(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0088432
(43) 공개일자 2018년08월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 17/36 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C03C 17/366 (2013.01)
C03C 17/3644 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7018225
(22) 출원일자(국제) 2016년12월01일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2018년06월27일
(86) 국제출원번호 PCT/FR2016/053172
(87) 국제공개번호 WO 2017/093677
국제공개일자 2017년06월08일
(30) 우선권주장
1561722 2015년12월02일 프랑스(FR)

(71) 출원인
쌩-고벵 글래스 프랑스
프랑스, 에프-92400 꾸르브브와 , 아비뉘 달자스 18
(72) 발명자
귀마르 데니스
프랑스 75013 파리 뤼 보빌로 80아
마리아니 실비아
프랑스 75005 파리 뤼 몽즈 39
(74) 대리인
양영준, 류현경

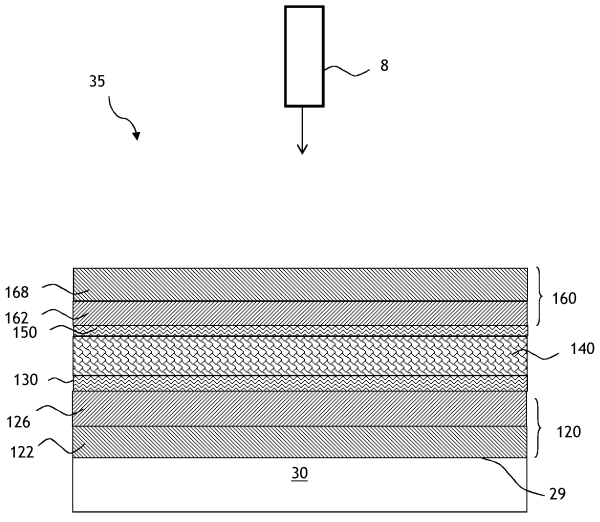
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **적어도 1개의 니켈 산화물 층을 포함하는 열 특성을 갖는 스택이 제공된 기판**

(57) 요 약

본 발명은 주면에 적외 및/또는 태양 방사선 범위에서 반사 특성을 갖는, 특히 은 또는 은 함유 금속 합금을 기재로 하는 적어도 1개의 또는 단일의 기능성 금속 층(140) 및 적어도 1개의 유전 층(122, 126; 162, 168)을 각각 포함하는 2개의 반사방지 코팅(120, 160)을 포함하는 얇은 층들의 스택이 제공된 투명 기판(30)에 관한 것이다. 위에서 언급된 기능성 층(140)은 2개의 반사방지 코팅(120, 160) 사이에 배치된다. 기판은 적어도 1개의 니켈 산화물 층 Ni_xO이 기판(30) 방향으로 기능성 층(140) 아래에 또는 기능성 층(140)과 접촉해서 위치하고, 상기 니켈 산화물 층 Ni_xO의 물리적 두께가 적어도 0.3 nm, 또는 0.6 내지 8.0 nm, 또는 심지어 1.0 내지 5.0 nm임을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C03C 17/3652 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

주면 상에 적외 영역에서 및/또는 태양 방사선 영역에서 반사 특성을 갖는, 특히 은 또는 은 함유 금속 합금을 기재로 하는 적어도 1개의, 실제로는 심지어 정확히 1개의 금속성 기능성 층(140) 및 적어도 1개의 유전 층(122, 126; 162, 168)을 각각 포함하는 2개의 반사방지 코팅(120, 160)을 포함하는 얇은 층들의 스택이 제공되고, 상기 기능성 층(140)이 2개의 반사방지 코팅(120, 160) 사이에 위치하는 투명 기판(30)에 있어서, 적어도 1개의 니켈 산화물 Ni_xO 층(135)이 상기 기판(30) 방향으로 기능성 층(140) 아래에 기능성 층(140)과 접촉해서 위치하고, 상기 니켈 산화물 Ni_xO 층(135)의 물리적 두께가 적어도 0.3 nm, 실제로는 심지어 0.6 내지 8.0 nm, 실제로는 심지어 1.0 내지 5.0 nm인 것을 특징으로 하는 투명 기판(30).

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 니켈 산화물 Ni_xO 층(135)이 1.2 내지 0.5, 실제로는 심지어 0.9 내지 0.6의 x를 나타내는 것을 특징으로 하는 기판(30).

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 아연 산화물을 기재로 하는 층이 상기 니켈 산화물 Ni_xO 층(135) 아래에 상기 니켈 산화물 Ni_xO 층(135)과 접촉해서 위치하는 것을 특징으로 하는 기판(30).

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 니켈 산화물 Ni_yO 층(134, 136)이 상기 니켈 산화물 Ni_xO 층(135) 아래에 상기 니켈 산화물 Ni_xO 층(135)과 접촉해서 및/또는 상기 니켈 산화물 Ni_xO 층(135) 아래에 상기 니켈 산화물 Ni_xO 층(135)과 접촉해서 위치하고, 상기 기능성 층(140)에 가장 가까운 니켈 산화물 층이 더 먼 또 다른 니켈 산화물 층보다 덜 산화된 것을 특징으로 하는 기판(30).

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 니켈 산화물 Ni_xO 층이 기능성 층(140) 상에 기능성 층(140)과 접촉해서 위치하고, 상기 니켈 산화물 Ni_xO 층의 물리적 두께가 적어도 0.3 nm, 실제로는 심지어 0.6 내지 8.0 nm, 실제로는 심지어 1.0 내지 5.0 nm인 것을 특징으로 하는 기판(30).

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 특히 니켈 및 크로뮴을 포함하는 금속성 층이 기능성 층(140) 상에 기능성 층(140)과 접촉해서 위치하고, 상기 금속성 층의 물리적 두께가 적어도 0.3 nm, 실제로는 심지어 0.6 내지 8.0 nm, 실제로는 심지어 1.0 내지 5.0 nm인 것을 특징으로 하는 기판(30).

