



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2009131040/03, 14.01.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
14.01.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
15.01.2007 FR 0752664  
21.03.2007 FR 0753943

(43) Дата публикации заявки: 27.02.2011 Бюл. № 6

(45) Опубликовано: 27.09.2012 Бюл. № 27

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: FR 27366632 A1, 17.01.1997. US 6403147 B1,  
11.01.2002. FR 2781789 A1, 04.02.2000. FR  
2843483 A1, 13.02.2004. RU 2179537 C2,  
10.06.1996.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 17.08.2009(86) Заявка РСТ:  
FR 2008/050063 (14.01.2008)(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2008/099115 (21.08.2008)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,  
ООО "Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры", пат.пов. Ю.Д.Кузнецову,  
рег.№ 595

(72) Автор(ы):

**НГЪЕМ Бернар (FR),  
ВЬАСНОФФ Эмили (FR),  
КУН Бертран (FR),  
ЛЕ БЕЛЛАК Давид (FR),  
ДЮРАНДО Анн (FR),  
ЭББОТТ Фабрис (FR),  
РОЙЕР Эдди (FR),  
ЗАГДУН Жорж (FR),  
ДЮБУА Оливье (FR)**

(73) Патентообладатель(и):

**СЭН-ГОБЭН ГЛАСС ФРАНС (FR)****(54) ФОТОГАЛЬВАНИЧЕСКАЯ ЯЧЕЙКА И СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ  
ФОТОГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к фотогальванической ячейке. Фотогальваническая ячейка содержит прозрачную стеклянную подложку, связанную с прозрачным электропроводящим слоем, способным образовывать электрод фотогальванической ячейки и состоящим из легированного оксида, и расположенный между стеклянной подложкой и прозрачным

электропроводящим слоем смешанный слой. Этот слой состоит по меньшей мере из одного первого нитрида, или оксинитрида, или оксида, или оксикарида, имеющего хорошие свойства адгезии к стеклу, и по меньшей мере из одного второго нитрида, или оксинитрида, или оксида, или оксикарида, способного образовывать, при необходимости в легированном виде, прозрачный электропроводящий слой. Способ

изготовления фотогальванической ячейки осуществляют в присутствии по меньшей мере одного соединения фтора. Технический

результат изобретения - снижение расслаивания проводящих оксидных слоев и повышение их адгезии. 2 н. и 28 з.п. ф-лы, 5 пр.

R U 2 4 6 2 4 2 4 4 2 4 4 2 4 C 2

R U 2 4 6 2 4 2 4 4 2 4 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2009131040/03, 14.01.2008**(24) Effective date for property rights:  
**14.01.2008**

Priority:

(30) Convention priority:  
**15.01.2007 FR 0752664**  
**21.03.2007 FR 0753943**(43) Application published: **27.02.2011 Bull. 6**(45) Date of publication: **27.09.2012 Bull. 27**(85) Commencement of national phase: **17.08.2009**(86) PCT application:  
**FR 2008/050063 (14.01.2008)**(87) PCT publication:  
**WO 2008/099115 (21.08.2008)**

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B.Spaskaja, 25, str.3, OOO**  
**"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",**  
**pat.pov. Ju.D.Kuznetsovu, reg.№ 595**

(72) Inventor(s):

**NG'EM Bernar (FR),**  
**V'JaSNOFF Ehmili (FR),**  
**KUN Bertran (FR),**  
**LE BELLAK David (FR),**  
**DJuRANDO Ann (FR),**  
**EhBBOTT Fabris (FR),**  
**ROJER Ehddi (FR),**  
**ZAGDUN Zhorzh (FR),**  
**DJuBUA Oliv'e (FR)**

(73) Proprietor(s):

**SEhN-GOBEhN GLASS FRANS (FR)****(54) PHOTOGALVANIC CELL AND METHOD OF MAKING PHOTOGALVANIC CELL**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a photogalvanic cell. The photogalvanic cell has a transparent glass substrate connected to a transparent electroconductive layer capable of forming an electrode for the photogalvanic cell and consisting of a doped oxide, and a mixed layer lying between the glass substrate and the transparent electroconductive layer. That layer consists of at least one of a first nitrite or oxynitride or oxide

or oxycarbide, having good adhesion to glass, and at least one of a second nitride or oxynitride or oxide or oxycarbide, capable of forming, if necessary in doped form, a transparent electroconductive layer. The method of making a photogalvanic cell is realised in the presence of at least one fluorine compound.

EFFECT: reduced separation of conducting oxide layers and high adhesion thereof.

30 cl, 5 ex

RU 2 4 6 2 4 2 4 C 2

RU 2 4 6 2 4 2 4 C 2

Настоящее изобретение относится к прозрачным проводящим слоям, основой которых предпочтительно являются оксиды и которые представляют большой интерес для применения на стеклянной подложке.

5 Примерами таких слоев являются слои ИТО (indium tin oxide (оксид индия-олова)) из оксида индия, легированного оловом, слои  $\text{SnO}_2:\text{F}$  из оксида олова, легированного фтором. Такие слои образуют электроды в некоторых вариантах применения, таких как плоские лампы, электролюминесцентные стекла, электрохромные стекла, жидкокристаллические экраны отображения информации, плазменные экраны, 10 фотогальванические стекла, греющие стекла. В других вариантах применения, например в низкоэмиссионных стеклах, такие прозрачные проводящие слои не могут быть активированы приложением электрического напряжения.

