



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월31일

(11) 등록번호 10-1456560

(24) 등록일자 2014년10월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C03C 17/34 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7014702

(22) 출원일자(국제) 2008년01월14일

심사청구일자 2013년01월10일

(85) 번역문제출일자 2009년07월14일

(65) 공개번호 10-2009-0101236

(43) 공개일자 2009년09월24일

(86) 국제출원번호 PCT/FR2008/050063

(87) 국제공개번호 WO 2008/099115

국제공개일자 2008년08월21일

(30) 우선권주장

0752664 2007년01월15일 프랑스(FR)

0753943 2007년03월21일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문헌

JP06024806 A*

KR1020010080401 A*

JP07315880 A

W097025201 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

쌩-고뱅 글래스 프랑스

프랑스, 에프-92400 꾸르브브와, 아비뉴 달자스
18

(72) 발명자

엔하임, 베르나드

프랑스, 아르시 에프-60190, 쇼밍 뒤 투르 드 빌
레, 8

비아스노프, 에밀

프랑스, 세브리 에프-92310, 르 브랑카스, 111
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

문경진, 김학수

전체 청구항 수 : 총 34 항

심사관 : 이정희

(54) 발명의 명칭 향상된 기계적 강도를 갖는 층으로 코팅된 유리 기판

(57) 요약

본 발명은,

- 광기전성 전지의 전극을 구성할 수 있고 도핑된 산화물로 구성되는 투명 전기전도층과 연결되는 투명 유리 기판에 관한 것으로, 유리 기판과 투명 전기전도층 사이에 유리에 양호한 접착 특성을 갖는 하나 이상의 제1 질화물(들) 또는 옥시질화물(들), 또는 산화물(들) 또는 옥시 카바이드(들)와, 아마도 도핑된 상태로 투명 전기전도층을 구성할 수 있는 하나 이상의 제2 질화물(들) 또는 옥시질화물(들) 또는 산화물(들) 또는 옥시탄화물(들)의 혼합층의 중첩을 특징으로 하고;

또한 본 발명은,

- 이러한 기판을 제조하기 위한 방법;

- 이러한 기판을 갖는 광기전성 전지, 텁퍼링 되고/되거나 굽은 유리, 성형화된 가열 유리, 플라즈마 스크린과 평면 램프 전극에

관한 것이다.

(72) 발명자

쿤, 베르트랑

프랑스, 콩피에뉴 애프-60200, 뤼 아미데 보케렐,
29

르 벨락, 다비드

프랑스, 쿠르베부와 애프-92400, 뤼 아르망 실베스
트호, 19

두란도, 엔

프랑스, 파리 애프-75009, 뤼 페트렐, 28

에보트, 파브리스

프랑스, 파리 애프-75019, 애비뉴 시몽 볼리바르,
103

로이에, 에디

프랑스, 빌레몽블 애프-93250, 그랑테 뤼, 105

쟈그동, 조지

프랑스, 라 가랭 콜롬베 애프-92250, 뤼 레옹 마우
리세 노르드만, 32

드부아스, 올리비에

프랑스, 마레이 마리 애프-78750, 뤼 데 살브롱, 4

특허청구의 범위

청구항 1

광기전성 전지의 전극을 구성할 수 있는 투명 전기전도층과 연결되고 도핑된 산화물로 구성되는, 투명 유리 기판에 있어서,

유리 기판과 투명 전기전도층 사이에, 유리에 양호한 접착 특성을 갖는 하나 이상의 제1 질화물(들) 또는 옥시 질화물(들), 또는 산화물(들) 또는 옥시 카바이드(들)와, 도핑된 상태로 투명 전기전도층을 구성할 수 있는 하나 이상의 제2 질화물(들) 또는 옥시질화물(들) 또는 산화물(들) 또는 옥시탄화물(들)의 혼합층이 중첩하고,

상기 혼합층은 0.01 이하의 F/Sn의 몰비를 갖는 것을 특징으로 하는, 투명 유리 기판.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 혼합층은 유리 기판으로부터의 거리의 증가에 대하여, 제1 질화물(들) 또는 옥시질화물(들), 또는 산화물(들) 또는 옥시탄화물(들)의 비율이 감소하는 방향으로 조성물의 변화도를 갖는 것을 특징으로 하는, 투명 유리 기판.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 혼합층은 유리 기판으로부터의 거리의 증가에 대하여, 제1 질화물(들) 또는 옥시질화물(들), 또는 산화물(들) 또는 옥시탄화물(들)의 비율이 증가하는 방향으로 조성물의 변화도를 갖는 것을 특징으로 하는, 투명 유리 기판.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 그 기계적 강도가 기판의 어느 한 면에 적어도 100V의 전기장과 적어도 200°C의 온도에서, 적어도 10분의 처리로서 실험 온도에서의 유리 기판의 전기저항값에 따라, 적어도 2mC/cm²의 전하의 이동을 유도하는 것을 포함하는 처리를 수행한 후, 24시간 안에 영향을 받지 않는, 투명 유리 기판.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 투명 전기전도층을 구비하는 상기 혼합층의 다중층이 30%이하의 퍼지니스(fuzziness)를 갖는 것을 특징으로 하는, 투명 유리 기판.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 혼합층은 상기 투명 전기전도층과의 계면에서, 10 내지 50nm의 길이와 5 내지 20nm의 직경의 방향이 무작위 하게 배향된 작은 막대(rod)로 구성되고, 10 내지 50nm의 rms 거칠기를 형성하고, 상기 투명 전기전도층과 함께 상기 혼합층의 동일한 다중층에 대해 완성된 다중층의 퍼지니스가 5 내지 10% 증가하도록 하는 표면을 갖고, 상기 혼합층은 매끄러운 표면을 갖는 것을 특징으로 하는, 투명 유리 기판.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 투명 전기전도층을 구비하는 상기 혼합층의 다중층은, 75% 이상의 광투과를 갖는 것을 특징으로 하는, 투명 유리 기판.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 투명 전기전도층을 구비하는 상기 혼합층의 다중층은, 5에서 1000Ω 사이의 표면 저항 R_{\square} 을 갖는 것을 특징으로 하는, 투명 유리 기판.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 투명 전기전도층을 구비하는 상기 혼합층의 다중층은, 가시영역과 근적외선영역에서 10%이하의 흡수를 갖는 것을 특징으로 하는, 투명 유리 기판.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 질화물(들) 또는 옥시질화물(들), 또는 산화물(들) 또는 옥시탄화물(들)은 Si, Al 및 Ti의 질화물 또는 옥시질화물, 또는 산화물 또는 옥시탄화물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 투명 유리 기판.

