(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C03C 25/00

(45) 공고일자 2003년12월11일
(11) 등록번호 10-0398908
(24) 등록일자 2003년09월06일

(21) 출원번호 10-1995-0026550
(22) 출원일자 1995년08월23일

(65) 공개번호 특1996-0007486
(43) 공개일자 1996년03월22일

(30) 우선권주장 94-17112.1 1994년08월24일 영국(GB)

(73) 특허권자 글라베르벨
벨기에 브뤼셀 베-1170 쇼쎄 드 라 윌쁘 166

(72) 발명자 장-미쉘드포
벨기에왕국브뤼셀시(제떼)베1090뤼위진뚜생8

(74) 대리인 차순영
차윤근

심사관 : 박환돈

(54) 코팅지지체및그의형성방법

요약

지지체 및 그 위에 형성된 하나 이상의 주요한 코팅된 층으로 구성되는 코팅 된 지지체를 기재한다. 상기 제품은 그 위에 캐쏘드 진공 스퍼터링에 의해 노출된 부가의 보호층을 형성함을 특징으로 한다. 상기 보호층은 규소의 산화물 및 산화질화물, 및 규소의 하나 이상의 산화물, 질화물 및 산화질화물의 혼합물로부터 선택되며, 1.7 미만의 굴절률 및 1 - 10 nm 의 두께를 갖는다. 상기 제품은 화학적 및 기계적 내구성은 향상시키며, 광학 특성에서의 임의의 필연적인 변화는 최소화시킨다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 지지체 및 그 위에 형성된 하나 이상의 주요한 코팅된 층을 포함하는 코팅 지지체 및 그 코팅 지지체를 형성하는 방법에 관한 것이다.
코팅 지지체는 다양한 목적을 위해 다양한 분야에서 사용됨을 발견한다. 이와 같이, 예를 들면, 코팅된 유리는 건물 및 차량에서 사용하기 위해, 거울, 장식용 생산품, 및 태양 광선 차단 판에서 사용된다. 상업적으로 구입 가능한 태양 광선 차단 판은 단일 또는 다중-코팅된 유리 시이트이며, 상기 외부 코팅층은 일반적으로 예를 들면, 질화 티타늄, 산화 주석, 산화 티타늄 또는 크롬과 같은 산화물, 질화물 또는 금속 코팅이다. 특히, 진공 용착 기술에 의해 형성될 때, 상기 외부 층은 매우 얇고, 사용시 화학적 공격을 받는 경향이 있고/있거나. 사용시 기계적 공격에 대해 비교적 민감하다(예를 들면, 내마모성).

코팅된 지지체는 그의 유효기간을 제한하는 경향이 있는 수많은 조건에 노출될 수 있다. 저장, 이송 및 유리가공 제품으로 어셈블링하는 동안, 상기 코팅된 지지체는 외관의 긁힘 또는 다른 결함을 초래할 수 있는 기계적인 작용을 받는다. 주변 대기에 노출되어 있는 동안, 상기 코팅된 샘플은 대기중의 오염물로부터 화학적 인 작용을 받을 수 있다. 또한, 코팅은 피부와의 접촉으로 인한 땀으로 손상될 수 있다. 유리가공 제품으로 어셈블링하기 전에, 일반적으로 코팅된 지지체를 세척제로 세척하는데, 이는 또한 코팅을 손상시킬 수 있다.

특히, 주어진 코팅의 내구성은 다양한 코팅층이 용착 되는 방법 및 코팅의 성분에 따라 좌우된다. 몇몇 경우에, 외부 코팅충의 성분은 내구성을 약간 향상시키도록 하는 것이다. 만약 외부 코팅층의 두께를 증가시켜 내구성을 더욱 향상시키기를 원하는 경우에는, 일반적으로 샘플의 광학 특성이 허용 가능한 오차 범위를 초과하혀 변화됨이 발견되었다. EP-A-0548972 에서는 산화물 필름, 주석 및 규소를 함유한 산화물의 복합층 및 얇은 기능성 층이 지지되어 있는 유리 플레이트와 같은 기능성 제품이 서술되어 있다. 복합 산화물 필름 층을 사용하는 목적은 생산품에 내마모성을 부여하기 위한 것이다. 모든 실시예는 복합층에서 높은 비율(규소에 대해 50:50 이상의 비)의 주석을 가지므로써 비교적 높은 굴절률 (대부분의 실시예에서는 1.69, 실시예 3 에서는 1.75)을 제공한다. 또한 실시예는 비교적 두꺼운, (실시예 8 에서는) 5nm - (실시예 3 에서는) 93 nm 의 복합층에 관한 것이며, 실제로 합리적인 정도의 내마모성을 얻기 위해서는 청구된 복합 물질의 비교적 두꺼운 층의 용착이 필수적인 것으로 여겨진다. 예를 들어, 외부 부식에 대항하여 인접한 층을 만족스럽게 보호하기 위해서는 복합충의 두께가 최소 5 nm 이어야 하는 것으로 여겨진다. 더욱이, 산화 주석 및 규소의 특정 배합은, 제품의 광학 특성을 전체적으로 유지하기 위해 인접한 층의 조정이 요구되는 정도까지 제품의 광학 특성을 변화시키는 것으로 여겨진다. 따라서, 상기 문헌에 적시된 것은 유리가공 제품의 광학 특성은 변화시키지 않고 유리가공 제품 상에서 표면층을 보호하기 위한 목적에 부합되지 않는다.