На предшествующем уровне техники такие прозрачные проводящие слои в общем случае соединены со вспомогательным слоем для улучшения оптических 15 характеристик слоя или пакета прозрачных проводящих слоев на стеклянной подложке. Неисчерпывающим образом, можно, в частности, упомянуть патент EP 611733 компании PPG, в котором предложен смешанный слой с градиентом оксида кремния и оксида олова для избежания эффектов иризации, индуцируемых 20 прозрачным проводящим слоем оксида олова, легированного фтором. В патенте FR 2419335, заявленном Gordon Roy, также предложен вариант такого вспомогательного слоя для улучшения цветовых характеристик прозрачного проводящего слоя оксида олова, легированного фтором. Однако предшественники, упомянутые в данном патенте, неприемлемы для использования в промышленном масштабе.

25 Компания SAINT-GOBAIN также обладает ноу-хау в данной области: так, например, в патенте FR 2736632 предложен смешанный вспомогательный слой с обратным градиентом оксида кремния и оксида олова в качестве вспомогательного слоя, подавляющего цвет прозрачного проводящего слоя оксида олова, легированного 30 фтором.

При этом была установлена тенденция прозрачных проводящих оксидных слоев, нанесенных на стекло, расслаиваться в фотогальванических ячейках или во всех упомянутых ранее вариантах активного применения. Качественное испытание на 35 данный феномен состоит в том, что стекло и его электрод подвергают в течение, например, 10 мин совместному действию электрического поля, например, напряжением порядка 200 В, прилагаемым с одной и другой стороны стекла, и температуры, равной приблизительно 200°C. Действие электрического поля при таких температурах индуцирует во время проведения испытания суммарный наведенный 40 электрический заряд в интервале от 1 до 8 мКл/см<sup>2</sup> соответственно значениям удельного электрического сопротивления стекла при температуре испытания. Такое расслаивание также наблюдается для упомянутых вспомогательных слоев предшествующего уровня техники. Такое расслаивание наблюдается также в случае изогнутого стекла. Такое расслаивание не обнаруживается неспециалистом, если через 45 стекла, покрытые таким образом, не проходит электрический ток. Однако, в случае применения, в котором через стекло, покрытое таким образом, проходит электрический ток, как, например, в случае греющего стекла, наличие такого расслаивания подавляет полезную функцию.

50 Для решения проблемы расслаивания прозрачных проводящих оксидных слоев, нанесенных на стеклянную подложку, авторами изобретения разработан вспомогательный слой, связывающий стеклянную подложку с прозрачным проводящим оксидным слоем и значительно улучшающий адгезию последнего, в

частности, в условиях совместного действия электрического поля и относительно высоких температур, превышающих 100 и возможно 150°C, или, в частности, когда стекло является фасонным (изогнуто и/или закалено).

5 Таким образом, объектом настоящего изобретения является прозрачная стеклянная подложка, связанная с прозрачным электропроводящим слоем, способным образовывать электрод фотогальванической ячейки и состоящим из легированного оксида, и отличающаяся наличием расположенного между стеклянной подложкой и прозрачным электропроводящим слоем смешанного слоя, состоящего по меньшей мере из одного первого нитрида, или оксинитрида, или оксида, или оксикарбида, имеющего хорошие свойства адгезии к стеклу, и по меньшей мере из одного второго нитрида, или оксинитрида, или оксида, или оксикарбида, способного образовывать, при необходимости в легированном виде, прозрачный электропроводящий слой.

15 Так, например, изобретение позволяет получать слоистые пакеты, которые являются приемлемыми для фотогальванических ячеек и механическая прочность которых на стеклянной подложке не ухудшается при наличии электрического поля и повышенной температуры. Такое заметное улучшение может быть достигнуто в отношении стекла с большой площадью (PLF-pleine largeur float (широкоформатное флоат-стекло)), поскольку способы нанесения слоев, совместимые с такими размерами, могут применяться в отношении соответствующих слоев.

Такая удовлетворительная механическая прочность была отмечена также после обработки закалкой и изгибанием, включая также радиусы кривизны меньше 200 мм. Таким образом, прозрачный электропроводящий слой подложки по настоящему изобретению является приемлемым не только для формирования электрода фотогальванической ячейки, но также в качестве покрытия, имеющего превосходную адгезию к закаленному и/или изогнутому стеклу. В качестве примера можно упомянуть низкоэмиссионное покрытие, нанесенное предпочтительно на сторону стекла, обращенную внутрь здания, для того, чтобы отражать и сохранять тепло окружающей среды.

В дополнение к этому, смешанный вспомогательный слой при необходимости не представляет собой барьер для миграции щелочных металлов стекла к прозрачному проводящему слою. Предпочтительно он имеет низкую плотность, чтобы допускать переход щелочных металлов стекла и соответственно проводящего слоя.

В дополнение к этому, прозрачная подложка по настоящему изобретению имеет улучшенные оптические характеристики по сравнению с характеристиками прозрачных электропроводящих слоев на стеклянной подложке, такие как пониженная иризация и более однородный цвет при светоотражении.