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 니켈 산화물 Ni_xO 층이 기판(30) 방향으로 상기 기능성 층(140) 상에 위치하고, 상기 니켈 산화물 Ni_xO 층과 상기 기능성 층(140) 사이에 상이한 물질로 제조된 적어도 1개의 층 또는 정확히 1개의 층이 삽입되고, 이 니켈 산화물 Ni_xO 층이 바람직하게는 0.3 내지 10.0 nm, 실제로는 심지어 0.6 내지 8.0 nm, 실제로는 심지어 1.0 내지 5.0 nm의 두께를 나타내는 것을 특징으로 하는 기판(30).

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하부 반사방지 코팅(20) 및 상부 반사방지 코팅(60) 각각이 적

어도 하나의 다른 원소, 예컨대 알루미늄을 이용하여 임의로 도핑된 규소 질화물을 기재로 하는 적어도 1개의 유전 층(22, 66)을 포함하는 것을 특징으로 하는 기판(30).

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 적어도 1개의 기판(30)을 임의로 적어도 1개의 다른 기판과 조합해서 포함하는 글레이징(100).

청구항 10

제9항에 있어서, 적어도 스택을 담지하는 기판이 굽혀지고 그리고/또는 템퍼링된 것을 특징으로 하는 모놀리식 유닛으로서 또는 이중 글레이징 또는 삼중 글레이징 또는 라미네이팅된 글레이징 유형의 다중 글레이징 유닛으로서 장착되는 글레이징(100).

청구항 11

가열되는 글레이징 또는 전기변색 글레이징 또는 조명 장치 또는 디스플레이 장치 또는 광기전 패널의 투명 전극을 제조하기 위한 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 기판의 용도.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 태양 방사선 및/또는 장파장 적외선에 영향을 줄 수 있는 금속성 유형의 기능성 층을 포함하는 얇은 층들의 스택으로 코팅된 특히 강직성 광물 물질, 예컨대 유리로 제조된 투명 기판에 관한 것이다.

[0002] 더 특히, 본 발명은 열 절연 및/또는 태양 보호 글레이징을 제조하기 위한 그러한 기판의 용도에 관한 것이다. 이 글레이징은 특히 건물 및 차량 칸에서의 글레이징 표면의 계속 증가하는 중요성으로 인해서 일어나는 공조 부하를 감소시키고 그리고/또는 지나친 과열을 방지("태양 제어" 글레이징)하고 그리고/또는 바깥쪽으로 소산되는 에너지의 양을 감소("저-e" 글레이징)시킬 목적으로 건물 및 차량 둘 모두에 구비하도록 의도될 수 있다.

[0003] 게다가, 이 글레이징은 특이한 기능을 갖는 글레이징, 예컨대 예를 들어 가열되는 글레이징 또는 전기변색 글레이징에 포함될 수 있다.

배 경 기 술

[0004] 기판에 그러한 특성을 부여하는 것으로 알려진 층들의 스택의 한 유형은 적외 영역에서 및/또는 태양 방사선 영역에서 반사 특성을 갖는 금속성 기능성 층, 특히 은 또는 은 함유 금속 합금을 기재로 하는 금속성 기능성 층으로 이루어진다.

[0005] 따라서, 이 유형의 스택에서는 기능성 층이 일반적으로 질화물 유형, 특히 규소 질화물 또는 알루미늄 질화물, 또는 산화물 유형의 유전 물질로 각각 제조되는 여러 개의 층을 각각 포함하는 2개의 반사방지 코팅 사이에 위치한다. 광학적 관점에서, 금속성 기능성 층의 프레임을 형성하는 이 코팅의 목적은 이 금속성 기능성 층을 "반사방지성"이게 하는 것이다.

[0006] 그러나, 때때로, 차단제 코팅이 반사방지 코팅 또는 각 반사방지 코팅과 금속성 기능성 층 사이에 삽입되고; 기판 방향으로 기능성 층 아래에 위치하는 차단제 코팅은 굽힘 및/또는 템퍼링 유형의 가능한 고온 열처리 동안에 기능성 층을 보호하고, 기판 반대쪽으로 기능성 층 상에 위치하는 차단제 코팅은 이 층을 상부 반사방지 코팅의 침착 동안에 및 굽힘 및/또는 템퍼링 유형의 가능한 고온 열처리 동안에 가능한 열화로부터 보호한다.

[0007] 담지하는 기판 방향으로 은 기재 금속성 기능성 층 바로 아래에 위치하는 아연 산화물을 기재로 하는 "습윤" 유전 층이 금속성 기능성 층의 적절한 결정학적 상태의 달성을 촉진하고, 한편으로 고온 굽힘 또는 템퍼링 열처리를 견뎌낼 수 있다는 이점을 나타낸다는 것이 예를 들어 유럽 특허 출원 번호 EP 718 250으로부터 알려져 있다.

[0008] 게다가, 이 문헌은 다른 층들이 위에 침착되는 동안에 및 고온 열처리 동안에 기능성 층의 보호를 위해 은 기재 기능성 층 바로 위에 은 기재 기능성 층과 접촉해서 금속성 형태로 침착된 층의 존재의 유리한 효과를 개시한다. 관련 분야 숙련가는 "차단제 층" 또는 "차단제"라는 일반 용어로 쓰이는 이러한 유형의 층을 안다.

[0009] 추가로, 1개 이상의 은 기재 기능성 층을 포함하는 얇은 층들의 스택의 플래쉬 가열을 수행하기 위한 상이한 해

결책이 국제 특허 출원 번호 WO 2010/142926으로부터 알려져 있다. 플래쉬 가열에 의한 처리는 금속성 기능성 층의 질을 개선하는 것 및 따라서, 방사율(시트 저항과 직접적으로 관련 있음)을 감소시키는 것을 가능하게 하고, 흡수성 중간 층의 이용은 그 처리 동안에 그것이 짧지만 효과적이기 위해서 스택의 흡수를 증가시키는 것을 가능하게 한다. 흡수성 중간 층이 그 처리 동안에 투명해지기 때문에, 처리 후 스택의 광학적 특성이 유리하다(특히, 높은 광 투과율을 얻을 수 있다).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 굽힘 및/또는 템퍼링 및/또는 어닐링 및/또는 플래쉬 가열 유형의 하나(또는 둘 이상)의 고온 열처리(들) 후에 감소된 시트 저항 (및 따라서, 감소된 방사율)을 나타내는 신규 유형의 기능성 단층 또는 기능성 다중층의 스택을 개발함으로써 선행 기술의 불리한 점의 극복에 성공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 놀랍게도, 그러한 스택에 니켈 산화물 층의 존재는 이 니켈 산화물 층이 은 기재 금속성 기능성 층과 직접 접촉하여 은 기재 금속성 기능성 층 아래에 있는 경우에 스택의 시트 저항을 감소시키는 데 매우 유리한 효과를 갖는다는 것을 발견하였다.

