelen katmana göre karbon bakımından önemli ölçüde fakir bir silisyum oksikarbür katmanı biriktirerek mümkün olduğunu keşfetmeye dayanmaktadır.

Dolayısıyla bu buluş, alkali metal iyonları içeren ve karbon bakımından zengin bir birinci silisyum oksikarbür katmanı ile ve doğrudan birinci katman üzerine biriktirilen ve birinci katmana göre karbon bakımından önemli ölçüde az zengin olan bir ikinci şeffaf ince katmanla donatılmış bir cam substratla ilgilidir.

Bununla birlikte, nihai üründe, karbon bakımından zengin SiOC katmanı ile karbon bakımından fakir ya da karbon içermeyen katman arasındaki sınırı belirlemek çoğu zaman imkânsız olduğundan, bu iki katman, bu başvuruda karbon bakımından zengin (yukarıda belirtilen birinci katmana karşılık gelir) bir derin bölgesi ve karbon bakımından zayıf bir yüzeysel bölgesi (yukarıda belirtilen ikinci katmana karşılık gelir) olan tek bir katman olarak tanımlanmaktadır.

Sonuç olarak, bu buluşun konusu, toplam bir E kalınlığında, en az bir alkali metalin iyonlarını ve şeffaf bir silisyum oksikarbür (SiO_xC_y) katmanı içeren,

- C/Si atom oranının 0,5'ten yüksek veya buna eşit olduğu, bir P_3 derinliğinden bir P_4 derinliğine uzanan, karbon bakımından zengin bir derin bölgeye ve

- C/Si atom oranının 0,5'ten düşük veya buna eşit olduğu, bir

P_1 derinliğinden bir P_2 derinliğine uzanan, karbon bakımından zayıf bir yüzeysel bölgeye sahip

şeffaf bir cam substratı içeren bir cam panel olup,

5

$P_1 < P_2 < P_3 < P_4$ ve $(P_2 - P_1) + (P_4 - P_3) < E$ 'dir

P_1 ile P_2 arasındaki mesafe, silisyum oksikarbür katmanının toplam kalınlığının E %10 ila 70'ini, tercihen %15 ila 50'sini ve özelde %25 ila 40'ını temsil eder $(0,1 < (P_2 - P_1)/E < 0,7)$ ve

10

P_3 ile P_4 arasındaki mesafe, silisyum oksikarbür katmanının toplam kalınlığının E %10 ila 70'ini, tercihen %25 ila 60'ını ve özelde %35 ila 50'sini temsil eder $(0,1 < (P_4 - P_3)/E < 0,7)$.

P_1 ile P_2 arasındaki mesafenin ve P_3 ile P_4 arasındaki mesafenin toplamı silisyum oksikarbür katmanının toplam kalınlığından E

15

elbette her zaman düşüktür, çünkü P_2 ile P_3 arasında C/Si oranının 0,4 ile 0,5 arasında ara olduğu bir bölge ve P_4 ötesindeyse, C/Si oranının 0,5'ten düşük olduğu bir bölge vardır. Öte yandan, P_1 'den düşük bir derinlikte bulunan en yüzeysel bölge atmosferden CO_2 ya da yüzeyde adsorbe edilen

20

organik kirleticilerden dolayı genel olarak aşırı yüksek bir C/Si oranına sahiptir.

Bu buluşun cam panelinin silisyum oksikarbür katmanı 1,45 ile 1,9 arasında kırılma indeksine sahip, yoğun, gözeneksiz bir katmandır.

25

Toplam kalınlığı E tercihen 10 ile 200 nm arasında, daha tercihen 20 ile 100 nm arasında ve özellikle de 40 ile 70 nm arasındadır.

Silisyum oksikarbür katmanının toplam kalınlığının değerini belirlemeye imkân veren mutlak yöntemler X ışını

30

reflektometrisi ve transmisyon elektron mikroskopudur (TEM).