본 발명의 목적은 화학적 및/또는 기계적 내구성이 개선된 코팅된 지지체를 제공하며, 제품 광학 특성에 있어서는 어떠한 필연적인 변화도 최소화시키는 것이다.

본 발명자는 본 발명에 이르러 특정 방식으로 적용되는, 특정 규소 화합물의 외부 코팅의 제공에 의해 상기 목적을 성취할 수 있음을 발견하게 되었다.

이로써, 발명의 제 1 측면에 따르면, 지지체 및 그 위에 형성된 하나 이상의 주요한 코팅된 층을 포함하는 코팅 지지체에 있어서, 1.7 미만의 굴절률을 가지며 규소의 산화물 및 산화질화물, 및 규소의 하나 이상의 산화물, 질화물 및 산화질화물의 혼합물로부터 선택된 물질의 노출된 부가의 보호층이 캐쏘드 진공 스퍼터링에 의해 형성되어 있으며, 상기 보호층은 1 - 10nm 의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 코팅 지지체가 제공된다.

발명의 제 2 측면을 따르면, 지지체 상에 하나 이상의 주요한 코팅된 층을 형성하는 것으로 구성되는 코팅 지지체를 형성하는 방법에 있어서, 1.7 미만의 굴절률을 가지며 규소의 산화물 및 산화질화물, 및 규소의 하나 이상의 산화물, 질화물 및 산화질화물의 혼합물로부터 선택된 물질의 노출된 부가의 보호층을 캐쏘드 진공 스퍼터링에 의해 형성하며, 상기 보호층은 1 - 10nm 의 두께를 갖는 코팅 지지체를 형성하는 방법이 제공된다.

본 발명자는 보호층이 코팅된 지지체의 화학적 및/또는 기계적 내구성을 향 상시킨다는 것을 발견했다. 특히 보호층의 두께가 얇으면, 제품의 광학 특성에 대한 보호층의 효과가 최소일 수 있다. 특히 상기는 보호층의 물질이 1.6 미만의 굴절률을 가질 때 그러하다. 굴절률이 1.55 미만인 물질이 특히 유리하며, 바람직하게 굴절률이 1.50 내지 1.52, 및 심지어는 1.5 이하인 물질이 유리하다.

구체적으로 보호층은 2 - 5 nm의 두께를 갖는다. 약 2 nm이하의 두께에서는 내구성이 향상되나, 상기는 몇가지 상업적인 품질의 기대치를 충족시키는데 충분하지 않을 수 있다. 특히 놀랍게도 이러한 얇은 규소 화합물의 코팅층으로도 내구성을 향상시킬 수 있다.

본 발명은 보호층에 인접한 주요 코팅층이 질화티타늄, 산화 주석, 산화 아연, 산화 티타늄 및 크롬으로부터 선택되는 경우에 특히 유리하다. 스퍼터링으로 부착되는 다중-코팅된 지지체로써 특별한 잇점이 얻어진다. 발명자는 또한 금속 산화물 또는 질화물의 층 사이에 포개어진 은 또는 금의 금속성 층을 포함하는 다중-코팅된 지지체도 규소로 특정화된 화합물의 얇은 보호 코팅층에 의해 유리해짐을 발견하게 되었다.

따라서, 본 발명은 광학 특성을 유의하게 변화시키지 않고 상기의 수명을 연장시킴으로써 광학 특성이 잘 규정되어 있으며, 엄밀한 제조 허용치로 적용되는 상업용 품질의 개선된 코팅 유리질 제품을 제공한다. 본 발명은 모든 종류의 코팅, 특히 진공하에서 캐쏘드 스퍼터링시켜 용착된 코팅을 보호할 수 있는 층을, 그의 광학 특성은 거의 또는 전혀 변화시키지 않고 이들의 화학적 내구성 및/또는 기계적 내구성을 향상시켜 제공한다는 점에서 특히 유리하다. 따라서, 본 발명은 보편 적으로 적용할 수 있는 보호층을 제공하며, 특히 상기는 동일한 생산 제품에서 순차적으로 몇가지 각기다른 유형의 코팅의 산업상의 제조 및 재생도의 관점에서 상당히 유리하다.