청구항 11

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 질화물(들) 또는 옥시질화물(들), 또는 산화물(들) 또는 옥시탄화물(들)은 Sn, Zn 및 In의 질화물 또는 옥시질화물, 또는 산화물 또는 옥시탄화물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 투명 유리 기판.

청구항 12

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 투명 전기전도층은 $\text{SnO}_2:\text{F}$, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{ZnO}:\text{Al}$, $\text{ZnO}:\text{Ga}$, $\text{InO}:\text{Sn}$ 또는 $\text{ZnO}:\text{In}$ 과 같은, Sn, Zn 또는 In으로 도핑된 산화물 층으로 구성되는 것을 특징으로 하는, 투명 유리 기판.

청구항 13

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 혼합층은 100,000 Ω 이하의 표면 저항을 갖는 것을 특징으로 하는, 투명 유리 기판.

청구항 14

삭제

청구항 15

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 혼합층의 두께는 20에서 500nm 사이에 있는 것을 특징으로 하는, 투명 유리 기판.

청구항 16

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 유리 기판의 면 위에 위치된 상기 혼합층의 면은 두께가 2 내지 20 nm인 하나 이상의 제1 질화물(들) 또는 옥시질화물(들), 또는 산화물(들) 또는 옥시탄화물(들)로만 구성되는 것을 특징으로 하는, 투명 유리 기판.

청구항 17

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 유리 기판의 반대면 위에 위치된 상기 혼합층의 면은 두께가 2 내지 20nm인 하나 이상의 제2 질화물(들) 또는 옥시질화물(들), 또는 산화물(들) 또는 옥시탄화물(들)로만 구성되는 것을 특징으로 하는, 투명 유리 기판.

청구항 18

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 도핑된 산화물로 구성된 상기 투명 전기전도층은 동일한 도핑되지 않은 산화물 층의 중첩으로 상기 혼합층에 연결되며, 도핑되지 않은 산화물과 도핑된 산화물의 두 층의 누적 두께는 700에서 2000nm사이이며, 두 층의 두께의 비율은 1:4에서 4:1 사이인 것을 특징으로 하는, 투명 유리 기판.

청구항 19

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 두께가 300에서 600nm 사이이며, 도핑된 산화물로 구성된 상기 투명 전기전도층은 상기 혼합층 위에 직접적으로 형성되는 것을 특징으로 하는, 투명 유리 기판.

청구항 20

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 도핑된 산화물로 구성된 상기 투명 전기전도층은, 광기전성 전지를 구성하는 코팅의 증착에 관하여, 상기 전도층을 보호하는 층, 또는 아연 산화물 또는 티타늄 산화물과 같은, 광

기전성 전지의 양자 효율을 증가시키는 층으로 코팅되는 것을 특징으로 하는, 투명 유리 기판.

청구항 21

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 기판의 면 중 하나가 반사방지 또는 소수성 또는 광촉매 유형의 기능을 제공하는 다중층으로 코팅되는 것을 특징으로 하는, 투명 유리 기판.

청구항 22

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 혼합층은 하나 이상의 제2 질화물(들) 또는 옥시질화물(들), 또는 산화물(들) 또는 옥시탄화물(들)의 입자(grain)들과 혼합된, 하나 이상의 제1 질화물(들) 또는 옥시질화물(들), 또는 산화물(들) 또는 옥시탄화물(들)의 입자를 함유하는 것을 특징으로 하는, 투명 유리 기판.

청구항 23

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 혼합층은 하나 이상의 제1 질화물(들) 또는 옥시질화물(들), 또는 산화물(들) 또는 옥시탄화물(들)의 입자와 하나 이상의 제2 질화물(들) 또는 옥시질화물(들), 또는 산화물(들) 또는 옥시탄화물(들)의 하나 이상의 입자를 함유하는 것을 특징으로 하는, 투명 유리 기판.

청구항 24

제22항에 있어서, 투과 전자 현미경으로 측정된 상기 입자들의 크기가 10에서 80nm 사이인 것을 특징으로 하는, 투명 유리 기판.

청구항 25

화학 기상 방법에 의한 증착에 의해 얻어진 제1항에 따른 혼합층의 기판을 제조하는 방법으로서,

상기 혼합층은 제1 및 제2 질화물(들) 또는 옥시질화물(들), 또는 산화물(들) 또는 옥시탄화물(들)의 전구체를 적어도 하나의 플루오르 화합물이 존재하는 기판과 접촉시킴으로써 일어나는, 투명 유리 기판을 제조하는 방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 혼합층은 플라즈마-향상된 화학 기상 증착을 이용함으로써 얻어지는 것을 특징으로 하는, 투명 유리 기판을 제조하는 방법.