Ekteki şekillerde, SiO_xC_y katmanının bu toplam kalınlığı sistematik olarak bir okla belirtilmektedir. Bu şekillerde ve özellikle $(P_2 - P_1)/E$ ve $(P_4 - P_3)/E$ oranının belirlenmesi amacıyla, bu, yukarıda belirtilen mutlak yöntemlerden biriyle

değil, analiz süresine bağlı olarak silis içeriğindeki (SiO_2) ve dolayısıyla analiz edilen numunenin derinliğindeki değişimi elde etmeye imkân veren ikincil iyonlaşma kütle spektroskopisiyle (SIMS, *secondary ion mass spectroscopy*)

5 belirlenir.

Substrat ile silisyum oksikarbür katmanı arasındaki arayüz, bu buluşta, silis konsantrasyonunun cam substratındaki ile arayüzün yakınındaki lokal minimumunki arasında tam olarak ara olduğu derinlik olarak tanımlanmaktadır. Katmanın toplam kalınlığına E karşılık gelen bu derinliğin belirlenmesi, şekil 1'deki numunenin silis (SiO_2) içeriğinin değişimini gösteren şekil 2'de gösterilmektedir. Mineral cam substratın silis içeriği arayüze yakın lokal minimuma karşılık gelen SiO_{2M} 'ninki olan SiO_{2s} 'ye eşittir. Cam substrat ile CVD'yle biriktirilmiş katman 10 arasındaki arayüz, silis içeriğinin ($\text{SiO}_{2\text{ara}}$) SiO_{2s} ile SiO_{2M} arasında eşit olduğu derinlikte bulunan olarak tanımlanmaktadır. $\text{SiO}_{2\text{ara}}$ 'ya karşılık gelen bu E derinliği, 15 şekil 2'de bildirilmiştir.

Silisyum oksikarbür katmanının karbon içeriği de SIMS ile 20 belirlenir. Bu, bu başvuruda karbon atomu sayısının silisyum atomu sayısına oranıyla (C/Si atomik oranı) ifade edilir.

Şekil 1, örnek olarak, buluşa göre bir örneğin aşınma süresine (SIMS analizi sırasında) bağlı olarak C/Si oranını göstermektedir. Bilinen bir şekilde, aşınma süresi (apsiste 25 belirtilmiştir) analiz edilen derinlikle orantılıdır, orantısallık faktörü deneysel koşullara ve numunenin niteliğine ve özelliklerine bağlıdır. Bu şekilde, olası karbon

kirletici maddeler ve/veya atmosferden gelen adsorbe edilen CO_2 nedeniyle, yüzeyde C/Si oranının çok yüksek olduğu 30 gözlemlenmiştir. Az derin katmanlarda, P_1 ile P_2 arasında, bu nispeten zayıftır (0,2 derecesinde), daha sonra P_2 derinliğinde 0,4 değerini, sonra P_3 derinliğinden itibaren 0,5 değerini aşmak için derinlikle artar. Bu bir P_4 değerine kadar değerden bu değerde kalır ve ardından cam substrata ulaştığında sıfıra

yönelir.

Girişte daha önce açıklandığı gibi, bu buluş, karbon bakımından zengin silisyul oksikarbür ince katmanların sarı tonunun, karbon bakımından zayıf bir silisyum oksikarbür ince katmanının biriktirilmesiyle zayıflatılabileceği veya hatta kaldırılabilceği keşfine dayanmaktadır.

Bu başvuruda bu sarı ton, katmanlar biriktirildikten sonra, cam üzerinde yapılan ölçümlerden CIE L*a*b* (bundan sonra CIELab) kolorimetrik sistemi yardımıyla bilinen bir şekilde ölçülür. CIELab sistemi açıklığı karakterize eden bir L eksenli, bir a* kırmızı/yeşil eksenli ve bir b* mavi/sarı eksenli küre şeklindeki bir kolorimetrik alanı tanımlar. 0'dan yüksek bir değer a* değeri bir kırmızı bileşenli tonlara, bir negatif a* değeri bir yeşil bileşenli tonlara, bir pozitif b* değeri sarı bileşenli tonlara ve bir negatif b* değeri mavi bileşenli tonlara karşılık gelir.