[0012] 따라서, 본 발명의 가장 넓은 의미에서, 본 발명의 주제는 청구항 1에 청구된 투명 기판이다. 이 기판은 주면 상에 적외 영역에서 및/또는 태양 방사선 영역에서 반사 특성을 갖는, 특히 은 또는 은 함유 금속 합금을 기재로 하는 적어도 1개의, 실제로는 심지어 정확히 1개의 금속성 기능성 층 및 적어도 1개의 유전 층을 각각 포함하는 2개의 반사방지 코팅을 포함하는 얇은 층들의 스택이 제공되고, 상기 기능성 층이 2개의 반사방지 코팅 사이에 위치하고, 적어도 1개의 니켈 산화물 Ni_xO 층이 상기 기판 방향으로 기능성 층 아래에 기능성 층과 접촉해서 위치하고, 상기 니켈 산화물 Ni_xO 층의 물리적 두께가 적어도 0.3 nm, 실제로는 심지어 0.6 내지 8.0 nm, 실제로는 심지어 1.0 내지 5.0 nm이다.

[0013] 본 발명의 의미 내에서 "금속성 층"은 층이 산소도 포함하지 않고 질소도 포함하지 않는다는 의미로 이해해야 한다.

[0014] 본 발명의 의미 내에서 "코팅"은 코팅 내에 단일의 층 또는 상이한 물질의 여러 층이 있을 수 있다는 의미로 이해해야 한다.

[0015] 본 발명의 의미 내에서 "접촉하는"은 고려 중인 2개의 층 사이에 층이 삽입되지 않는다는 것을 의미하는 것으로 이해한다.

[0016] 본 발명의 의미 내에서, "기재로 하는"은 이와 같이 나타낸 원소 또는 물질이 고려 중인 층에 50 원자% 초과로 존재한다는 것을 의미하는 것으로 이해한다.

[0017] 유리하게는, 적외 영역에서 및/또는 태양 방사선 영역에서 반사 특성을 갖는 단일의 금속성 기능성 층(또는 금속성 기능성 층들)은 1개(또는 2개 이상)의 연속 층(들)이다.

[0018] 사실, 본 발명에 따르면, 니켈 산화물 Ni_xO 층은 Ni 및 O 외의 다른 원소를 전혀 포함하지 않는다. 이 층을 구성하는 물질은 "순수 니켈 산화물"이라고 칭할 수 있다.

[0019] "Ni_xO"라는 표현은 Ni_1O_1이 있을 수 있다는 사실을 겨냥하지만 또한 층의 구성 물질이 정확하게 이 안정한 화학양론을 나타낼 수 없다:

[0020] - 층의 물질이 Ni가 약간 화학양론 초과, 예를 들어 $0.8 \leq x < 1$, 특히 $0.8 \leq x \leq 0.95$일 수 있거나, 또는

[0021] - 층의 물질이 Ni가 약간 화학양론 미만, 예를 들어 $1 < x \leq 1.2$, 특히 $1.05 \leq x \leq 1.2$일 수 있다

[0022] 는 사실도 겨냥한다.

[0023] 특이한 대안적 형태에서는, 상기 니켈 산화물 Ni_xO 층이 1.2 내지 0.5, 실제로는 심지어 0.9 내지 0.6의 x를 나타낸다.

[0024] 매우 특이한 대안적 형태에서는, 아연 산화물을 기재로 하는 층이 상기 기판 방향으로 상기 니켈 산화물 Ni_xO 층 아래에 상기 니켈 산화물 Ni_xO 층과 접촉해서 위치한다.

[0025] 바람직하게는, 니켈 산화물 Ni_yO 층이 상기 니켈 산화물 Ni_xO 층 위에 상기 니켈 산화물 Ni_xO 층과 접촉해서 위치하고 그리고/또는 상기 니켈 산화물 Ni_xO 층 아래에 상기 니켈 산화물 Ni_xO 층과 접촉해서 위치하고, 그래서, 상기 기능성 층에 가장 가까운 니켈 산화물 층이 기판에서부터 시작해서 상기 기능성 층으로부터 더 먼 또 다른 니켈 산화물 층보다 덜 산화된다. 이것은 더 산화된 니켈 산화물 층이 더 좋은 차단제이고 덜 산화된 니켈 산화물 층이 더 좋은 광 흡수제이기 때문이다.

[0026] 바람직하게는, 추가로, 상기 하부 반사방지 코팅 및 상부 반사방지 코팅 각각은 적어도 하나의 다른 원소, 예컨대 알루미늄을 이용해서 임의로 도핑된 규소 질화물을 기재로 하는 적어도 1개의 유전 층을 포함한다.

[0027] 게다가, 또 다른 니켈 산화물 Ni_xO 층이 스택에서 기능성 층 상에 기능성 층과 접촉해서 위치하는 것이 가능하고, 상기 니켈 산화물 Ni_xO 층의 물리적 두께가 적어도 0.3 nm, 실제로는 심지어 0.6 내지 8.0 nm, 실제로는 심지어 1.0 내지 5.0 nm이다. 바람직하게는, 침착을 용이하게 하기 위해 이 2개의 니켈 산화물 Ni_xO 층에서 x는 동일하다.

[0028] 그 밖에, 특히 니켈 및 크로뮴을 포함하는 금속성 층이 기능성 층 상에 기능성 층과 접촉해서 위치하는 것이 가능하고, 상기 금속성 층의 물리적 두께가 적어도 0.3 nm, 실제로는 심지어 0.6 내지 8.0 nm, 실제로는 심지어 1.0 내지 5.0 nm이다.