В двух предпочтительных вариантах осуществления подложки по настоящему изобретению:

- смешанный слой имеет градиент состава в смысле уменьшающегося содержания по меньшей мере одного первого нитрида, или оксинитрида, или оксида, или оксикарбида при увеличении расстояния от стеклянной подложки;
- смешанный слой имеет градиент состава в смысле возрастающего содержания по меньшей мере одного первого нитрида, или оксинитрида, или оксида, или оксикарбида при увеличении расстояния от стеклянной подложки.

50 Подложка по настоящему изобретению предпочтительно отличается тем, что ее механическая прочность не ухудшается в течение 24 ч после действия по меньшей мере в течение 10 мин и предпочтительно в течение 20 мин электрического поля напряжением по меньшей мере 100 В и предпочтительно 200 В, прилагаемым с одной

и другой стороны подложки, и температуры по меньшей мере 200°C, индуцирующих наведение электрического заряда величиной по меньшей мере 2 мКл/см<sup>2</sup> и предпочтительно 8 мКл/см<sup>2</sup> соответственно значениям удельного электрического сопротивления стеклянной подложки при температуре испытания. Под механической прочностью понимают свойство слоистого пакета или части слоистого пакета не расслаиваться.

Согласно другим характеристикам подложки по настоящему изобретению:

- слоистый пакет смешанного слоя с прозрачным электропроводящим слоем имеет размытость не более 30%;

- смешанный слой на границе раздела с прозрачным электропроводящим слоем имеет поверхность, образованную случайно ориентированными стержнеобразными элементами длиной от 10 до 50 нм, диаметром от 5 до 20 нм, создающими шероховатость RMS от 10 до 50 нм и вызывающими увеличение размытости всего слоистого пакета от 5 до 10% по сравнению с таким же пакетом смешанного слоя с прозрачным электропроводящим слоем, в котором первый названный слой имеет гладкую поверхность - при фотогальваническом применении высокая размытость является требуемым свойством;

- светопропускание (передача в видимой части спектра, скорректированная по кривой чувствительности глаза человека - стандарт ISO 9050) по меньшей мере равно 75% и предпочтительно равно 80%;

- поверхностное сопротивление  $R_{\square}$ , определенное как электрическое сопротивление, измеренное на зажимах двух линейных параллельных электродов, имеющих одинаковую длину L и отдаленных друг от друга на такую же длину L, причем два таких электрода по всей своей длине находятся в электрическом контакте со стороной электропроводящей подложки, находится в интервале от 5 до 1000 Ом;

- поглощение в видимой и близкой инфракрасной частях спектра составляет не более 10%.

Согласно другим характеристикам настоящего изобретения и предпочтительно в случае, когда видимость через стекло является главным свойством:

- слоистый пакет смешанного слоя с прозрачным электропроводящим слоем имеет размытость меньше 5% и предпочтительно меньше 1%;

- светопропускание составляет по меньшей мере 80%;

- поверхностное сопротивление  $R_{\square}$  находится в интервале от 10 до 1000 Ом;

- цвет при светоотражении является нейтральным и в любом случае однородным.

Предпочтительно:

- по меньшей мере один первый нитрид, или оксинитрид, или оксид, или оксикарбид выбирают из нитридов, или оксинитридов, или оксидов, или оксикарбидов Si, Al и Ti, предпочтительно из SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

- по меньшей мере один второй нитрид, или оксинитрид, или оксид, или оксикарбид выбирают из нитридов, или оксинитридов, или оксидов, или оксикарбидов Sn, Zn и In, предпочтительно SnO<sub>2</sub>, ZnO и InO;

- прозрачный электропроводящий слой состоит из легированного оксида Sn, Zn или In, такого как SnO<sub>2</sub>:F, SnO<sub>2</sub>:Sb, ZnO:Al, ZnO:Ga, InO:Sn или ZnO:In.

В отношении способа получения смешанного слоя, предпочтительного в рамках настоящего изобретения и далее описанного более подробно, упомянутый смешанный слой:

- является электропроводящим, а не изолирующим, и, в частности, имеет поверхностное сопротивление не более 100000 Ом и предпочтительно 10000 Ом;

- имеет молярное соотношение F/Sn, по меньшей мере равное 0,01 и предпочтительно равное 0,05.

Соответственно вариантам осуществления, обеспечивающим оптимальную комбинацию требуемой механической прочности и оптических характеристик подложки:

- толщина смешанного слоя находится в интервале от 20 до 500 нм и предпочтительно в интервале от 50 до 300 нм;

- сторона смешанного слоя, расположенная в позиции, обращенной к стеклянной подложке, предпочтительно образована слоем толщиной от 2 до 20 нм, состоящим по меньшей мере из одного первого нитрида, или оксинитрида, или оксида, или оксикарбида, что благоприятствует адгезии смешанного слоя к стеклу;

- сторона смешанного слоя, расположенная в позиции, обращенной от стеклянной подложки, предпочтительно образована слоем толщиной от 2 до 20 нм, состоящим по меньшей мере из одного второго нитрида, или оксинитрида, или оксида, или оксикарбида, что благоприятствует адгезии смешанного слоя к его покрытию аналогичного состава, такому как прозрачный электропроводящий слой.