청구항 27

제26항에 있어서, 상기 혼합층은 300°C 이하의 기판의 온도에서 얻어지는 것을 특징으로 하는, 투명 유리 기판을 제조하는 방법.

청구항 28

제25항에 있어서, 상기 혼합층은 기판의 온도가 500°C 이상에서 얻어지는 것을 특징으로 하는, 투명 유리 기판을 제조하는 방법.

청구항 29

제25항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 혼합층은 상기 제1 및 제2 질화물(들) 또는 옥시질화물(들), 또는 산화물(들) 또는 옥시탄화물(들)의 상대 증착율을 제어하기 위한 보조제의 존재 하에서 얻어지는 것을 특징으로 하는, 투명 유리 기판을 제조하는 방법.

청구항 30

제25항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 플루오르 화합물은 테트라플루오로메탄(CF_4), 옥타플루오로프로판(C_3F_8), 헥사플루오로에탄(C_2F_6), 하이드로젠플루오라이드(HF), 디플루오로-클로로-메탄(CHClF_2), 디플루오로-클로로-에탄(CH_3CClF_2), 트리플루오로메탄(CHF_3), 디클로로-디플루오로메탄(CF_2Cl_2), 트리플루오로-클로로메탄(CF_3Cl), 트리플루오로-브로모메탄(CF_3Br), 트루플루오로아세트산(TFA, CF_3COOH) 및 나이트로젠플루오라이드(NF_3)로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 투명 유리 기판을 제조하는 방법.

청구항 31

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 기판을 갖는 광기전성 전지.

청구항 32

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 기판을 갖는, 곡률의 반경이 2000mm이하에서 템퍼링(tempering) 되거나 굽은 유리.

청구항 33

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 기판을 갖는 성형된 가열 유리.

청구항 34

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 기판을 갖는 플라즈마 스크린.

청구항 35

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 기판을 갖는 평면 램프 전극.

명세서**기술 분야**

[0001]

본 발명은 유리 기판 상에서 매우 유용한, 특히 산화물을 기재로 하는 투명 전도층에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

예를 들면, 주석으로 도핑된 인듐 산화물인 ITO(인듐 주석 산화물)층과 플루오르로 도핑된 주석 산화물인 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 층이다. 이러한 층들은 몇몇의 응용: 램프, 전기발광성 글레이징, 전기변색 글레이징, 액정 표시 스크린, 플라즈마 스크린, 광기전성 글레이징 및 가열 유리에서의 전극을 구성한다. 저-방사 글레이징을 위한 다른 응용에서는, 예를 들면 이러한 투명 전도층은 전압이 가해짐으로써 활성화되어야만 하지 않는다.

[0003]

종래기술에서, 이러한 투명 전도층은 유리 기판 위의 투명 전도층의 단일층 또는 다중층의 광학적 특성을 향상시키기 위한 하부층(sub-layer)과 일반적으로 결합된다. 플루오르로 도핑된 주석 산화물의 투명 전도층에 의해 유도된 무지개빛(iridescence) 효과를 방지하기 위하여, 실리콘 산화물과 주석 산화물의 변화도(gradients)로 혼합된 층을 제안하는, 유럽특허 EP 611 733 PPG가 언급될 수 있지만, 이 문헌이 전부는 아니다. 고든 로이(Gordon Roy)에 의한 프랑스특허 FR 2 419 335도 또한 플루오르로 도핑된 주석 산화물의 투명 전도층의 색 특성을 향상시키기 위하여, 이러한 하부층의 변형을 제안한다. 상기 특허에서 언급된 전구체는 다른 한편으로 산업적 규모로 사용될 수 있다. 쌩-고뱅은 또한 이 분야에 대해 노하우가 있다: 프랑스특허 FR 2 736 632는 따라서 플루오르 도핑된 주석 산화물의 투명 전도층의 색방지(anti-color) 하부층으로서 실리콘 산화물과 주석 산화물의 역 인덱스 변화도(inverse index gradient)로 혼합된 하부층을 제공한다.

[0004]

반면에, 유리 위의 투명 전도 산화층이 광기전성 전지 또는 상술된 활성 응용에서 박리(de-laminate)하는 경향이 있다는 것이 확인되었다. 이러한 현상을 특성화하는 실험은, 예를 들면 유리의 어느 한 면을 약 200°C의 온도에서 약 200V 전기장의 결합작용으로, 예를 들면 10분 동안 유리와 그 전극을 처리하는 것으로 구성된다. 이러한 온도에서 전기장의 작용은, 실험이 지속되는 동안 총 전하량이 실험 온도에서 유리의 전기 저항값에 따라 1 내지 $8\text{mC}/\text{cm}^2$ 로 이동하는 것을 유발한다. 이러한 박리는 종래기술에서 언급된 하부층에서도 관찰된다. 그런 박리는 굽은 유리의 경우에도 관찰된다. 만일 이러한 유리가 전류가 그것을 통과하지 않게 하는 방법으로 코팅된다면, 당업자에 의해서 이러한 박리는 검출되지 않을 수 있다. 반면에 가열 유리의 경우와 같이, 이러한 방식으로 코팅된 유리가 전류에 의해 관통되는 경우라면, 이러한 박리의 존재가 기능성을 제거한다.