[0029] 추가로, 니켈 산화물 Ni_xO 층이 기판 방향으로 상기 기능성 층 상에 위치하는 것이 가능하고, 상기 니켈 산화물 Ni_xO 층과 상기 기능성 층 사이에 상이한 물질로 제조된 적어도 1개의 층 또는 정확히 1개의 층이 삽입되고, 이 니켈 산화물 Ni_xO 층이 바람직하게는 0.3 내지 10.0 nm, 실제로는 심지어 0.6 내지 8.0 nm, 실제로는 심지어 1.0 내지 5.0 nm의 두께를 나타낸다. 또한, 이것은 금속성 기능성 층의 결정학적 상태 및 따라서, 스택의 시트 저항에 유리한 효과를 가질 수 있다.

[0030] 스택은 최종 층(오버코트), 다시 말해서 보호 층을 포함할 수 있다.

[0031] 이 보호 층은 바람직하게는 0.5 내지 10 nm의 물리적 두께를 나타낸다.

[0032] 본 발명에 따른 글레이징은 적어도 본 발명에 따른 스택을 담지하는 기판을 임의로 적어도 하나의 다른 기판과 조합해서 포함한다. 각 기판은 맑을 수 있거나 또는 틴팅될 수 있다. 기판 중 하나는 적어도 특히 벌크-틴팅된 유리로 제조될 수 있다. 색채 유형의 선택은 글레이징의 제조가 완료되었을 때 글레이징에 요망되는 광 투과율 수준 및/또는 측색적 외관에 의존할 것이다.

[0033] 본 발명에 따른 글레이징은 유리/얇은 층들의 스택/시트(들)/유리 유형의 구조를 나타내기 위해 특히 적어도 2개의 유리 유형 강직성 기판을 적어도 1개의 열가소성 중합체 시트에 의해 조합한 라미네이팅된 구조를 나타낼 수 있다. 특히, 중합체는 폴리비닐 부티랄 PVB, 에틸렌/비닐 아세테이트 EVA, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 PET 또는 폴리비닐 클로라이드 PVC를 기재로 할 수 있다.

[0034] 게다가, 글레이징은 유리/얇은 층들의 스택/중합체 시트(들) 유형의 구조를 나타낼 수 있다.

[0035] 본 발명에 따른 글레이징은 얇은 층들의 스택에 손상을 주지 않으면서 열처리를 받을 수 있다. 따라서, 그것은 임의로 굽혀질 수 있고 그리고/또는 템퍼링될 수 있다.

[0036] 글레이징은 스택이 제공된 단일의 기판으로 이루어질 때 굽혀질 수 있고 그리고/또는 템퍼링될 수 있다. 그러면, 그것은 "모놀리식" 글레이징이다. 그것이 특히 차량용 글레이징을 생성할 목적으로 굽혀진 경우, 얇은 층들의 스택은 바람직하게는 적어도 부분적으로 비평면인 면 상에서 발견된다.

[0037] 또한, 글레이징은 다중 글레이징, 특히 이중 글레이징일 수 있고, 적어도 스택을 담지하는 기판이 굽혀지고 그리고/또는 템퍼링되는 것이 가능하다. 다중 글레이징 구성에서는 스택이 삽입된 기체-충전된 캐비티에 대면하도록 위치하는 것이 바람직하다. 라미네이팅된 구조에서는, 스택이 중합체 시트와 접촉할 수 있다.

[0038] 또한, 글레이징은 각 쌍이 기체-충전된 캐비티에 의해 분리되는 3개의 유리 시트로 이루어진 삼중 글레이징일 수 있다. 삼중 글레이징 구조에서는, 햇빛의 입사 방향이 면의 번호가 증가하는 순으로 면을 횡단한다고 여길

때, 스택을 담지하는 기판이 면 2 상에 및/또는 면 5 상에 있을 수 있다.

[0039] 글레이징이 모놀리식 글레이징이거나 또는 이중 글레이징, 삼중 글레이징 또는 라미네이팅된 글레이징 유형의 다중 글레이징일 때, 적어도 스택을 담지하는 기판은 굽혀진 또는 템퍼링된 유리로 제조될 수 있고, 이 기판이 스택의 침착 전 또는 후에 굽혀지거나 또는 템퍼링되는 것이 가능하다.

[0040] 유리하게는, 따라서, 본 발명은 열처리 후에 더 낮은 시트 저항을 나타내고 스택의 광학적 매개변수에 유해한 영향을 미치지 않는 금속성 기능성 단층 또는 금속성 기능성 다중층을 포함하는 얇은 층들의 스택을 생성하는 것을 가능하게 한다.

[0041] 본 발명의 세부사항 및 유리한 특징은 첨부된 도면에 의해 예시되는 다음 비제한적 예로부터 드러난다.

도면의 간단한 설명

[0042] - 도 1은 본 발명에 따른 기능성 단층 스택을 도시하고, 기능성 층이 하부차단제 코팅 바로 위에 및 상부차단제 코팅 바로 아래에 침착되고, 스택이 방사선을 생성하는 광원을 이용하여 처리 중임을 도시한다.

- 도 2는 기능성 단층 스택을 포함하는 이중 글레이징 해결책을 도시한다.

- 도 3은 산소 존재 하에서 금속 표적으로부터 침착된 니켈 산화물의 히스테리시스 곡선을 도시한다.

- 도 4는 열처리 전(4BHT) 및 열처리 후(4AHT) 실시예 1에 관해 SIMS에 의해 분석한 원소 Ni의 부분 프로파일을 도시한다.

- 도 5는 열처리 전(5BHT) 및 열처리 후(5AHT) 실시예 2에 관해 SIMS에 의해 분석한 원소 Ni의 부분 프로파일을 도시한다.