은을 함유한 다중-코팅 제품에 대해서는 캐쏘드 스퍼터링 방법에 대한 이유로 인해, 은은 통상적으로 코팅 공정 동안 산화물 또는 질화물로 전환되는 회생 광속('방벽'층)의 얇은 층으로 코팅됨을 숙지해야한다. 상기 희생 금속은 예를 들면 티타늄, 아연, 니켈/크롬 합금 또는 알루미늄일 수 있다. 유사한 방벽 층이 은 층 밑에 놓일 수 있다. 상기 희생층은 생산품의 내구성을 약간 향상시키며, 희생층의 두께를 증가시킴으로써 화학적 내구성을 부가로 향상시키는 것은 제품의 광택 투명도를 감소시킨다. 발명자는 캐쏘드 스퍼터링에의해 적용된, 예를 들면, 2 nm의 SiO_2의 보호 코팅층이 저장하는 동안 기계적 손상 및 습기에 대한 민감성을 감소시킬 수 있고, 피부와의 접촉시 땀에 대한 민감성을 감소시킬 수 있고, 생산품이 예를 들어 이중-유리가공 제품으로 어셈블링되기 전에 세정제로 세척될 때 코팅의 내구성을 향상시킬 수 있다는 것을 발견하였다. 보다 두꺼운 SiO_2 층은 생산품의 광학 특성에서 인정되는 허용치로만 제한되어 적용될 수 있다.

원리로 한정지어지기를 원치는 않으나, 본 출원인은 본 발명에 따라 얇은 코팅 층이 하도 층의 다공성을 감소시키고, 이로써 제품이 습기 및 세정제의 작용에 대해 덜 민감하게 된다고 생각한다. 또한 규소 화합물의 얇은 층은 광택작용을 갖는 것으로 여겨진다. 상기는 제품의 기계적 내구성을 향상시키는 데에 조력하는 광택 작용을 갖는 것으로 여겨