[0005]

유리 기판 위에 증착된 투명 전도 산화물층의 박리의 문제를 해결하기 위하여, 발명자들은 특히 조립체가 전기장과, 100 또는 심지어 150°C를 초과하는 고온에 놓이는 조건 하에서, 또는 유리가 굽혀지는(굽혀지는 및/또는 아닐링되는) 경우에, 투명 전도 산화물 층의 접착력을 상당히 향상시키면서, 투명 전도 산화물 층에 유리 기판을 연결하는 하부층을 개발해왔다.

발명의 상세한 설명

- [0006] 본 발명의 목적은 따라서, 광기전성 전지의 전극을 구성할 수 있는 투명 전기전도층과 결합되며, 도핑된 산화물로 구성되는, 투명 유리 기판에 관한 것으로, 유리 기판과 투명 전기전도층 사이에 유리에 양호한 접착 특성을 갖는 하나 이상의 제1 질화물(들) 또는 옥시질화물(들), 또는 산화물(들) 또는 옥시 카바이드(들)와, 아마도 도핑된 상태로 투명 전기전도층을 구성할 수 있는 하나 이상의 제2 질화물(들) 또는 옥시질화물(들) 또는 산화물(들) 또는 옥시탄화물(들)의 혼합층의 중첩을 특징으로 한다.
- [0007] 이러한 방법으로, 본 발명은 광기전성 전지에 적합한 다중층을 얻을 수 있도록 하고, 유리 기판 위에서의 그 기계적 강도는 전기장 및 고온의 존재에 영향을 받지 않는다. 이러한 현저한 향상은 큰 유리 영역{FFW-최대 플로트 너비(full float width)}을 위해 얻을 수 있으며, 이러한 치수와 양립하는 접착방법이 해당 층에 이용가능하기 때문이다.
- [0008] 만족스러운 기계적 강도는 또한 템퍼링(tempering)과 굽힘 처리 후에 주목되며, 200mm만큼 작은 곡률 반경을 포함한다. 따라서 본 발명의 기판의 투명 전기전도층은 광기전성 전지의 전극뿐만 아니라, 템퍼링 되고/되거나 굽은 유리에 뛰어난 접착력을 가진 코팅을 구성할 수 있다. 특히 반사하고, 상온을 유지하기 위하여 내부로 향하는 건물 내의 클레이징의 면에서, 저-방사 코팅이 예로서 언급될 수 있다.
- [0009] 부가적인 방식으로, 혼합된 하부층은 적절한 경우에 투명 전도층에 대한 유리의 알칼리 이동에 대한 차단막이 아니다. 상기 하부층은 유리의 알칼리를 통과하게 하고, 유리 그 자체가 전도성이 되게 하기 위해서 조밀하지 않는 것이 유리하다.
- [0010] 부가적인 방식으로, 본 발명의 투명 기판은 유리 기판 상의 투명 전기전도층의 광학 특성과 비교해서 향상된 광학 특성을 갖는다: 감소된 무지개빛과 더욱 균일한 반사 내의 착색.
- [0011] 본 발명의 바람직한 실시예에 따라:
- [0012] - 상기 혼합층은 유리 기판으로부터의 거리의 증가에 대하여, 제1 질화물(들) 또는 옥시질화물(들), 또는 산화물(들) 또는 옥시탄화물(들)의 비율이 감소하는 방향으로 조성물의 변화도를 가지며;
- [0013] - 상기 혼합층은 유리 기판으로부터의 거리의 증가에 대하여, 제1 질화물(들) 또는 옥시질화물(들), 또는 산화물(들) 또는 옥시탄화물(들)의 비율이 증가하는 방향으로 조성물의 변화도를 갖는다.
- [0014] 유리하게는, 본 발명의 기판은 그 기계적 강도가 기판의 어느 한 면에 적어도 100V, 바람직하게는 200V의 전기장과 적어도 200°C의 온도에서, 적어도 10분, 바람직하게는 20분의 처리, 실험 온도에서의 유리 기판의 전기저항 값에 따라, 적어도 2mC/cm², 바람직하게는 8mC/cm²의 전하의 이동을 유도하는 것을 포함하는 처리를 수행한 후, 24시간 안에 영향을 받지 않는 것을 특징으로 한다. 기계적 강도는 다중층 또는 다중층의 일부가 박리되지 않는다는 의미로 이해된다.
- [0015] 본 발명의 기판의 다른 특징에 따라:
- [0016] - 상기 투명 전기전도층을 구비하는 상기 혼합층의 다중층의 퍼지니스(fuzziness)는 30%이하이며,
- [0017] - 상기 혼합층이 매끄러운 표면을 갖는 경우(광기전성 응용에서, 높은 퍼지니스가 얻어짐)에, 상기 혼합층은 상기 투명 전기전도층과의 계면에서, 길이가 10 내지 50nm, 직경이 5 내지 20nm이며, 무작위하게 배향된 작은 막대(rod)로 구성되고, 10 내지 50nm의 rms 거칠기(roughness)를 형성하고, 상기 투명 전기전도층을 구비하는 상기 혼합층의 동일한 다중층에 대해 완성된 다중층의 퍼지니스가 5 내지 10% 증가하도록 하며,
- [0018] - 광투과(육안의 감응 곡선에 의해 가중된 가시영역에서의 투과 - ISO 9050 표준)는 75%, 바람직하게는 80%이상이며,
- [0019] - 길이(L)가 동일하고, 이 길이(L)만큼 떨어진 두 개의 선형으로 평행한 전극의 단자에서 이러한 두 전극은 기판의 전기전도성 면과 그 길이 전체에 걸쳐 전기적으로 접촉하여 측정된 전기저항으로서 정의되는 표면 저항 R_□은, 5에서 1000Ω 사이이고,
- [0020] - 가시영역 및 근적외선 영역에서의 흡수가 10% 이하이다.
- [0021] 본 발명의 다른 특성에 따르고, 특히 유리를 통해서 볼 수 있는 경우에:
- [0022] - 상기 투명 전기전도층을 구비하는 상기 혼합 층의 다중층은 5%미만, 바람직하게는 4%의 미만의 퍼지니스를 가