Согласно первому варианту прозрачный электропроводящий слой, состоящий из легированного оксида, связан со смешанным слоем через промежуточный слой, состоящий из такого же, но нелегированного оксида, причем суммарная толщина обоих слоев нелегированного оксида и легированного оксида находится в интервале от 700 до 2000 нм, а соотношение толщин обоих слоев находится в интервале от 1:4 до 4:1. Слой легированного оксида может быть покрыт слоем микрокристаллического аморфного кремния, нанесенного способом CVD, усиленным плазмой (PECVD), с целью использования в фотогальванической ячейке. При этом оба слоя нелегированного оксида и легированного оксида предпочтительно имеют шероховатость RMS 20-40 нм. Кремний практически поглощает относительно мало света. Шероховатость нижележащих слоев делает их рассеивающими и, таким образом, удлиняет пробег света в активном слое кремния, обеспечивая достаточное число пар "электрон-дырка" в его недрах и эффективное улавливание света.

Согласно второму варианту прозрачный электропроводящий слой, имеющий толщину в интервале от 300 до 600 нм и состоящий из легированного оксида, формируют непосредственно на смешанном слое. Слой легированного оксида может быть покрыт слоем "кадмий-теллур" с целью использования в фотогальванической ячейке.

В предпочтительном варианте осуществления подложки по настоящему изобретению прозрачный электропроводящий слой, состоящий из легированного оксида, покрыт слоем, защищающим при нанесении структурных покрытий фотогальванической ячейки, в частности при нанесении способом PECVD слоя, такого, как кремний, или слоем, увеличивающим квантовую эффективность фотогальванической ячейки, таким как оксид цинка или оксид титана.

Соответственно другому предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения одна из сторон подложки - в частности, сторона стекла, противоположная стороне, несущей смешанный слой - покрыта слоистым пакетом, придающим функцию типа противоотражающей способности или гидрофобности, или фотокаталитического действия.

С другой стороны смешанный слой может содержать гранулы, состоящие по меньшей мере из одного первого нитрида, или оксинитрида, или оксида, или оксикарбида, в смеси с гранулами, состоящими по меньшей мере из одного второго

нитрида, или оксинитрида, или оксида, или оксикарбида. Примером такого слоя является смешанный слой, содержащий гранулы  $\text{SiO}_2$  в смеси с гранулами  $\text{SnO}_2$ .

В данном случае, постоянный градиент состава означает равномерное уменьшение содержания гранул  $\text{SiO}_2$  по сравнению с содержанием, например, гранул  $\text{SnO}_2$  по всей

толщине смешанного слоя при увеличении расстояния от стеклянной подложки. Однако такое равномерное уменьшение не исключает ступенчатого или шагового уменьшения или наличия двух различных и прилегающих одна к другой зон (наподобие элементов мозаики) с преимущественным содержанием только по меньшей мере одного первого или одного второго нитрида, или оксинитрида, или оксида, или оксикарбида.

Смешанный слой может содержать также дополнительно или альтернативно смешанные гранулы, состоящие по меньшей мере из одного первого нитрида, или оксинитрида, или оксида, или оксикарбида и по меньшей мере из одного второго нитрида, или оксинитрида, или оксида, или оксикарбида. Примером такого слоя является смешанный слой, содержащий Si, Sn, Al и O.

Соответственно двум предыдущим вариантам размеры гранул, определенные наблюдением под просвечивающим электронным микроскопом, находятся в интервале от 10 до 80 нм и предпочтительно в интервале от 20 до 50 нм.

Объектом настоящего изобретения является также способ изготовления подложки, смешанный слой которой получают нанесением химическим путем в паровой фазе слоя, образующегося при приведении в контакт с подложкой предшественников по меньшей мере одного первого и одного второго нитрида, или оксинитрида, или оксида, или оксикарбида в присутствии по меньшей мере одного соединения фтора, такого как перфторметан ( $\text{CF}_4$ ), перфторпропан ( $\text{C}_3\text{F}_8$ ), перфторэтан ( $\text{C}_2\text{F}_6$ ), фтороводород (HF), дифторхлорметан ( $\text{CHClF}_2$ ), дифторхлорэтан ( $\text{CH}_3\text{CClF}_2$ ), трифторметан ( $\text{CHF}_3$ ), дихлордифторметан ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ), трифторхлорметан ( $\text{CF}_3\text{Cl}$ ), трифторбромметан ( $\text{CF}_3\text{Br}$ ), трифторуксусная кислота (ТФУ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) и трифторид азота ( $\text{NF}_3$ ). Соединения фтора ускоряют нанесение по меньшей мере одного первого нитрида, или оксинитрида, или оксида, или оксикарбида - предпочтительно  $\text{SiO}_2$  - по сравнению по меньшей мере с одним вторым аналогичным соединением - например,  $\text{SnO}_2$ .

Можно упомянуть:

- в качестве предшественника  $\text{SiO}_2$ : тетраэтоксисилан (TEOS), гексаметилдисилоксан (HMDSO), силан ( $\text{SiH}_4$ );

- в качестве предшественника  $\text{SnO}_2$ : монобутилоловотрихлорид (MBTCl), дибутилоловодиоацетат (DBTA), тетрахлорид олова ( $\text{SnCl}_4$ ).