Genel olarak, zayıf, yani sıfıra yakın a* ve b* değerlerine sahip olan, için gri ton veya renksiz katmanlar elde edilmeye çalışılacaktır.

Bu buluşun cam panelleri tercihen -2 ila +3, özelde -1,5 ila +2,0 arasında bir b* (CIELab, D65 aydınlatıcısı) değerine sahiptir ve a* (CIELab, D65 aydınlatıcısı), -2 ile +2 arasında, özelde -1,5 ile +1,5 arasında bir değere sahiptir. Bu değerler, Saint-Gobain Glass France tarafından SGG Planilux® ticari markası altında pazarlanan berrak float camdan renksiz şeffaf bir substrat üzerinde biriktirilen katmanları olan cam paneller için uygundur.

Bu buluşun konusu ayrıca yukarıda açıklanan cam panellerin üretilmesi için bir yöntemdir.

Bu yöntem esas olarak aşağıdaki iki ardışık aşamayı içerir:

(a) 600°C ile 680°C arasındaki bir sıcaklıkta, etilen (C₂H₄), silan (SiH₄), karbon dioksit (CO₂) ve azot (N₂) içeren bir gaz akımıyla, bir mineral cam alt substratın yüzeyinin en azından

bir bölümü üzerinde, söz konusu yüzeyle temas ettirilerek, karbon bakımından zengin bir silisyum oksikarbür katmanının bir birinci kimyasal buhar biriktirme aşaması (CVD), (a) aşaması sırasında etilen/silanın (C_2H_4/SiH_4) hacim oranı 3,3'ten düşük veya buna eşittir, (b) 600°C ile 680°C arasındaki bir sıcaklıkta, etilen (C_2H_4), silan (SiH_4), karbon dioksit (CO_2) ve azot (N_2) içeren bir gaz akımıyla, (a) aşamasında elde edilen karbon bakımından zengin katman üzerinde, karbon bakımından zayıf bir silisyum oksikarbür katmanının bir ikinci kimyasal buhar biriktirme aşaması (CVD), (b1) aşaması sırasında etilen/silanın (C_2H_4/SiH_4) hacim oranı 3,4'ten yüksektir.

Birinci aşama ((a) aşaması) tercihen kalay banyosu fırınının içinde *float* cam üzerinde veya fırının çıkışından hemen sonra gerçekleştirilir. Özellikle avantajlı bir gerçekleştirme şekli, içinde reaktif karışımın ve biriken katmanın kimyasal bileşiminin tatminkâr bir kontrolü için gerekli olan sınırlı bir atmosfer yaratmanın nispeten kolay olduğu, fırının içinde CVD biriktirme işleminin gerçekleştirilmesinden oluşur.

Yukarıda belirtilen biriktirme sıcaklıkları, gaz reaktiflerinin geldiği memenin yakın çevresinde (20 cm'den az) ölçülen kalay banyosunun sıcaklıklarıdır.

İki katman ((a) ve (b) aşaması) CVD ile biriktirildiğinde, iki meme birbirine paralel olarak, en derin katmanı/bölgeyi oluşturan şeridin kaydırma yönünde yukarı akış yönünde olan ile en az derin katmanı/bölgeyi oluşturanın aşağı akış yönünde olan, genellikle 2 ile 5 m arasında bir mesafede düzenlenmiştir.

Memelerin her biri, tercihen cam şeridin tüm genişliğini kapsar.

Yöntem, bir silisyum oksikarbür tabakası oluşturmak için iki aşama içermesine rağmen, bu "katmanların", birbirleriyle tek bir silisyum oksikarbür katmanın karbon bakımından zengin ve

zayıf bölgelerine karşılık geldikleri nihai üründe ayırt edilemez olduklarını not etmek önemlidir.