지고;

[0023] - 광투과가 80%이상이고,

[0024] - 표면 저항 R_{\square} 이 10 내지 1000 Ω 사이이고;

[0025] - 반사 및 모든 동일한 경우에서 중간색이다.

[0026] 바람직하게는,

[0027] - 상기 제1 질화물(들) 또는 옥시질화물(들), 또는 산화물(들) 또는 옥시탄화물(들)은 Si, Al 및 Ti, 특히 SiO_2 , TiO_2 및 Al_2O_3 의 질화물들 또는 옥시질화물들 또는 산화물들 또는 옥시탄화물들로부터 선택되며;

[0028] - 상기 제2 질화물(들) 또는 옥시질화물(들), 또는 산화물(들) 또는 옥시탄화물(들)은 Sn, Zn 및 In, 특히 SnO_2 , ZnO 및 InO 의 질화물들 또는 옥시질화물들 또는 산화물들 또는 옥시탄화물들로부터 선택되고;

[0029] - 상기 투명 전기전도층은 Sn, Zn 또는 In으로 도핑된 산화물 층, 예를 들면 $SnO_2:F$, $SnO_2:Sb$, $ZnO:Al$, $ZnO:Ga$, $InO:Sn$ 또는 $ZnO:In$ 으로 구성된다.

[0030] 본 발명의 문맥 내에서 바람직하고 이후에 더 자세하게 기술되는 혼합층을 얻기 위한 방법에 대하여, 상기 혼합층은,

[0031] - 전기전도성이 있고 비절연성이며, 특히 100,000 Ω , 바람직하게는 10,000 Ω 이하의 표면 저항을 가지고,

[0032] - 0.01, 바람직하게는 0.05이상의 F/Sn의 몰비를 갖는다.

[0033] 기판의 바람직한 기계적 강도와 광학 특성의 최적의 조합을 얻는 실시예에 따라,

[0034] - 상기 혼합층의 두께는 20에서 500nm, 바람직하게는 50에서 300nm이며;

[0035] - 상기 혼합층의 면은, 유리에 대한 혼합층의 접착을 촉진시키는, 두께가 2 내지 20nm인 하나 이상의 제1 질화물(들) 또는 옥시질화물(들), 또는 산화물(들) 또는 옥시탄화물(들)로만 구성된 유리 기판의 면 위에 위치되며;

[0036] - 상기 혼합층의 면은, 상기 투명 전기전도층과 같이 유사한 조성물을 구비한 유리기판의 코팅에 대해 혼합층의 접착을 촉진하는, 두께가 2 내지 20nm인 하나 이상의 제2 질화물(들) 또는 옥시질화물(들), 또는 산화물(들) 또는 옥시탄화물(들)로만 구성된 유리 기판의 면에 반대되는 면에 위치된다.

[0037] 제1 변형에 따라, 도핑된 산화물로 구성된 상기 투명 전기전도층은 동일한 도핑되지 않은 산화물의 층의 중첩과 함께 상기 혼합층에 연결되며, 도핑되지 않은 산화물과 도핑된 산화물의 두 층의 누적 두께는 700에서 2000nm사이이며, 두 층의 두께의 비율은 1:4에서 4:1 사이이다. 도핑된 산화물 층은, 광기전성 전지를 구성하기 위하여, 플라즈마-향상된 CVD(PECVD)에 의해 증착된 미소결정체 비결정질 실리콘의 층으로 덮일 수 있다. 비도핑된 산화물과 도핑된 산화물의 두 층은 그런 후에 20 내지 40nm의 RMS 거칠기를 갖는 것이 유리하다. 게다가 실리콘은 비교적 적은 양의 빛을 흡수한다. 하부(underlying)층의 거칠기는 상기 빛을 확산시키고, 이러한 방법으로 실리콘 활성 층 내에서 빛의 경로를 확장시키며, 그 안에 충분히 많은 전자-홀(hole) 쌍과 효과적인 빛의 포획을 보장한다.

[0038] 제2 변형에 따라, 두께가 300에서 600nm 사이이며, 도핑된 산화물로 구성된 상기 투명 전기전도층은 상기 혼합층 위에 직접적으로 형성된다. 도핑된 산화물 층은 광기전성 전지를 구성하기 위하여 카드뮴-텔루르 층으로 덮일 수 있다.

[0039] 본 발명의 기판의 바람직한 실시예에서, 도핑된 산화물로 구성된 상기 투명 전기전도층은, 광기전성 전지를 구성하는 코팅의 증착, 특히 실리콘과 같은 층 또는 아연 산화물 또는 티타늄 산화물과 같은, 광기전성 전지의 양자 효율을 증가시키는 층의 PECVD에 의한 증착에 관하여, 상기 투명 전기전도층을 보호하는 층으로 코팅된다.

[0040] 본 발명의 유리한 실시예에 따라, 기판의 면 중 하나(특히 상기 혼합층을 운반하는 반대 유리 면)가 반사방지 또는 소수성 또는 광촉매 유형의 기능을 제공하는 다중층으로 코팅된다.