По первому пути смешанный слой получают химическим осаждением из паровой фазы (CVD означает Chemical Vapour Deposition (химическое осаждение из паровой фазы)), усиленным плазмой (PE CVD означает Plasma Enhanced CVD (химическое осаждение из паровой фазы, усиленное плазмой), предпочтительно плазмой при атмосферном давлении (AP PECVD означает Atmospheric Pressure PECVD (химическое осаждение из паровой фазы, усиленное плазмой, при атмосферном давлении))); при этом температура подложки предпочтительно составляет не более  $300^\circ\text{C}$ .

По второму пути смешанный слой получают при температуре подложки, по меньшей мере равной  $500^\circ\text{C}$ , предпочтительно по меньшей мере равной  $600^\circ\text{C}$  и более предпочтительно по меньшей мере равной  $650^\circ\text{C}$ .

В другом предпочтительном варианте осуществления данного способа смешанный слой получают в присутствии вспомогательных агентов, управляющих

относительными скоростями нанесения по меньшей мере одного первого и одного второго нитрида, или оксинитрида, или оксида, или оксикарбида. Так, например, при применении смеси предшественников  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SnO}_2$  в термическом способе CVD может быть осуществлено нанесение только  $\text{SiO}_2$  в отсутствие  $\text{O}_2$  или только  $\text{SnO}_2$  при достаточном количестве  $\text{O}_2$ , причем также могут быть получены любые промежуточные комбинации.

Другие соединения, в частности соединения фтора, фосфора, бора, также могут быть использованы для увеличения скорости нанесения  $\text{SiO}_2$  по сравнению со скоростью нанесения  $\text{SnO}_2$  в ходе формирования смешанного слоя. При этом недостаточно, чтобы такие соединения были кислотами Льюиса. В данном изобретении фтор используется предпочтительно не только для увеличения скорости нанесения  $\text{SiO}_2$  по сравнению со скоростью нанесения  $\text{SnO}_2$  в ходе формирования смешанного слоя, но также и для легирования вспомогательного слоя и превращения его в проводящий слой. Электрическая проводимость вспомогательного слоя участвует в улучшении механической прочности слоистого пакета, в частности, при действии электрического поля.

С другой стороны, объектами изобретения являются:

- фотогальваническая ячейка, содержащая описанную ранее подложку;
- закаленное и/или изогнутое стекло с радиусом кривизны не более 2000 мм, предпочтительно не более 500 мм и более предпочтительно не более 300 мм, содержащее подложку по настоящему изобретению; при этом механическая прочность слоев, нанесенных на такое стекло, является превосходной;
- фасонное греющее стекло, содержащее описанную ранее подложку;
- плазменный экран (PDP означает Plasma Display Panel (плазменная индикаторная панель)), содержащий подложку по настоящему изобретению;
- электрод плоской лампы, содержащий такую подложку.

Настоящее изобретение поясняется приведенными далее примерами.

**Пример 1.** Нанесение слоя  $\text{SiOSn}$ , легированного фтором, в статических условиях в реакторе для термического CVD

Подложка: стекло толщиной 4 мм, размером  $10 \times 20 \text{ см}^2$

$\text{MVTCl} = 0,4\% \text{ об.}$

$\text{TEOS} = 1,6\% \text{ об.}$

$\text{O}_2 = 10\% \text{ об.}$

$\text{TФУ} = 0,5\% \text{ об.}$

Температура стеклянной подложки (стекло "Planilux" толщиной 2 мм) =  $650^\circ\text{C}$

Общая подача  $\text{N}_2 = 1,5 \text{ л/мин}$

Получают следующий слоистый пакет:

стекло/ $\text{SiO}_2$  (10 нм)/ $\text{SiOSn}$ , смешанный слой с градиентом от  $\text{SiO}_2$  к  $\text{SnO}_2/\text{SnO}_2$  (10 нм)/ $\text{SiO}_2$  (10 нм)

	$\text{TФУ} = 0,5\% \text{ об.}$ в приведенных ранее условиях	$\text{CH}_3\text{COOH} = 0,5\% \text{ об.}$ в приведенных ранее условиях
Получение смешанного слоя $\text{SiOSn}$	ДА	НЕТ

**Пример 2.** Нанесение слоя "SiOSn, легированный фтором/ $\text{SnO}_2$  нелегированный/ $\text{SnO}_2$ , легированный фтором", осуществляемое в динамических условиях в реакторе для термического CVD при атмосферном давлении

Подложка: стекло "extra-clair" толщиной 4 мм, размером  $100 \times 60 \text{ см}^2$

При первом проходе:

МВТСl=0,3 моль/мин

TEOS=0,36 моль/мин

O<sub>2</sub>=13% об.

ТФУ=0,19 моль/мин

H<sub>2</sub>O=2,3 моль/мин

Температура стеклянной подложки (стекло "Diamant" толщиной 4 мм)=650°C

Общая подача N<sub>2</sub>=1625 нл/мин (нл=нормальный литр=литр при 1 атм и 25°C)

Скорость протягивания стекла=10 м/мин

При втором проходе:

МВТСl=0,95 моль/мин

O<sub>2</sub>=20% об.

H<sub>2</sub>O=3,7 моль/мин

Температура стеклянной подложки=650°C

Общая подача N<sub>2</sub>=1600 нл/мин

Скорость протягивания=10 м/мин

При третьем проходе:

МВТСl=0,47 моль/мин

O<sub>2</sub>=20% об.