진다.
공지된 다중-코팅된 지지체는 상기의 상부 코팅층을 규소의 질화물 코팅층으로 대치시켜, 특히 질화 규소에의해 25 nm 미만의 두께를 갖는 외부의 SnO2층을 대치시켜 보다 내구성 있게 제조될 수 있으나, 본 발명에 따라 질화 규소층 상의 실리카의 얇은 코팅층에의해 내구성을 부가로 향상시킬 수 있다.
보호층은 규소의 산화물 및 산화질화물, 및 규소의 하나 이상의 산화물, 질화물 및 산화질화물의 혼합물로부터 선택된 물질로 형성된다. 즉, 여타의 다른 조성물이 상기 층에 존재하지 않으나, 캐쏘드(타겟)으로서 예를 들면, 알루미늄, 니켈, 붕소 및 인으로부터 선택된 규소 도핑제의 산화물 또는 티타늄 또는 지르코늄과 같은 다른 도핑제, 또는 상기의 혼합물 약 15 중량% 이하, 그러나 바람직하게 10 중량% 이하인 규소를 사용하는 스퍼터링 방법에 대해 요구된다면 예외도 가능하며, 이로써 굴절률 1.7 미만을 갖는 층이 얻어진다. 이론적으로 보호층의 물질은 실리카이며, 상기 용어는 본원에서 SiO2 화학량론적 양으로 존재하는 지와는 무관하게, 규소의 임의의 산화물을 의미하도록 사용된다. 만약 규소 캐쏘드가 사용된다면, 가능한 한 순수한 실리카 또는 SiOxNy의 층을 얻기 위해, 이는 가능한 한 순수한 것이 바람직하며, 따라서 상기는 사용되는 용착 공정에 대해 필요한 전기 전도도를 얻기에 충분한 양 이하의 도핑제를 함유해야한다.
규소 마그네트론 스퍼터링 원을 함유한 공정 챔버로 지지체를 혼입시켜 본 발명에 따른 공정을 수행할 수 있고, 입구 및 출구 기체-저장물, 지지체에 대한 켄베이어, 전력원, 스퍼터링 기체 입구 및 배출구가 구비될 수 있다. 규소 캐쏘드는 소량의 도핑제, 예를 들면 5%의 알루미늄을 함유하여, 이 규소 캐쏘드를 전기적 도 체로 만든다. 지지체는 활성화된 스퍼터링 원을 지나서 이송시키고, 산소 기체로 저온 스퍼터링시켜 지지체 상에 산화 규소 층을 얻는다.
비교적 큰 함량의 알루미늄을 가진 규소 타겟 캐쏘드의 사용에대한 대안으로서, 가능한 한 순수하고 이로써 1.5 미만, 예를 들면 1.46-1.48의 지수의 굴절률을 갖는 산화 규소를 얻기 위해, 용착 장치 및 상기 사용 방법에의해 요구되는 전기 전도도와 일치하는, 가능한 한 높은 순도의 규소를 갖는 캐쏘드를 사용할 수 있다. 상기 대안적 타겟 캐쏘드의 예는 붕소으로 도핑되어 약 10^{-2} ohm.cm 의 고유 저항을 갖는 단일결정 규소, 예를 들면, (독일 Nuremburg D-9043 1 에 소재하는) Gesellschaft fur Electrometallurgy에의해 제조된, 65-400 ppm의 붕소(즉, 99.99% 이상의 Si)으로 도핑되고 5.10^{-3} - 2.10^{-2} ohm.cm의 고유 저항을 갖는 규소 캐쏘드를 포함한다. 다른 예들은 (벨기에 Deinze B-9800 에 소재하는) Vanderstraeten 에의해 제조된 바와 같이 플라즈마 분무시켜 얻어진, 순도가 99.6% 이상이고 특히 도핑제로서 0.05% 철 및 0.06% 알루미늄을 갖는 규소를 사용한다.
바람직하게, 지지체는 유리와 갖은 유리질 물질로 구성된다. 플라스틱 물질을 포함하는 다른 지지체 물질이 가능하다. 코팅된 지지체는 투명하거나 불투명할 수 있으며, 후자의 경우에 주요한 코팅층 또는 주요한 코팅층 중 하나는 반사 코팅층일 수 있다.
코팅된 지지체는 광범위한 각기다른 목적, 예를 들면 건물의 유리가공 제품, 특히 코팅된 표면이 환경에 노출되어있는 제품, 및 또한 차량에서 코팅된 표면이 노출되어 있는 외부 거울을 위해 사용할 수 있다.
이제 본 발명은 하기 비-제한적인 실시예를 참고로 하여 보다 상세하게 서술될 것이다.
실시예1-9
질화 티타늄 및 실리카(실시예 1)에 의한 유리 지지체의 코팅을 하기와 같이 수행했다.
두께 6mm의 강화유리 시이트는 각각 규소 및 티타늄의 타겟을 갖는 2개 평면의 마그네트론 스퍼터링 원(source)을 함유하는 가공 챔버내에 혼입되었고, 입구 및 출구 기체-저장물, 지지체에 대한 컨베이어, 전력원, 스퍼터링 기체 입구 및 배출구가 구비되어 있었다. 챔버내 압력을 10^{-3} Pa로 감소시켰다. 타겟 캐쏘드의 규소를 5% 알루미늄으로 도핑시켜, 이 타켓 캐소드를 전기적 도체로 만들었다. 지지체를 활성화된 티타늄 원으로 스퍼터링 원을 지나서 이송시켰고, 유효 증착 압력 3×10^{-1} Pa에서 질소 기체로 저온 스퍼터링시켜, 굴절률 η=2.4, λ=550nm에서 K=1.4, 및 기하학적 두께 22nm를 갖는 질화 티타늄층을 얻었으며, 이후 티타늄 원은 비활성화되었다. 실제로 이후에 분석할 때, 상기 '질화 티타늄' 층은 화학양론적으로 약간 과량의 티타늄을 함유함이 발견되었다.
질소를 시스템으로부터 퍼어징시키고, 산소를 스퍼터링 기체로서 3×10^{-1} Pa의 압력에서 혼입시켰다. 규소 원을 활성화시키고, 지지체를 이 규소원을 통해 이동시켜 기하 두께 3nm및 굴절률 1.52를 갖는 산화 규소로 구성된 층을 용착시켰 다.
유사한 방식으로 하기 표 I에 설정된 다른 코우팅된 지지체(A-G)를 본 발명에 따라 코팅된 지지체와 비교하여 제조했다.
금속 층, 예를 들면 은 또는 티타늄의 용착은 불활성 대기(은에 대해서는 질소 또는 아르곤, 그러나 티타늄에 대해서는 단지 아르곤만)내에서 실시한다. 질화 규소(Si_3N_4)는 반응성 질소 대기에서(도핑되어 전기적으로 도체인) 규소 캐쏘드로부터 용착된다. ZnO및 SnO_2는 반응성 산소 대기에서 따로따로 아연 캐쏘드 및 주석 캐쏘드로부터 얻는다.