도 1 및 2에서는 도면을 읽기 더 쉽게 하기 위해 상이한 층들 또는 상이한 요소들의 두께 사이의 비율이 엄격하게 준수되지 않는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 도 1은 투명 유리 기판(30)의 면(29) 상에 침착된 본 발명에 따른 기능성 단층 스택(35)의 구조를 도시하고, 여기서는 특히 은 또는 은 함유 금속 합금을 기재로 하는 단일의 기능성 층(140)이 2개의 반사방지 코팅, 즉, 기판(30) 방향으로 기능성 층(140) 아래에 위치하는 하부 반사방지 코팅(120) 및 기판(30) 반대쪽으로 기능성 층(140) 위에 위치하는 상부 반사방지 코팅(160) 사이에 위치한다.

[0044] 이 2개의 반사방지 코팅(120, 160) 각각은 적어도 1개의 유전 층(122, 126; 162, 168)을 포함하고, 바람직하게는 각각은 적어도 2개의 유전 층을 포함하고: 각 유전 코팅에 기능성 층(140)에 더 가까운, 바람직하게는 아연 산화물을 기재로 하는 유전 층(126, 162) 및 기능성 층(140)으로부터 더 먼, 바람직하게는 규소 질화물을 기재로 하는 유전 층(122, 168)이 포함된다.

[0045] 임의로, 한편으로 기능성 층(140)은 하부 반사방지 코팅(120)과 기능성 층(140) 사이에 위치하는 하부차단제 코팅(130) 바로 위에 침착될 수 있고, 다른 한편으로 기능성 층(140)은 기능성 층(140)과 상부 반사방지 코팅(160) 사이에 위치하는 상부차단제 코팅(150) 바로 아래에 침착될 수 있다.

[0046] 하부차단제 및/또는 상부차단제 층은 비록 금속성 형태로 침착되고 금속성 층으로 제시되긴 하지만, 때때로 실제로는 산화된 층이며, 그 이유는 그들의 기능 중 하나가 (특히 상부차단제 층의 경우에는) 기능성 층을 보호하기 위해 스택의 침착 동안에 산화되는 것이기 때문이다.

[0047] 본 발명에 따르면, 적어도 1개의 니켈 산화물 Ni_xO 층(하기 표 1의 층(135))이 상기 기판(30) 방향으로 기능성 층(140) 아래에 기능성 층(140)과 접촉해서 위치하고, 상기 니켈 산화물 Ni_xO 층의 물리적 두께가 적어도 0.3 nm, 실제로는 심지어 0.6 내지 8.0 nm, 실제로는 심지어 1.0 내지 5.0 nm이다.

[0048] 도 2에 도시된 바와 같이 스택이 이중 글레이징 구조의 다중 글레이징(100)에 이용될 때, 이 글레이징은 프레임 구조(90)에 의해 함께 지탱되고 삽입된 기체-충전된 캐비티(19)에 의해 서로 분리된 2개의 기판(60, 30)을 포함한다. 따라서, 각 기판(30, 60)은 각각 삽입된 기체-충전된 캐비티(19)와 접촉하는 내부 면(29, 61)을 포함하고, 기판(30, 60)의 다른 면(31, 59)은 각각 내부 공간(IS) 및 외부 공간(ES)과 접촉한다.

[0049] 따라서, 글레이징은 외부 공간(ES)과 내부 공간(IS) 사이에 분리를 제공한다.

[0050] 스택은 면 3 상에(건물에 들어가는 햇빛의 입사 방향을 고려할 때 건물 내부에 있는 가장 먼 시트 상에 및 기체-충전된 캐비티에 대면하는 그의 면 상에) 위치할 수 있다.

[0051] 도 2는 삽입된 기체-충전된 캐비티(19)와 접촉하는 기판(30)의 내부 면(29) 상에 위치하는 얇은 층들의 스택(35)이 이렇게 면 3 상에 위치하는 것(건물에 들어가는 햇빛의 입사 방향이 이중 화살표로 도시됨)을 도시하고, 기판(30)의 다른 면(31)은 내부 공간(IS)과 접촉한다.

[0052] 그러나, 또한, 이 이중 글레이징 구조에서 기판 중 하나가 라미네이팅된 구조를 나타내는 것을 구상할 수 있다.

[0053] 하기 모든 실시예에서, 층의 침착 조건은 다음과 같다:

[0054]

층	이용된 표적	침착 압력	기체
Si_3N_4	Si:Al 92:8 중량% 비	1.5×10^{-3} mbar	$Ar/(Ar + N_2)$의 비 22%
ZnO	Zn:O 50:50 원자% 비	2×10^{-3} mbar	$Ar/(Ar + O_2)$의 비 90%
NiCr	Ni:Cr 80:20원자% 비	8×10^{-3} mbar	Ar 10%
Ni_xO	Ni	5×10^{-3} mbar	$Ar/(Ar + O_2)$의 비 87%
Ni_yO	Ni	5×10^{-3} mbar	$Ar/(Ar + O_2)$의 비 81%
Ag	Ag	8×10^{-3} mbar	Ar 100%

[0055] 따라서, 침착되는 층은 4개의 카테고리로 분류될 수 있다:

[0056] i- 가시 영역의 전체 파장 범위에서 5 초과의 n/k 비를 나타내는 반사방지/유전 물질 층: Si_3N_4, ZnO;

[0057] ii- 적외 영역에서 및/또는 태양 방사선 영역에서 반사 특성을 갖는 물질로 제조된 금속성 기능성 층: Ag; 은이 가시 영역의 전체 파장 범위에서 $0 < n/k$ 비 < 5를 나타내고 그의 벌크 전기 비저항이 10^{-6} Ω.cm 미만임이 관찰되었음;

[0058] iii- 스택의 침착 동안에 기능성 층을 그의 성질의 변경으로부터 보호하도록 의도된 하부차단제 층 및 상부차단제 층;

[0059] iv- 니켈 산화물 Ni_xO 및 Ni_yO 층; 도 3은 이 2개의 층의 침착을 위한 조건을 도시함.

[0060] 또한, Ni_1O_1 세라믹 표적도 시험하였고, 하기 실시예에서 발견된 것과 유사한 결과를 초래하였음을 주목해야 한다.