İnce silisyum oksikarbür katmanlarının CVD ile biriktirilmesi bilinmektedir ve teknikte uzman olanlar, camın hareket hızına, fırın sıcaklıklarına ve elde etmek istedikleri, katmanların kalınlığına bağlı olarak reaktif gazların akış hızlarını ayarlayabilecektir. Bu buluşta, (a) aşamasının deneysel koşulları ve duruma göre (b1), tercihen, biriktirilen SiO_xC_y katmanının kalınlığı, (b1) aşamasından sonra 10 ile 200 nm arasında ve özelde 20 ile 100 nm arasında ve özellikle tercih edilen şekilde 40 ile 70 nm arasında olacak şekilde ayarlanır. Bu toplam kalınlık aralıkları, CVD dışındaki bir yöntemle karbon bakımından zengin SiO_xC_y bölgenin altında bir silisyum tabakası biriktirildiğinde de tercih edilir.

(a) aşaması sırasındaki etilen/silan hacim oranı ($\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4$), tercihen 1 ile 3,3 arasında, özelde 1,5 ile 3,3 arasındadır. Oksitleyici gazın (CO_2) silana (SiH_4) oranı genel olarak 1 ile 50 arasında, tercihen 1,5 ile 10 arasında ve özelde 2 ile 6 arasındadır.

Karbon bakımından zayıf silisyum oksikarbür katmanının ((b) aşaması) biriktirilmesi için, etilen/silan hacim oranı ($\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4$), tercihen 3,5 ile 6 arasında, özelde 3,7 ile 5,5 arasındadır.

Bu buluşun cam panellerinin üretilmesi için yöntem, tercihen, (b) aşamasından sonra, silisyum oksikarbür katmanını taşıyan substratın bir pişirme ve/veya şekillendirilmesinin üçüncü aşamasını ((c) aşaması) içerir. Bu aşamada (c) substrat, 580°C ila 700°C , tercihen 600°C ila 680°C arasındaki bir sıcaklığa getirilir.

Örnekler

Buluşa göre bir cam panel, her biri 3,3 m genişliğinde iki paralel CVD memesi olan CVD'yle (C_2H_2 , SiH_4 , CO_2 , N_2), sırasıyla

648°C ve 638°C (memenin hemen yakınında bulunan kalay banyosunun sıcaklığı) bir sıcaklıkta berrak bir float cam substrat (Planilux®) üzerinde hazırlanır; şeridin genişliği 3,6 m, kalınlığı 2,5 mm ve kaydırma hızı 15 m/dk'dır. İki

5 meme, cam üretim fırınında birbirinden 3 m mesafede bulunur.

Yukarıdaki birinci meme şu reaktif gaz karışımını verir:

SiH₄: 14 nL/dk, CO₂: 30 nL/dk, C₂H₄: 39 nL/dk (N₂ seyreltici içinde) (C₂H₄/SiH₄ hacim oranı = 2,79)

Birincinin aşağısındaki ikinci meme, şu reaktif gaz karışımını
10 verir:

SiH₄: 14 nL/dk, CO₂: 30 nL/dk, C₂H₄: 52 nL/dk (N₂ seyreltici içinde) (C₂H₄/SiH₄ hacim oranı = 3,71)

Aynı deney koşulları altında bir karşılaştırma cam paneli üretilir. Bu karşılaştırma örneği, ikinci memenin ikinci
15 memeninkine özdeş bir gaz karışımı, yani aşağıdaki karışımı vermesiyle, buluşa göre örnekten açıkça ayırt edilir:

SiH₄: 14 nL/dk, CO₂: 30 nL/dk, C₂H₄: 39 nL/dk (N₂ seyreltici içinde) (C₂H₄/SiH₄ hacim oranı = 2,79)

Bütün cam paneller 640°C sıcaklıkta 8 dakika boyunca bir
20 pişirme aşamasına tabi tutulur.