ТФУ=1,85 моль/мин

H<sub>2</sub>O=0,88 моль/мин

Температура стеклянной подложки=650°C

Общая подача N<sub>2</sub>=1600 нл/мин

Скорость протягивания=10 м/мин

Получают следующий слоистый пакет:

стекло/SiO<sub>2</sub>/SiOSn, смешанный слой, легированный фтором, с

градиентом/SnO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>, легированный фтором, соответственно данным анализа

профилей SIMS структурных элементов слоистого пакета.

Анализ с использованием ТЕМ/EDX (Transmission Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray (просвечивающая электронная микроскопия/рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия)) показывает, что слой SiOSn, легированный фтором, имеет при увеличении расстояния от стеклянной подложки возрастающее содержание Si по сравнению с содержанием Sn.

Во время испытания механической прочности, при котором образец размером 5×5 см подвергали в течение 10 мин действию электрического поля напряжением 200 В, прилагаемым с одной и другой стороны подложки, и температуры 200°C, слой не ухудшается в течение 24 ч после воздействия в отличие от такого же слоя, для которого не был осуществлен первый проход нанесения. Такое действие индуцирует наведение электрического заряда 4 мКл/см<sup>2</sup> соответственно значению удельного сопротивления стекла при 200°C порядка 7·10<sup>5</sup> Ом·м.

Такое решение сравнивают с менее эффективным решением, при котором смешанный слой выполняют таким же способом, но без добавки легирующего фтора.

	Существующее решение Стекло/SiOC/SnO <sub>2</sub> :F	Решение по настоящему изобретению -1 Стекло/SiOSn/SnO <sub>2</sub> :F	Решение по настоящему изобретению -2 Стекло/SiOSn: F/SnO <sub>2</sub> :F
Расслаивание, наблюдаемое через 24 ч после описанного ранее воздействия	НАБЛЮДАЕТСЯ	НЕ НАБЛЮДАЕТСЯ, но слой расслаивается в последующие после воздействия дни	НЕ НАБЛЮДАЕТСЯ, слой расслаивается в более поздний срок, чем в решении предшествующего уровня техники

**Пример 3.** Нанесение слоя Si-O-Sn в динамических условиях в реакторе для термического CVD при атмосферном давлении

Подложка: стекло "Planilux Saint-Gobain" толщиной 4 мм

При первом проходе:

распыление TEOS, температура распыления: 80°C, подача распыляющего азота: 175 нл/мин

МВТСI=5 кг/ч

O<sub>2</sub>=15% об.

ТФУ=1,5 кг/ч

H<sub>2</sub>O=2,5 кг/ч

Температура стеклянной подложки=650°C

Общая подача N<sub>2</sub>=1500 нл/мин

Скорость протягивания=10 м/мин

При втором проходе:

МВТСI=35 кг/ч

O<sub>2</sub>=20% об.

ТФУ=9 кг/ч

H<sub>2</sub>O=9 кг/ч

Температура стеклянной подложки=650°C

Общая подача N<sub>2</sub>=1600 нл/мин

Скорость протягивания=10 м/мин

Получают слой, имеющий светопропускание 78%, поверхностное сопротивление 10 Ом и размытость 4%.

С такими вспомогательными слоями можно было получать кривизну, приблизительно в 4 раза превышающую кривизну такого же слоя без вспомогательного слоя.

	Существующее решение: стекло/SnO <sub>2</sub> :F	Решение по настоящему изобретению: стекло/SiOSn:F/SnO <sub>2</sub> :F
Радиус кривизны, нормализованный до минимального значения по существующему решению предшествующего уровня техники	1	1/4

**Пример 4.** Нанесение слоя Ti-O-Sn в динамических условиях в реакторе для термического CVD при атмосферном давлении

Подложка: стекло "Planilux Saint-Gobain" толщиной 4 мм

При единственном проходе:

В щелевой форсунке до основной инжекции: распыление TiPT, температура распыления: 50°C, подача распыляющего азота: 125 нл/мин, подача разбавляющего азота: 375 нл/мин.

В щелевой форсунке основной инжекции:

МВТСI=35 кг/ч

O<sub>2</sub>=20% об.

ТФУ=7,5 кг/ч

H<sub>2</sub>O=3,7 кг/ч

Температура стеклянной подложки=650°C

Общая подача N<sub>2</sub>=1000 нл/мин

Скорость протягивания=4 м/мин

Порядок подачи предшественников обуславливает получение слоистого пакета "стекло/TiO<sub>2</sub>/Ti-O-Sn, смешанный слой, легированный фтором, с градиентом/SnO<sub>2</sub>,

легированный фтором".

Полученный слой имеет поверхностное сопротивление 10 Ом, светопропускание 80%, размытость 1,5%.

С такими вспомогательными слоями можно было получать без возникновения наблюдаемого расслаивания радиусы кривизны приблизительно в 2 раза меньше радиусов кривизны такого же слоя без вспомогательного слоя.

	Существующее решение: стекло/SnO <sub>2</sub> :F	Решение по настоящему изобретению: стекло/TiOSn:F/SnO <sub>2</sub> :F
10 Радиус кривизны, нормализованный до минимального значения по существующему решению	1	1/2

**Пример 5.** Нанесение слоя Si-O-Sn, осуществляемое в динамических условиях в плазменном реакторе при атмосферном давлении

15 Подача N<sub>2</sub>: 200 л/мин

TEOS: 45 стандартных см<sup>3</sup>/мин

SnCl<sub>4</sub>: 5 стандартных см<sup>3</sup>/мин

N<sub>2</sub> (разбавленный N<sub>2</sub> до 5%): 2000 стандартных см<sup>3</sup>/мин

20 Мощность потока плазмы: 2 Вт/см<sup>2</sup> с питанием импульсного типа. Режим разряда: однородный.