[0061] 하기 모든 실시예에서, 얇은 층들의 스택은 쌩-고벵(Saint-Gobain)에 의해 유통되는 플래니클리어(Planiclear) 상표명의 4 ㎜의 두께를 갖는 맑은 소다 석회 유리로 제조된 기판 상에 침착된다.

[0062] 표 1에서는, "번호" 란은 도 1의 구성과 관련해서 층의 번호를 나타내고 두번째 란은 코팅을 나타내고; 세번째 란은 첫번째 란의 층을 위해 침착된 물질을 나타낸다.

[0063] 이 표 1에서는, 기판(30)이 층(122) 아래에 위치하고, 실시예의 층들은 이 기판(30)에서부터 시작해서 아래에서 위로 왼쪽 란이 나타내는 순서로 위치하고; 따라서, 도 1에 나타내지 않은 이 표에서 번호를 매긴 층들은 표 1에 나타낸 것과 동일한 방식으로 실시예에서 위치화된다.

표 1

실시예			1	2	3	4	5	6
번호								
168	160	Si_3N_4	20	20	20	20	20	20
162		ZnO	5	5	5	5	5	5
150		NiCr	1	1	1	1	1	1
140		Ag	10	10	10	10	10	10
136	130	Ni_yO	-	-	2	2		-
135		Ni_xO	-	5		3	1	5
134		Ni_yO	-	-		-	2	-
126	120	ZnO	5	5	5	5	5	-
122		Si_3N_4	20	20	20	20	20	20

[0064]

[0065] 표 2의 실시예의 시리즈에서, 실시예 2 내지 6의 경우, 니켈 산화물 층(134) 및/또는 (135) 및/또는 (136)은 하부 차단제 코팅(130) 내에 있고, 금속성 기능성 층(140)과 접촉한다.

[0066] 층(134) 또는 (136)의 니켈 산화물 Ni_yO은 층(135)의 니켈 산화물 Ni_xO과 상이하고: 산화 분위기에서 금속 표적으로부터 침착된 니켈 산화물의 히스테리시스 곡선을 도시하는 도 3(가로축은 산소 유량(sccm)을 나타내고 세로축은 표적의 말단에서의 전압을 나타냄)과 관련해서, Ni_xO는 산소-풍부 산화물(다시 말해서, 화학양론 초과의 산소, 또는 화학양론의 산소, 실제로는 심지어 약간 화학양론 미만의 산소)을 초래하는 표준 조건 하에서 침착되고, 반면 Ni_yO는 Ni-풍부 산화물(다시 말해서, 분명하게 화학양론 미만의 산소)을 초래하는 조건 하에서 침착된다. Ni_yO의 이용은 더 높은 광 흡수를 얻는 결과를 초래한다.

표 2

실시예	1	2	3
R (Ω/□)	4.7	4.5 (-5%)	3.9(-17%)
Abs (%)	9.4	9.4	10.0

[0067]

[0068] 표 2에 제시된 스택으로 코팅된 기판의 특징은 650℃에서 10분 동안 템퍼링 열처리 및 그 다음의 냉각 작업 후의 측정으로 이루어진다:

[0069] - R은 4점 프로브로 통상적으로 측정된 시트 저항(Ω/□)이고,

[0070] - Abs는 얇은 층들의 스택이 위에 침착된 기판의 주면 반대쪽에서 조명원 D65 2° 에 따라서 측정된 가시 영역에서의 광 흡수(%)이다.

[0071] 괄호 안의 값은 실시예 1로 이루어진 기준에 대한 시트 저항의 개선(감소)을 나타낸다.

[0072] 실시예 6과 실시예 2의 차이점은 실시예 2와 관련해서는(다른 실시예의 경우처럼) 니켈 산화물 Ni_xO 층(135)이 아연 산화물을 기재로 하는 층(126) 바로 위에 침착되고, 반면에 실시예 6과 관련해서는 니켈 산화물 Ni_xO 층(135)이 규소 질화물을 기재로 하는 층(122) 바로 위에 침착된다는 것이다. 이 실시예 6은 니켈 산화물 층이 아연 산화물을 기재로 하는 층 바로 위에 침착될 때 얻는 유리한 조건으로부터 이익을 얻지 못하기 때문에, 실시예 6의 시트 저항이 실시예 2의 시트 저항보다 높다는 것을 알아냈다.

[0073] 열처리는 레이저선(8) 아래로 10 m/분의 속도로 기판(30)의 전진 진행으로 이루어질 수 있었을 것이다.

예로서, 그러한 레이저선은 60 ㎛의 폭 및 25 W/mm의 전력을 가질 수 있고, 레이저선은 면(29)에서부터 가장 먼 층인 스택의 말단 층 방향으로 면(29)에 수직으로 배향되고, 다시 말해서, 도 1에서 보는 바와 같이 레이저선(곧은 흑색 화살표로 도시됨)을 스택 위에 위치시키고 레이저를 스택의 방향으로 배향시킨다.

[0074] 다른 시험들은 1 nm의 두께를 갖는 니켈 산화물 Ni_xO 층(135)으로 수행되었고, 유사한 결과를 주었다.

[0075] 다른 시험들은 15 nm의 두께를 갖는 은으로 제조된 금속성 기능성 층으로 수행되었고, 유사한 결과를 주었다.

[0076] 시트 저항의 놀라운 개선을 이해하려는 시도에서, 원소 Ni의 프로파일을 SIMS로 분석하였다:

[0077] - 실시예 1에 관해서는, 그것을 도 4에 나타낸다.

[0078] - 실시예 2에 관해서는, 그것을 도 5에 나타낸다.

[0079] 원소 Ni의 프로파일을 열처리 전(곡선 4BHT 및 5BHT) 뿐만 아니라 650℃에서 10분 동안 열처리한 다음 옥외에서 20℃의 그 부분의 온도로 냉각 후 분석하였다.

[0080] 이 2개의 도면에서, 가로축은 임의의 단위의 시간을 표시하고, 그것은 도면 위의 참조 부호에 의해 기억해내게 되는 상이한 층들을 위치화하는 것을 가능하게 하고; 세로축은 임의의 단위의 강도를 표시한다.