[0041] 부가적으로, 상기 혼합층은 하나 이상의 제2 질화물(들) 또는 옥시질화물(들), 또는 산화물(들) 또는 옥시탄화물(들)의 입자(grain)들과 혼합된, 하나 이상의 제1 질화물(들) 또는 옥시질화물(들), 또는 산화물(들) 또는 옥시탄화물(들)의 입자를 함유할 수 있다. 예를 들면, SnO_2 입자와 혼합된 SiO_2 입자를 함유하는 혼합층이다.

- [0042] 이 경우에, 조성물의 연속적인 변화도는, 예를 들면 유리 기판으로부터 거리가 증가하는 혼합층의 모든 두께 내에서, SnO_2 의 비율에 대한 SiO_2 입자의 비율의 규칙적인 감소를 나타낸다. 그렇지만 이러한 규칙적인 감소는 스테이지(stage) 또는 단계에서의 감소, 또는 상기 제1 또는 제2 질화물(들) 또는 옥시질화물(들), 또는 산화물 또는 옥시탄화물(들) 중 오직 하나 내의 유일한 함유물과 함께 하나의 영역이 다른 영역 안에 얹혀 섞인 두 개의 다른 영역의 존재(퍼즐 단편의 방식으로)에서의 감소를 배제하지 않는다.
- [0043] 상기 혼합층은 또한 부가적으로 또는 대안적으로 하나 이상의 제1 질화물(들) 또는 옥시질화물(들), 또는 산화물(들) 또는 옥시탄화물(들)과 하나 이상의 제2 질화물(들) 또는 옥시질화물(들), 또는 산화물(들) 또는 옥시탄화물(들)의 혼합된 입자를 함유할 수 있다. 예를 들면, Si, Sn, Al 및 O 원소를 함유하는 혼합층이다.
- [0044] 전술된 두 변형에 따라, 투과전자현미경으로 측정된 상기 입자들의 크기가 10에서 80nm 사이, 바람직하게는 20에서 50nm 사이이다.
- [0045] 본 발명의 목적은 또한 화학 기상 방법에 의한 증착에 의해 얻어진 혼합층의 기판을 제조하는 방법이며, 혼합층은 상기 제1 및 제2 질화물(들) 또는 옥시질화물(들), 또는 산화물(들) 또는 옥시탄화물(들)의 전구체를 테트라플루오로메탄(CF_4), 옥타플루오로프로판(C_3F_8), 헥사플루오로에탄(C_2F_6), 하이드로젠플루오라이드(HF), 디플루오로-클로로-메탄(CHClF_2), 디플루오로-클로로-에탄(CH_3CClF_2), 트리플루오로메탄(CHF_3), 디클로로-디플루오로메탄(CF_2Cl_2), 트리플루오로-클로로메탄(CF_3Cl), 트리플루오로-브로모메탄(CF_3Br), 트루플루오로아세트산(TFA), CF_3COOH 및 나이트로젠플루오라이드(NF_3)와 같은 적어도 하나의 플루오르 화합물이 존재하는 기판과 접촉시킴으로써 일어난다. 플루오르 화합물은, 제1 질화물(들) 또는 옥시질화물(들), 또는 산화물(들) 또는 옥시탄화물(들)(특히 SiO_2)의 제2의 상기 화합물들(예를 들면, SnO_2)에 대한 증착을 촉진한다.
- [0046] - SiO_2 전구체로서: 테트라에톡시실란(TEOS), 헥사메틸디실란(HMDSO), 실란(SiH_4)과;
- [0047] - SnO_2 전구체로서: 모노부틸틴 트리클로라이드(MBTCI), 디부틸틴 디아세테이트(DBTA), 주석 테트라클로라이드(SnCl_4)
- [0048] 예 대한 언급이 있을 수 있다.
- [0049] 제1 방법에 따라, 상기 혼합층은 플라즈마에 의해 향상된 화학 기상 증착(CVD)(플라즈마-향상된 CVD인 PE CVD), 특히 대기압에서의 플라즈마에 의해 향상된 CVD(대기압 PECVD인 AP PECVD)를 사용함으로써 얻어진다. 그런 후 기판의 온도는 300°C 이하인 것이 유리하다.
- [0050] 제2 방법에 따라, 상기 혼합층은 기판의 온도가 500°C 이상, 바람직하게는 600°C 이상에서, 특히 바람직한 방식으로 650°C 이상에서 얻어진다.
- [0051] 이러한 방법의 다른 바람직한 실시예에 따라, 상기 혼합층은 상기 제1 및 제2 질화물(들) 또는 옥시질화물(들), 또는 산화물(들) 또는 옥시탄화물(들)의 상대 증착율을 제어하기 위한 보조제의 존재 하에서 얻어진다. 따라서 열 CVD 내에서 SiO_2 와 SnO_2 의 혼합물의 사용은 O_2 가 없을 경우에 오직 SiO_2 만 증착되거나 O_2 가 충분할 경우에 오직 SnO_2 만 증착되는 결과를 초래하고, 또한 모든 중간적 상황을 얻는 것이 가능하다.
- [0052] 다른 화합물, 특히 플루오르, 인과 봉소도 또한 혼합층을 형성하는 동안 SnO_2 에 대하여 SiO_2 의 증착율을 증가시키기 위해 이용가능하다. 이러한 화합물들은 루이스 산(Lewis acid)이 되기에는 불충분하다. 본 발명은, 혼합층을 형성하는 동안에 SnO_2 의 증착율에 대해 SiO_2 의 증착율을 촉진시키기 위한 것 뿐 아니라, 하부층을 도핑하여 그 자체로 전도성이 있도록 만들기 위하여 플루오르를 사용하는 것이 유리하다. 하부층의 전기 전도성은 특히 전기장의 영향 하에서, 다중층의 기계적 강도를 향상시키는데 관여한다.
- [0053] 본 발명의 목적은 또한:
- [0054] - 상술된 것과 같은 기판을 포함하는 광기전성 전지;
- [0055] - 본 발명에 따른 기판을 포함하는, 곡률의 반경이 2000mm이하, 바람직하게는 500mm이하, 특히 바람직한 방식으로 300mm 이하인 템퍼링 되고/되거나 굽은 유리이며, 이 유리에 증착된 층의 기계적 강도가 우수한 유리;
- [0056] - 상술된 것과 같은 기판을 포함하는 성형된 가열 유리;