Температура стекла: 150°C.

Нанесенный слой представляет собой аморфный слой типа SiOSn с градиентом, при котором концентрация олова имеет наибольшее значение на поверхности. Скорость нанесения такого слоя равна 200 нм/мин. По шкале от 1 до 5 стойкость в фотогальваническом испытании равна 4 (слой сохраняется во время испытания, но либо начинает расслаиваться через 24 ч, либо в очень слабой степени расслаивается до истечения 24 ч. Под фотогальваническим испытанием понимают воздействие в течение 10 мин электрическим полем напряжением 200 В, прикладываемым с одной и другой стороны подложки, и температурой 200°C с последующим наблюдением за поведением слоя в отношении расслаивания в течение 24 ч после воздействия.

#### Формула изобретения

35 1. Фотогальваническая ячейка, содержащая прозрачную стеклянную подложку, связанную с прозрачным электропроводящим слоем, способным образовывать электрод фотогальванической ячейки и состоящим из легированного оксида, и отличающаяся наличием расположенного между стеклянной подложкой и

40 прозрачным электропроводящим слоем смешанного слоя, состоящего по меньшей мере из одного первого нитрида, или оксинитрида, или оксида, или оксикарбида, имеющего хорошие свойства адгезии к стеклу, и по меньшей мере из одного второго нитрида, или оксинитрида, или оксида, или оксикарбида, способного образовывать,

45 при необходимости в легированном виде, прозрачный электропроводящий слой.

2. Фотогальваническая ячейка по п.1, отличающаяся тем, что смешанный слой имеет градиент состава с уменьшением содержания по меньшей мере одного первого нитрида, или оксинитрида, или оксида, или оксикарбида с увеличением расстояния от стеклянной подложки.

50 3. Фотогальваническая ячейка по п.1, отличающаяся тем, что смешанный слой имеет градиент состава с возрастанием содержания по меньшей мере одного первого нитрида, или оксинитрида, или оксида, или оксикарбида с увеличением расстояния от стеклянной подложки.

4. Фотогальваническая ячейка по п.1, механическая прочность которой не ухудшается в течение 24 ч после действия по меньшей мере в течение 10 мин и предпочтительно в течение 20 мин электрического поля напряжением по меньшей мере 100 В и предпочтительно 200 В, прикладываемым с одной и другой стороны подложки, и температуры по меньшей мере 200°C, индуцирующих наведение электрического заряда величиной по меньшей мере 2 мКл/см<sup>2</sup> и предпочтительно 8 мКл/см<sup>2</sup> соответственно значениям удельного электрического сопротивления стеклянной подложки при температуре испытания.

5. Фотогальваническая ячейка по п.1, отличающаяся тем, что слоистый пакет смешанного слоя с прозрачным электропроводящим слоем имеет размытость не более 30%.

6. Фотогальваническая ячейка по п.1, отличающаяся тем, что смешанный слой на границе раздела с прозрачным электропроводящим слоем имеет поверхность, образованную случайно ориентированными стержнеобразными элементами длиной от 10 до 50 нм, диаметром от 5 до 20 нм, создающими шероховатость RMS от 10 до 50 нм и вызывающими увеличение размытости всего слоистого пакета от 5 до 10% по сравнению с таким же слоистым пакетом смешанного слоя с прозрачным электропроводящим слоем, в котором первый названный слой имеет гладкую поверхность.

7. Фотогальваническая ячейка по п.1, отличающаяся тем, что слоистый пакет смешанного слоя с прозрачным электропроводящим слоем имеет светопропускание по меньшей мере 75% и предпочтительно 80%.

8. Фотогальваническая ячейка по п.1, отличающаяся тем, что слоистый пакет смешанного слоя с прозрачным электропроводящим слоем имеет поверхностное сопротивление  $R_{\square}$  в интервале от 5 до 1000 Ом.

9. Фотогальваническая ячейка по п.1, отличающаяся тем, что слоистый пакет смешанного слоя с прозрачным электропроводящим слоем имеет поглощение в видимой и близкой инфракрасной частях спектра не более 10%.

10. Фотогальваническая ячейка по п.1, отличающаяся тем, что по меньшей мере один первый нитрид, или оксинитрид, или оксид, или оксикарбид выбран из нитридов или оксинитридов, или оксидов, или оксикарбидов Si, Al и Ti, предпочтительно из SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

11. Фотогальваническая ячейка по п.1, отличающаяся тем, что по меньшей мере один второй нитрид, или оксинитрид, или оксид, или оксикарбид выбран из нитридов или оксинитридов, или оксидов, или оксикарбидов Sn, Zn и In, предпочтительно из SnO<sub>2</sub>, ZnO и InO.

12. Фотогальваническая ячейка по п.1, отличающаяся тем, что прозрачный электропроводящий слой состоит из легированного оксида Sn, Zn или In, такого как SnO<sub>2</sub>:F, SnO<sub>2</sub>:Sb, ZnO:Al, ZnO:Ga, InO:Sn или ZnO:In.