표 I

실시예	코팅층 (두께 nm)
A*	TiN(22)
1	TiN(22)/SiO_2(3)
B*	TiN(22)/SiO_2(15)
2	TiN(22)/SiO_2(15)/SiO_2(3)
C*	TiN(22)/Si_3N_4(15)
3	TiN(22)/Si_3N_4(15)/SiO_2(3)
D*	ZnO(35)/Ag(10)/Ti(2)/ZnO(35)
4	ZnO(35)/Ag(10)/Ti(2)/ZnO(35)/SiO_2(2)
E*	SnO_2(12)/ZnO(23)/Ag(10)/Ti(2)/ZnO(23)/SnO_2(12)
5	SnO_2(12)/ZnO(23)/Ag(10)/Ti(2)/ZnO(23)/SnO_2(12)/SiO_2(2)
F*	ZnO(35)/Ag(10)/Zn(3)/ZnO(30)
6	ZnO(35)/Ag(10)/Zn(3)/ZnO(30)/SiO_2(1.5)
7	ZnO(35)/Ag(10)/Zn(3)/ZnO(30)/SiO_2(3)
G*	ZnO(35)/Ag(10)/Zn(3)/ZnO(15)/SiO_2(3)/ZnO(15)
8	ZnO(35)/Ag(10)/Zn(3)/ZnO(30)/SiO_2(10)
9	ZnO/SnO_2(35)/Ag(10)/Ti(3)/ZnO/SnO_2/ZnO(35)/SiO_2(5)

* = 비교 실시예

상기 제품은 상기의 의도된 적용에 따라 선택된, 하기 서술된 하나이상의 다양한 시험에 사용되었다.

(1) 7-일 클리블랜드(Cleveland) 시험

'클리블랜드' 시험은 내부에 면한 코팅된 표면과 함께 샘플이 지붕을 형성하는 유리 챔버를 형성하는 것으로 구성된다. 챔버는 샘플의 직접적인 환경에서 50°C에서 수증기를 제공하기에 충분한 온도에서 물을 함유한다. 보다 낮은 온도인 지붕은 수증기의 축합 형성, 및 샘플의 코팅된 표면상에서의 연속적인 물의 발산(steaming)을 초래한다. 이어서, 샘플의 코팅된 표면을 직물로 문지르고, 그 코팅 표면을 건조시킨다. 만약 코팅 표면이 직물로 제거되면, 코팅은 시험을 통과하지 않는다.

(2) 7-일 염 안개 시험

염-안개 시험은 NaCl 용액으로 샘플에 분무하여, 샘플을 연속하여 약 35°C에서 염 안개에 노출시키는 것으로 구성된다.

(3) 황 시험

샘플이 이산화 황 분위기로 둘러싸이게 하고, 8시간동안 밀폐 챔버내에서, 16시간동안 열린 챔버내에서 40°C로 항온적으로 조절시키고, 총 4회 24시간 동안 상기 방법으로 순환시킨다.

(4) 기후적 시험

샘플을 1시간동안 45°C - 55°C 사이를 총 23시간동안 순환하고, 이어서 25°C에서 1시간동안 순환하는 온도인 챔버내에서 공기로 둘러싸고, 이를 7일동안 반복한다.

(5) '루시트(Lucite)' 시험

상기 시험에서, 적어도 12cm × 25cm의 치수를 갖는 샘플의 코팅된 지지체를 사용한다. 샘플을 클램프 내에 위치시키고 이의 시험 표면 최상부는 '루시트' (예: Du Pont de Nemours)로 100g 살포되고, 상기 입자 물질은 정확히 조절된 순도 및 입자도를 갖고, 폴리메틸메타크릴레이트로 구성된다. 이어서 코팅되지 않은 유리 시이트를 시험 표면상에 위치시킨다. 이어서, 약 3.938kg의 중량을 나르는 왕복 압력 판을 어셈블리상에 위치시킨다. 판을 300 순환을 통해 왕복운동시킨다. 시험한 후, 샘플을 제거하고, 긁힘 및 섬유상 표기에 대한 투과 및 반사로 검사한다.

(6) 세척 시험

시험된 샘플을 수평 표면상에 놓고, 농축된 세정제(RBS 50, 예를 들면, Chemical Products Belgium, rue Bollinckx

271-1190 Brussels) 한 액적을 피펫의 보조로 상기 위에 용착시킨다. 주어진 시간 후에, 세정제 액적을 닦아내고, 샘플을 반사시켜 검사한다. 상기 시험에 있어서 좋지 않은 결과는 제품이 세척기내 놓이면 결함을 증가시킬 것이며, 상기는 결과적으로 상기 처리를 필요로 하는 적용에는 유용할 수 없다.