[0081] 곡선 4BHT와 곡선 4AHT의 비교는 NiCr로 제조된 차단제 층(150)의 상당한 양의 원소 Ni가 열처리 후에는 Ni 신호의 강도가 매우 강하게 떨어지기 때문에 이 층(150)에서 더 이상 발견되지 않는다는 것을 나타내고: 이것은 열처리로 인해 차단제 층의 구성 물질이 다른 곳으로 이동했다는 것을 암시한다.

[0082] 곡선 5BHT는 차단제 층(150) 및 Ni_xO로 제조된 층(135) 둘 모두에 Ni의 존재를 나타내고; 곡선 5AHT는 열처리로 인해 차단제 층(150)의 구성 물질이 습윤층(140)을 통해 Ni_xO로 제조된 층(135)으로 이동했고, 여기에 그것이 갇힌 방식으로 있다는 것을 암시한다.

[0083] 또한, 이 갇힘 효과는 실시예 2와 유사하지만 유일한 차이점으로서 NiCr로 제조된 것이 아니라 Ti로 제조된 차단제 층(150)을 갖는 스택에서도 관찰되었다.

[0084] 게다가, 실시예 2에 기초하여 Ni_xO 층(135)의 침착 방법이 얻는 개선에 영향을 미칠 수 있는지를 이해하려는 시도로 시험을 수행하였다. 이것은

[0085] i. 산소를 함유하고, 실제로는 심지어 추가로 중성 기체, 예컨대 아르곤을 함유하는 분위기에서 Ni만을 함유하는 금속 표적을 스퍼터링함으로써; 또는

[0086] ii. 중성 기체, 예컨대 아르곤을 함유하고, 실제로는 심지어 추가로 산소를 함유하는 분위기에서 Ni 및 산소 둘 모두를 함유하는 "세라믹" 표적을 스퍼터링함으로써

[0087] Ni_xO 층을 얻을 수 있기 때문이다.

[0088] <200>에 따른 금속성 기능성 층(140)의 은의 XRD에 의한 회절 피크가 경우 i에서 더 현저하였지만; 동일한 두께(5 nm)의 Ni_xO 층(135)에서는 실시예 1에 대해 시트 저항의 개선(감소)이 -5%로 동일하다는 것을 알아냈다.

[0089] 경우 i에서 침착된 Ni_xO 층(135)은 경우 ii에서와 동일한 효과를 나타내고: 그것은 동일한 정도의 규모로 시트 저항을 개선시킨다(감소시킨다)는 것을 알아냈다.

[0090] 실시예 2에 기초하여, 경우 i에서 침착된 19 nm의 두꺼운 Ni_xO 층(135)이 열처리 후에 실시예 1의 시트 저항에 대해 -28%의 감소로 시트 저항을 훨씬 더 개선했고(훨씬 더 감소시켰고); 하지만, 그 다음에 가시 영역에서의 광 흡수 Abs가 열처리 후에 36%로 증가했다는 것을 알아냈다.

[0091] 게다가, 상기 경우 i에 따라서 침착된 Ni_xO의 비저항은 열처리 전에는 190 μΩ.cm 정도, 즉, ITO의 비저항(대략 200 μΩ.cm)과 비슷한 값이고, 3 μΩ.cm 정도인 기능성 층(140)에 이용된 은의 비저항보다 훨씬 높고; 650℃에서 10 분 동안 열처리 후에는, 상기 경우 i에 따라서 침착된 이 동일한 Ni_xO의 비저항이 대략 30 μΩ.cm로 떨어진다는 것을 알아냈다.

[0092] 마지막으로, 여전히 실시예 2에 기초하여, Ni_xO 층(135)에 관해 2개의 다른 두께 3 nm 및 10 nm를 시험하였다. 열처리 후 시트 저항의 감소는 실시예 2와 동일한 정도의 규모이고: 실시예 1에 대해 -5%였다.

[0093] 실시예 2의 기계적 강도를 시험하여 실시예 1의 기계적 강도와 비교하였다: 실시예 2의 기계적 강도는 실시예 1의 기계적 강도만큼 좋고, 실은 때때로 높은 부하에서는 훨씬 더 좋다.

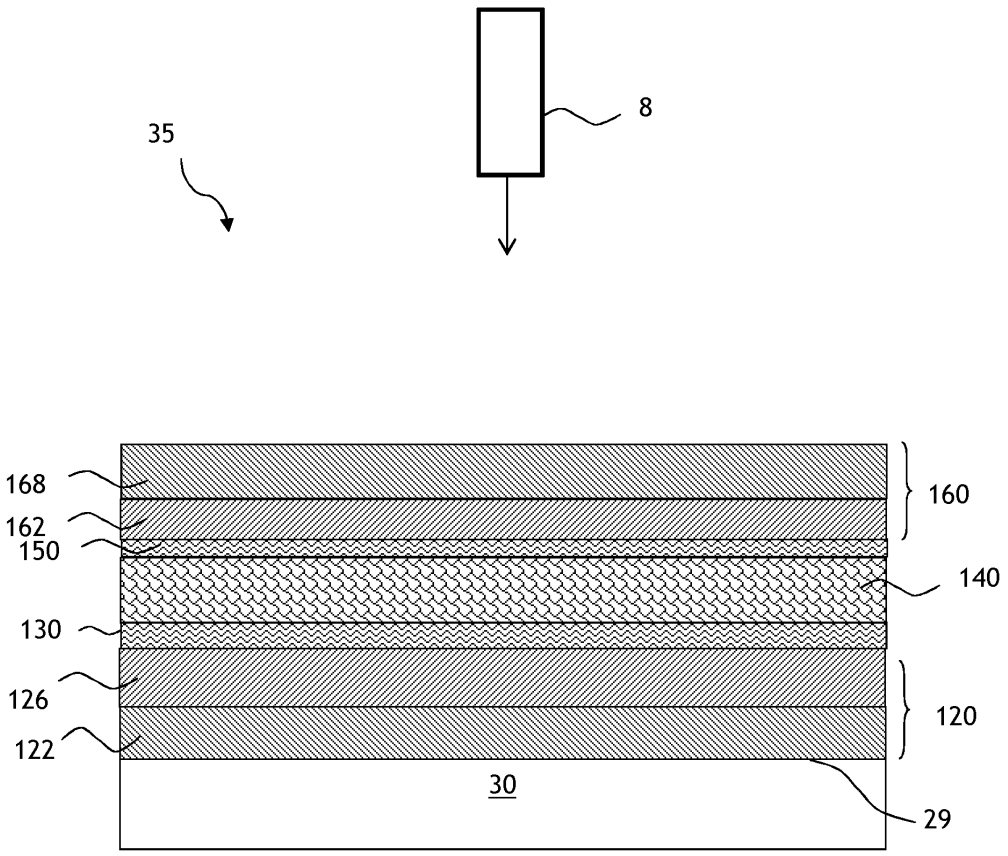
[0094] 게다가, 얻은 낮은 시트 저항 및 또한, 좋은 광학적 특성(특히, 가시 영역에서의 광 투과율)의 결과로, 본 발명에 따른 스택으로 코팅된 기판을 투명 전극 기판을 제조하는 데 이용하는 것이 가능하다.