13. Фотогальваническая ячейка по п.1, отличающаяся тем, что смешанный слой имеет поверхностное сопротивление не более 100000 Ом и предпочтительно не более 10000 Ом.

14. Фотогальваническая ячейка по п.1, отличающаяся тем, что смешанный слой имеет молярное соотношение F/Sn, по меньшей мере, равное 0,01 и предпочтительно, равное 0,05.

15. Фотогальваническая ячейка по п.1, отличающаяся тем, что толщина смешанного слоя находится в интервале от 20 до 500 нм и предпочтительно в интервале от 50 до 300 нм.

16. Фотогальваническая ячейка по п.1, отличающаяся тем, что сторона смешанного слоя, обращенная к стеклянной подложке, предпочтительно образована слоем толщиной от 2 до 20 нм, состоящим по меньшей мере из одного первого нитрида, или оксинитрида, или оксида, или оксикарбида.

17. Фотогальваническая ячейка по п.1, отличающаяся тем, что сторона смешанного слоя, обращенная от стеклянной подложки, предпочтительно образована слоем толщиной от 2 до 20 нм, состоящим по меньшей мере из одного второго нитрида, или оксинитрида, или оксида, или оксикарбида.

18. Фотогальваническая ячейка по п.1, отличающаяся тем, что прозрачный электропроводящий слой, состоящий из легированного оксида, связан со смешанным слоем через промежуточный слой, состоящий из такого же, но нелегированного оксида, причем суммарная толщина обоих слоев нелегированного оксида и легированного оксида находится в интервале от 700 до 2000 нм, а соотношение толщин обоих слоев находится в интервале от 1:4 до 4:1.

19. Фотогальваническая ячейка по п.1, отличающаяся тем, что прозрачный электропроводящий слой, состоящий из легированного оксида и имеющий толщину в интервале от 300 до 600 нм, сформирован непосредственно на смешанном слое.

20. Фотогальваническая ячейка по п.1, отличающаяся тем, что прозрачный электропроводящий слой, состоящий из легированного оксида, покрыт слоем, защищающим при нанесении структурных покрытий фотогальванической ячейки, или слоем, увеличивающим квантовую эффективность фотогальванической ячейки, таким как оксид цинка или оксид титана.

21. Фотогальваническая ячейка по п.1, отличающаяся тем, что одна из сторон подложки покрыта слоистым пакетом, придающим функцию типа противоотражающей способности или гидрофобности, или фотокаталитического действия.

22. Фотогальваническая ячейка по п.1, отличающаяся тем, что смешанный слой содержит гранулы, состоящие по меньшей мере из одного первого нитрида, или оксинитрида, или оксида, или оксикарбида, в смеси с гранулами, состоящими по меньшей мере из одного второго нитрида, или оксинитрида, или оксида, или оксикарбида.

23. Фотогальваническая ячейка по п.1, отличающаяся тем, что смешанный слой содержит смешанные гранулы, состоящие по меньшей мере из одного первого нитрида, или оксинитрида, или оксида, или оксикарбида и по меньшей мере из одного второго нитрида, или оксинитрида, или оксида, или оксикарбида.

24. Фотогальваническая ячейка по п.22 или 23, отличающаяся тем, что размеры гранул, определенные наблюдением под просвечивающим электронным микроскопом, находятся в интервале от 10 до 80 нм и предпочтительно в интервале от 20 до 50 нм.

25. Способ изготовления фотогальванической ячейки по любому из предыдущих пунктов, в которой смешанный слой получают нанесением химическим путем в паровой фазе слоя, образующегося при приведении в контакт с подложкой предшественников по меньшей мере одного первого и одного второго нитрида, или оксинитрида, или оксида, или оксикарбида в присутствии по меньшей мере одного соединения фтора.

26. Способ по п.25, отличающийся тем, что смешанный слой получают химическим осаждением из паровой фазы, усиленным плазмой, предпочтительно плазмой при атмосферном давлении.

27. Способ по п.26, отличающийся тем, что смешанный слой получают при температуре подложки не более 300°C.

28. Способ по п.25, отличающийся тем, что смешанный слой получают при температуре подложки, по меньшей мере равной 500°C, предпочтительно по меньшей мере равной 600°C и более предпочтительно по меньшей мере равной 650°C.

29. Способ по любому из пп.25-28, отличающийся тем, что смешанный слой получают в присутствии вспомогательных агентов, управляющих относительными скоростями нанесения по меньшей мере одного первого и одного второго нитрида, или оксинитрида, или оксида, или оксикарбида.

30. Способ по п.25, отличающийся тем, что по меньшей мере одно соединение фтора выбрано из перфторметана (CF<sub>4</sub>), перфторпропана (C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>), перфторэтана (C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>), фтороводорода (HF), дифторхлорметана (CHClF<sub>2</sub>), дифторхлорэтана (CH<sub>3</sub>CClF<sub>2</sub>), трифторметана (CHF<sub>3</sub>), дихлордифторметана (CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), трифторхлорметана (CF<sub>3</sub>Cl), трифторбромметана (CF<sub>3</sub>Br), трифторуксусной кислоты (ТФУ, CF<sub>3</sub>COOH) и трифторида азота (NF<sub>3</sub>).

20

25

30

35

40

45

50