Şekil 1, (P₂-P₁)/E oranının yaklaşık %29'a eşit olduğu ve (P₄-P₃)/E oranının yaklaşık %46 olduğu, buluşa göre cam panelin SIMS spektrumunu göstermektedir.

Şekil 3 karşılaştırma örneğinin SIMS spektrumunu
25 göstermektedir. Bu numunenin silisyum oksikarbür katmanı hem yüzeysel bölgede hem de en derin bölgede yüksek bir karbon içeriğine (C/Si>0,4) sahiptir. P₁, P₂ ve P₃ değerlerini belirlemek mümkün değildir.

Tablo 1, örneğe ve karşılaştırma örneğine göre elde edilen cam
30 panellerin a* ve b* (CIELab) parametrelerinin değerlerini göstermektedir.

Karbonsuz veya karbon bakımından zayıf bir yüzey katmanından yoksun olan karşılaştırma örneğinin numunesinin oldukça önemli bir sarı renk tonuna (b* = 3,52) sahip olduğu görülebilir. Bu

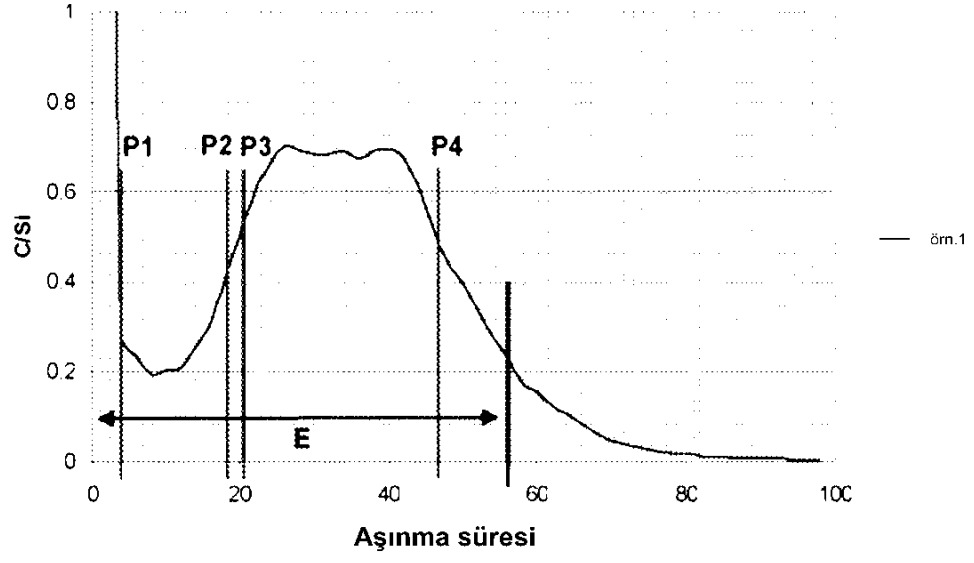
değer, buluşa göre örnek ($b^* = 1,39$) için, buluşa göre örneğin karbon bakımından zayıf katmanının var olmasıyla önemli ölçüde azaltılır.