결과:

특정 비교 실시예 A-G에 대한 본 발명에 따른 실시예 1-9의 잇점을 제시하는 상기 시험의 결과는 하기와 같다.

실시예 1은 클리블랜드 시험, 황 시험 및 루시트 시험을 통과했다. 다른 면에서, 실시예 A는 클리블랜드 시험 후에 몇군데에서 코팅의 감성을 나타냈고, 황 시험 후에 번졌다. 실시예 A로 루시트 시험한 후에, 몇개의 긁힘이 관찰되었고, 몇 몇 위치에서 코팅이 지지체로부터 들떴다.

실시예 2 및 3에 따른 샘플을 클랜블랜드 및 염 안개 시험을 통과했다. 실시예 B에 따른 샘플은 어떤 시험도 통과하지 않았다. 실시예 C에 따른 샘플은 클리블랜드 시험 후에 색상에 있어서 약간의 변화를 나타냈고, 염-안개 시험에 저항성이 있었다. 색상 비교는 Hunter 방법(R.S. Hunter, 외양의 측정, John Wiley amp; Sons, NY, NY 1975)에 따라 제조했다. 생생물의 유리 측면 또는 코팅된 측면으로부터 측정된 Hunter 좌표 L, a 및 b의 값을, 먼저 본 발명의 코팅은 없이 코팅된 지지체에 대해, 그리고 이어서 본 발명의 코팅으로 코팅된 지지체에 대해 확정했다. 유리 측면으로부터의 반사에서 측정된 실시예 B 및 2의 경우에, Hunter 값 L, a및 b는 하기와 같이 변화했다:

L_{Rg} = 44.7% ⇒ 45.1%; a = -3.6 ⇒ -3.7; b = -10.3 ⇒ -10.1

확실히, Hunter 값에 있어서의 상기의 편차는 순차적으로 적용된 코팅상에 넓은 유리 시이트의 표면을 가로질러 한 지점에서 다른 지점으로 관찰되는 차이점보다 적으므로, 명백히 용인 가능한 제조 허용치 내에 있다.

실시예 D는 85% 이상의 발광 투과율 T_L 및 0.10 미만의 표준 복사율을 갖는다. 상기 제품을 루시트 시험에 사용했다. 3000 순화 이후, 실시예 D의 코팅이 긁힌 것을 발견했다. TiO_2 의 10nm 코팅이 실시예 D의 ZnO 상에 포개지면, 동일한 결과를 얻는다. 그러나, 부가의 실리카 보호층을 포함한 실시예 4는 코팅의 긁힘을 방지했고, 이는 광학 특성이 온전하게 유지되며, 내마모성이 향상됨을 지적한다.

실시예 E는 루시트 시험을 견디었으나 습기 및 세정제에 민감하다. 실시예 E에 따른 샘플을 세척 시험에 사용할 때, 코팅은 2분 후에 용해된다. 반면에, 실시예 5에 따른 샘플은 10분 후에 세척 시험을 견디어 낸다.

실시예 F 및 6-8을 실시예 E 및 5에 대해 사용된 바와 동일한 세척 시험에 사용했다. 실리카 보호층이 없는 실시예 F와 함께 코팅을 10분 후에 제거했다. 실리카 보호층이 산화아연의 부가의 층으로 덮히는 실시예 G와 코팅을 세정제 액적의 영역에서 제거했다. 코팅의 감성은 상기 2개의 샘플에서 단 2분 후에 이미 감지할 수 있었다. 보호층이 1.5nm 이 두께를 갖는 실시예 6은 2-3 반복시 10분 후에 어떠한 코팅도 제거되지 않았고, 이는 상기 실시예에서, 코팅에 대한 보호의 한계에 있다는 것을 지적했다. 보호층이 각각 3nm 및 10nm의 두께를 갖는 실시예 7 및 8의 비교는 전자에 비해 후자가 약한 탈색을 나타냈으며, 상기는 광학 특성에 있어서 허용가능한 변화의 한계에 도달했음을 지적한다.