- [0057] - 본 발명에 따른 기판을 포함하는 플라즈마 스크린(플라즈마 표시 패널인 PDP);
 [0058] - 이러한 기판을 포함하는 평면 램프 전극이다.

실시예

- [0059] 본 발명은 하기의 예에 의해 기술된다.
 [0060] 실시예1: 열 CVD 반응기 내에서 정적으로 흘루오르로 도핑된 SiOSn의 증착
 [0061] 기판 = 치수가 $10 \times 20\text{cm}^2$ 인, 4mm 두께의 유리
 [0062] MBTC1 = 0.4 체적%
 [0063] TEOS = 1.6 체적%
 [0064] O₂ = 10 체적%
 [0065] TFA = 0.5 체적%
 [0066] 유리 기판의 온도(2mm의 Platin lux) = 650°C
 [0067] 총 N₂ 흐름 속도 = 1.5 ℓ /분
 [0068] 하기의 다중중이 얻어졌다:
 [0069] 유리/SiO₂(10nm)/SnO₂에 대한 SiO₂ 변화도를 구비하는 혼합된 SiOSn/SnO₂(10nm)/SiO₂(10nm)

	상기 조건 하에서 TFA = 0.5 체적%	상기 조건 하에서 CH ₃ COOH = 0.5 체적%
혼합된 SiOSn 층의 수득	예	아니오

- [0071] 실시예 2: 대기압 하의 열 CVD 반응기 내에서 동적으로 수행되는 흘루오르로 도핑된 SiOSn/도핑되지 않은 SnO₂/흘루오르로 도핑된 SnO₂의 증착
 [0072] 기판 = 치수가 $100 \times 60\text{cm}^2$ 인, 4mm 두께의 저칠큰(extra-clear) 유리
 [0073] 제1 통과에서:
 [0074] MBTC1 = 0.3 몰/분
 [0075] TEOS = 0.36 몰/분
 [0076] O₂ = 13 체적%
 [0077] TFA = 0.19 몰/분
 [0078] H₂O = 2.3 몰/분
 [0079] 유리 기판의 온도(4mm의 Diamant) = 650°C
 [0080] 총 N₂ 흐름 속도 = 1625 Nℓ /분(Nℓ = 노르말리터 = 1 대기압과 25°C 하에서의 1ℓ)
 [0081] 유리의 통과 속도 = 10m/분
 [0082] 제2 통과에서:
 [0083] MBTC1 = 0.95 몰/분
 [0084] O₂ = 20 체적%
 [0085] H₂O = 3.7 몰/분

- [0086] 유리 기판의 온도 = 650°C
- [0087] 총 N₂ 흐름 속도 = 1600 Nℓ /분
- [0088] 통과 속도 = 10m/분
- [0089] 제3 통과에서:
- [0090] MBTC1 = 0.47 몰/분
- [0091] O₂ = 20 체적%
- [0092] TFA = 1.85 몰/분
- [0093] H₂O = 0.88 몰/분
- [0094] 유리 기판의 온도 = 650°C
- [0095] 총 N₂ 흐름 속도 = 1600 Nℓ /분
- [0096] 유리의 통과 속도 = 10m/분
- [0097] 하기의 다중층이 수득되었다:
- [0098] 유리/SiO₂/변화도가 있는 상태로 플루오르로 도핑된 SiOSn/SnO₂/플루오르로 도핑된 SnO₂이며, 그 후에 다중층을 만드는 원소의 SIMS 프로파일(profile)을 나타냈다.
- [0099] TEM/EDX 분석(투과 전자 현미경/에너지 분산형 X-ray)은 플루오르로 도핑된 SiOSn 층이 유리 기판으로부터 멀어지는 거리에 따라, Sn에 대한 Si의 비율이 증가한다는 것을 나타냈다.
- [0100] 5cm x 5cm 시료가 기판의 어느 한 면에 200V의 전기장과 200°C의 온도로 10분 동안 처리되는, 기계적 강도 실험이 수행될 때, 제1 증착 통과가 수행되지 않은 동일한 증과 달리, 상기 증은 처리 이후 24시간 내에 영향을 받지 않는다. 이러한 처리는 200°C에서 약 $7 \times 10^5 \Omega \cdot \text{m}$ 의 유리의 저항값을 구비한 4mC/cm²의 전하의 이동을 유발하였다.
- [0101] 본 해결책은 혼합층이 동일한 방식으로 제조되었지만 도판트(dopant)로서 플루오르를 첨가하지 않은, 덜 효과적인 해결책과 비교되었다.
- [0102]
- | | 현재의 해결책
유리/SiOC/SnO ₂ :F | 본 발명-1의 해결책
유리/SiOSn/SnO ₂ :F | 본 발명-2의 해결책
유리/SiOSn:F/SnO ₂ :F |
|-------------------------------------|--|---|---|
| 상술된 처리를 수행하고
24시간이 지난 후 박리의 관찰여부 | 예 | 아니오,
하지만 처리 이후 수일 내에 증이 박리됨 | 아니오,
종래 기술의 용액 보다 더 천천히 증이 박리됨 |
- [0103] 실시예3: 대기압 하의 열 CVD 반응기 내에서 동적으로 제조된 Si-O-Sn 증착
- [0104] 기판 = 4mm 쌹-고뱅 Planilux 유리
- [0105] 제1 통과:
- [0106] 버블러(bubbler) 내에 TEOS가 있고, 버블러의 온도는 80°C이며, 버블러의 질소 흐름 속도는 175 Nℓ /분이다.
- [0107] MBTC1 = 5 kg/시간
- [0108] O₂ = 15 체적%
- [0109] TFA = 1.5 kg/시간
- [0110] H₂O = 2.5 kg/시간
- [0111] 유리 기판의 온도 = 650°C