5

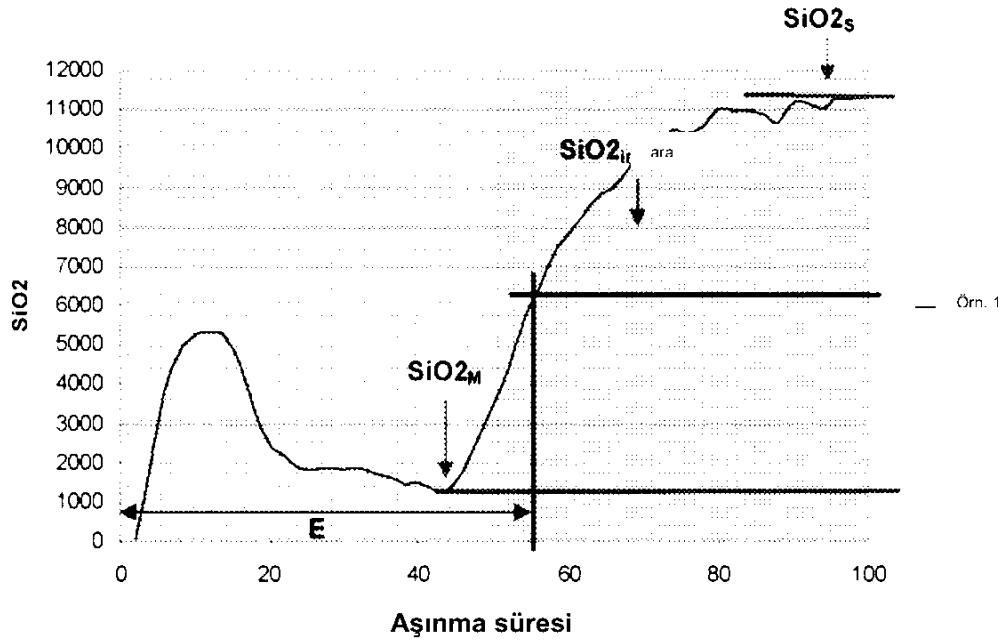
Tablo 1

	Buluşa göre örnek	Karşılaştırma örneği
Işık iletimi	%82,08	%78,57
a^*	-0,95	-1,09
b^*	1,39	3,52
TEM ile belirlenen toplam kalınlık	60,8 nm	54 nm

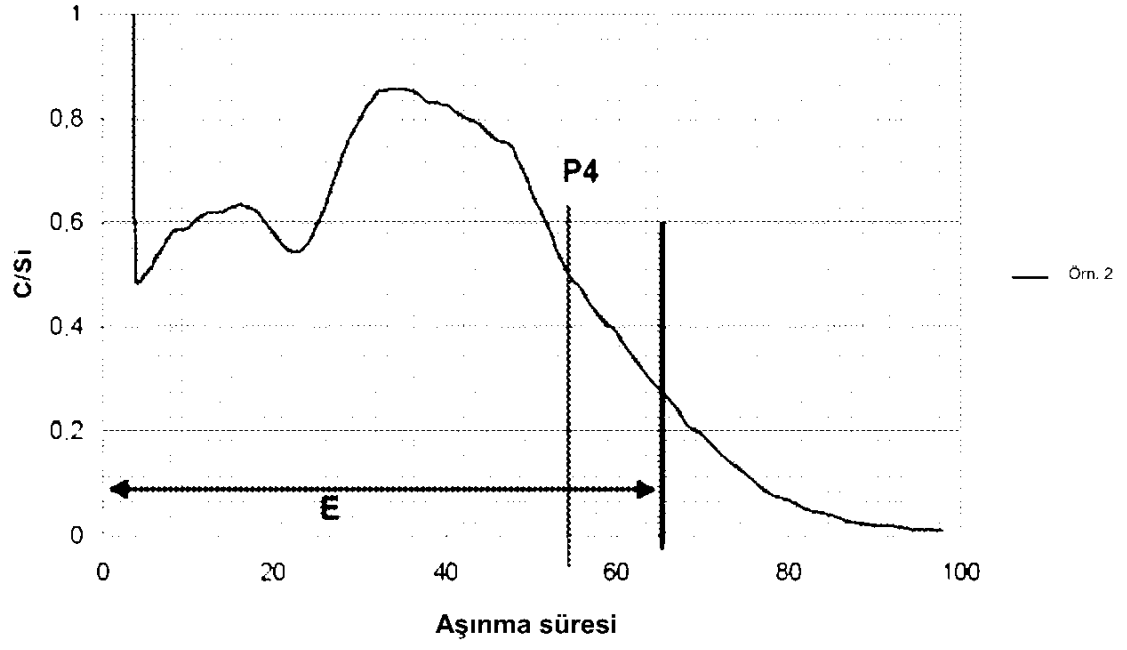
10



Şekil 1



Şekil 2



Şekil 3