실시예 9는 5nm 실리카 보호층을 첨가한 저 방사성 광택판이다. 염 안개시험에 적용한 1일 후, 상기 코팅은 온전하게 남아 있다. 실리카의 코팅층없이, 동일한 시험은 코팅에서 흰색 반점을 발생시킨다. 실리카 층은 지배적인 파장 또는 색상의 순도 어느 것도 심하게 변형시키지 않는다. 코팅된 면으로부터의 반사로 측정된 Hunter 좌표 L, a 및 b의 값은 하기와 같이 본 발명의 코팅없이 코팅된 지지체에 대한 값에서 본 발명의 실시예 9 코팅으로 코팅된 지지체에 대한 값으로 변했다:

L_{Rc} = 21.9% ⇒ 21.8%; a = -2.2 ⇒ -2.5; b = -5.1 ⇒ -5.3

다시 상기 편차는 명백히 용인되는 제조 허용치내에 있다.

실시예 10 및 11

실시예 1-9와 관련되어 서술된 바와 유사한 방법을 사용하여, 다른 코팅된 지지체를 하기 표 II에 설정된 바와 같이 제조했다. 상기 실시예에서, 사용된 캐쏘드는 10% 알루미늄으로 도핑된 실리콘으로 형성되었다.

표 II

실시예	코팅층(두께 nm)
H*	$Cr(40)/SnO_2(85)$
10	$Cr(40)/SnO_2(85)/SiO_2(3)$
I*	Cr(40)
11	$Cr(40)/SiO_2(3)$

* = 비교 실시예

코팅 표면위를 알콜에 담갔던 직물로 50회 격렬하게 문지르는 것으로 구성되는 알콜 시험을 샘플 H 및 10 상에서 실시했다. 실시예 H에 따른 샘플이 탈색되었으나, 실시예 10에 따른 샘플은 온전히 남아있었다.

실시예 I 및 II은 (Taber Abraser 시험 기구로부터의) Taber Abraser를 사용하는 'Taber' 시험에 사용했으며, 상기는 샘플이 그위에 고정되어 있고, 지지 테이블에 평행인 평면에서 회전하는 밀스톤(millstone)이 그위에 제공되는 회전 지지 테이블로 구성된다. 밀스톤은 CS10F 형(연마 입자로 충진된 고무)이고, 500g의 하중이다. 샘플의 발광 투과는 3000 회전 전 및 후에 관찰된다. 발광 투과율은 실시예 I 및 II 모두에 대해 시험하기 전에 2%이다. 시험한 후에 발광 투과율이 증가하 는 것이 즉 실시예 I에 대해서는 3.3%, 그러나 실시예 11에 대해서는 단지 2.5%만이 감지되며,

긁힘은 보다 덜 감지된다.

실시예 12 및 비교 실시예 J 및 K

실시예 1-9에 관련되어 서술된 바와 유사한 방법을 다시 사용하여 다른 코팅된 지지체를 제조하여 EP-A-0548972의 지적과 비교했다. 실시예 12에서, 사용되는 캐쏘드는 실제로 순수한 규소로 형성되었다 (캐쏘드는 Gesellschaft fiir Electrometallurgy로부터 얻었다).

실시예	코팅 층(두께 nm)
J*	[유리]/TiN(24)
K*	[유리]/TiN(24)/Sn:Si 산화물[50:50](5)
12	[유리]/TiN(24)/SiO_2(5)

*=비교 실시예

실시예 J는 기본 제품을 나타낸다. 상기는 발광 투과도(T_L) 29.16% 및 발광 반사도(R_L) 13.8%를 가졌다. 유리 면으로부터의 반사로 측정된 상기의 Hunter 좌표 a 및 b의 값은 각각 -0.75 및 -9.7 이었다.

실시예 K는 EP-A-0548972에 따른 제품이다. 상기는 발광 투과도(T_L) 29.57% 및 발광 반사도(R_L) 14.8%를 가졌다. 유리 면으로부터의 반사로 측정된 상기의 Hunter 좌표 a 및 b의 값은 각각 -1.15 및 -10.4 이었다. 제조 경로에서 발생하는 편차에 부가된, 광학 특성에서의 상기 편차는 인용되는 제조 허용치보다 더 큰 정도로 광학 특성을 변화시킨다. 상기 허용치는 부과되어 일정한 제품 품질을 보장하고, 상기는 제품 특징에 따라 크게 좌우된다. 상기 경우에, 허용치는 하기와 같다 : T_L ±1.2%, R_L ±0.51%, a±0.2 및 b±0.4, R_L, a 및 b에 대한 실시예 K 결과는 상기 한계를 넘었다.

실시예 12에 상당하는 결과는 하기이다 : 발광 투과도(T_L) 29.42% 및 발광 반사도 (R_L) 14.3%. 유리면으로부터의 반사로 측정된 상기 Hunter 좌표 a 및 b의 값은 각각 -0.95 및 -10.0 이었다. 상기는 기본 제품의 제조 허용치내에 있다.