[0112] 총 N₂ 흐름 속도 = 1600 Nℓ /분

[0113] 통과 속도 = 10m/분

[0114] 제2 통과:

[0115] MBTC1 = 35 kg/시간

[0116] O₂ = 20 체적%

[0117] TFA = 9 kg/시간

[0118] H₂O = 9 kg/시간

[0119] 유리 기판의 온도 = 650°C

[0120] 총 N₂ 흐름 속도 = 1600 Nℓ /분

[0121] 통과 속도 = 10m/분

[0122] 78%의 광투과, 10Ω의 표면 저항과 4%의 퍼지니스를 구비하는 층이 얹어졌다.

[0123] 이러한 하부층을 구비하면, 하부층을 구비하지 않은 동일한 층보다 4배 더 큰 곡률을 성취할 수 있다.

	현재의 해결책: 유리/SnO ₂ :F	발명의 해결책: 유리/SiOSnLF/SnO ₂ :F
종래 기술의 현재의 해결책의 최소값에서 표준화된 곡률반경	1	1/4

[0125] 실시예4: 대기압 하에서 열 CVD 반응기 내에서 동적으로 제조된 Ti-O-Sn 증착

[0126] 기판 = 4mm 쌤-고뱅 Planilux 유리

[0127] 단일 통과에서:

[0128] 주요 주입 슬릿(slit)에 대한 상류 슬릿에서: 버블러 내에 TiPT가 있고, 버블러의 온도는 50°C이며, 버블러 내의 질소 흐름 속도는 125 Nℓ /분이고 희석 질소 흐름 속도는 375 Nℓ /분이다.

[0129] 주요 주입 슬릿에서:

[0130] MBTC1 = 15 kg/시간

[0131] O₂ = 20 체적%

[0132] TFA = 7.5 kg/시간

[0133] H₂O = 3.7 kg/시간

[0134] 유리 기판의 온도 = 650°C

[0135] 총 N₂ 흐름 속도 = 1000 Nℓ /분

[0136] 통과 속도 = 4m/분

[0137] 전구체의 도착 순서대로 혼합된 유리/TiO₂/변화도를 구비한 플루오르로 도핑된 Ti-O-Sn/플루오르로 도핑된 SnO₂의 다중층을 포함하였다.

[0138] 10Ω의 표면 저항, 80%의 광투과와 1.5%의 퍼지니스를 갖는 층이 얹어졌다.

[0139] 이러한 하부층을 구비하면, 하부층을 구비하지 않는 동일한 층보다 약 2배 덜한 곡률의 반경을 성취하며, 박리가 관찰되지 않는다.

[0140]	현재의 해결책: 유리/SnO ₂ :F	본 발명의 해결책: 유리/TiOSnLF/SnO ₂ :F
종래 기술의 현재의 해결책의 최소값에서 표준화된 곡률반경	1	1/2

[0141] 실시예 5: 대기압 하의 플라즈마 반응기 내에서 동적으로 제조된 Si-O-Sn의 증착

[0142] N₂ 흐름 속도 = 200 ℓ /분

[0143] TEOS: 45 sccm

[0144] SnCl₄: 5 sccm

[0145] H₂(N₂ 내에서 5%로 희석): 2000 sccm

[0146] 플라즈마의 전력: 임펄스된(impulsed) 유형의 전원으로 2W/cm²이다. 방전 체계가 동일하다.

[0147] 유리의 온도: 150°C

[0148] 증착된 층은, SiOSn 유형의 비결정질이며 주석 농도가 표면에서 최대이도록 하는 변화도를 갖는다. 이러한 층의 증착율은 200nm/분이다. 1 내지 5의 규모에서, 광기전성 실험에서의 강도는 4이다(상기 층은 24시간 이후 또는 24시간이 되기 바로 전에 박리에 의해 종결되는 실험을 견딘다). 광기전성 실험은 기판의 어느 한 면에 200V의 전기장과 200°C의 온도로 10분 동안 처리하는 것을 의미하는 것으로 이해된다. 처리 후의 24시간 안에 상기 층이 박리되거나 되지 않는 것이 관찰되었다.

산업상 이용 가능성

[0149] 본 발명은 전술된 바와 같이 유리 기판 상에서 매우 유용한 특히 산화물을 기재로 하는 투명 전도층에 관하여 이용될 수 있다.