또한, EP-A-0548972에 따른 50:50 Sn:Si 산화물 물질의 3 nm층은 코팅된 기본 물질의 내구성에서 임의의 중대한 향상을 얻기에 충분하지 않으나, 실리카(SiO_2) 3 nm는 제품의 내구성을 향상시키는 양호한 보호력을 보장하고, 취급 및 이송으로인한 마멸에 대한 기본 코팅을 보호한다.

실시예 13

이전 실시예에 서술된 바와 유사한 방법을 다시 사용하여, 은 층을 가진 태양-차단 판이 본 발명에 따른 보호 코팅에 주어졌다.

실시예	코팅 층(두께 nm)
13	[유리]/ZnO(40)/Ag(22)/Ti(3)/(ZnO/SnO_2/ZnO)(65)/SiO_2(5)

이와 같이-코팅된 판의 특성을 SiO_2로 코팅되기 전의 판과 비교했다. SiO_2-코 팅된 판의 발광 투과도(T_L)은 SiO_2-없는 판보다 약 1% 작았고, 상기의 태양 인자 (solar factor : FS)는 변하지 않았다. 발광 반사도(R_L)는 40.7% (SiO_2-없음)에서 41.5% (SiO_2-코팅됨)으로 변했다. 유리 면으로부터의 반사로 측정된 상기의 Hunter 좌표값 L, a 및 b는 하기와 같이 변했다 (SiO_2-없는 것에서 SiO_2-코팅된 것으로).

L_{Rg} = 63.8% ⇒ 64.4% ; a = -2.3 ⇒ -2.5 ; b = -2.7 ⇒ -2.3

상기 변화는 제품의 제조 허용치내에 있다. SiO_2 층은 제품의 내구성을 상당히 향상시켰다. SiO_2 층이 없을 때, 세척 테스트에서 기본 층의 색상의 저하가 관찰되었고, SiO_2 층이 존재할 때는 탈색되지 않았다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

지지체 및 그 위에 형성된 하나 이상의 주요한 코팅된 층을 포함하는 코팅 지지체에 있어서, 1.7 미만의 굴절률을 가지며 규소의 산화물, 규소의 질화물, 및 이들의 혼합으로부터 선택되는 물질의 노출된 부가의 보호층이 캐쏘드 진공 스퍼터링에 의해 형성되어 있으며, 상기 보호층은 1 - 10nm의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 코팅 지지체.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 보호층의 물질이 1.6 미만의 굴절률을 갖는 코팅 지지체.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 보호층이 2 - 5 nm의 두께를 갖는 코팅 지지체.

청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 보호층에 인접한 주요한 코팅층이 질화티타늄, 산화 주석, 산화 아연, 산화 티타늄 및 크롬으로부터 선택되는 코팅 지지체.

청구항 5.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 보호층의 물질이 SiO_2 인 코팅 지지체.

청구항 6.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 보호층이 규소 도핑제의 산화물을 부가로 포함하는데, 상기 규소 도핑제의 산화물이 10 중량%이하의 양으로 존재하는 코팅 지지체.

청구항 7.

제 6 항에 있어서, 상기 규소 도핑제가 알루미늄, 니켈, 붕소 및 인으로부터 선택되는 코팅 지지체.

청구항 8.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 지지체가 유리로 구성되는 코팅 지지체.

청구항 9.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 투명한 코팅 지지체.

청구항 10.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 불투명한 코팅 지지체.

청구항 11.

제 10 항에 있어서, 상기 하나 이상의 주요한 코팅층이 반사 코팅층을 포함하는 코팅 지지체.

청구항 12.

지지체 상에 하나 이상의 주요한 코팅된 층을 형성하는 것으로 구성되는 코팅 지지체를 형성하는 방법에 있어서, 1.7 미만의 굴절률을 가지며 규소의 산화물, 규소의 질화물 및 이들의 혼합으로부터 선택되는 물질의 노출된 부가의 보호층을 캐쏘드 진공 스퍼터링에 의해 형성하며, 상기 보호층은 1 - 10nm의 두께를 갖는 코팅 지지체를 형성하는 방법.

청구항 13.

제 12 항에 있어서, 상기 캐쏘드 진공 스퍼터링이 알루미늄, 니켈, 붕소 및 인으로부터 선택된 산화물-형성 도핑제로 도핑되거나 도핑되지 아니한 규소 캐쏘드를 사용하는 방법.

청구항 14.

제 1 항에 있어서, 상기 보호층의 물질이 1.55 미만의 굴절률을 갖는 코팅 지지체.