[0095] 일반적으로, 투명 전극 기판은 임의의 가열되는 글레이징, 임의의 전기변색 글레이징, 임의의 디스플레이 스크린, 또는 광기전 셀(또는 패널) 및 특히, 투명 광기전 셀 배면시트에 적당할 수 있다.

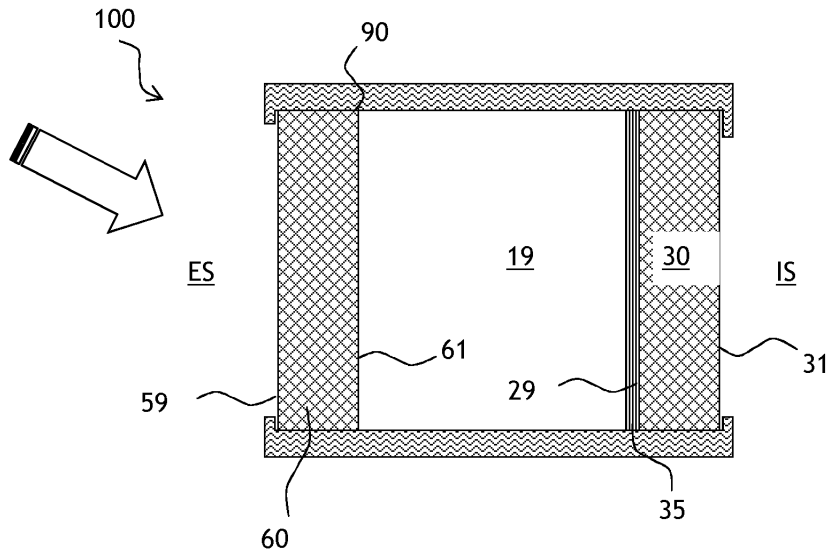
[0096] 본 발명을 앞의 본문에서는 예로서 서술한다. 관련 분야 숙련가는 본 발명의 상이한 대안적 형태를 생성할 수 있고, 하지만 청구범위에 의해 정해지는 특허의 범위로부터 벗어나지 않는다는 것을 이해한다.

도면

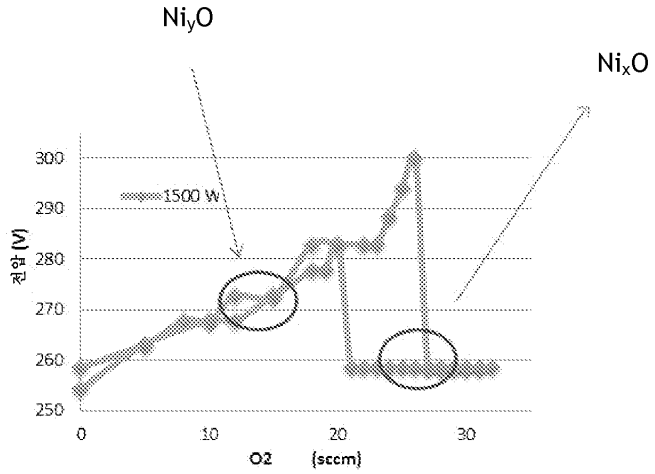
도면1



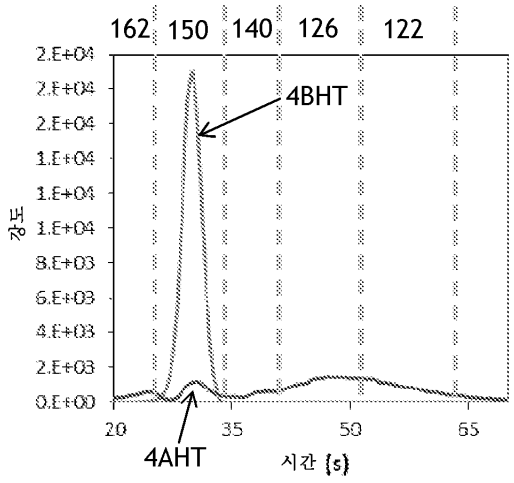
도면2


100
90
ES
19
30
IS
61
31
59
29
60
35

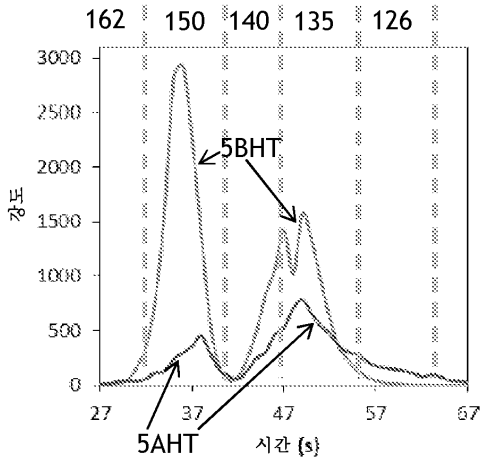
도면3


NiyO
NixO
1500 W
전압 (V)
300
290
280
270
260
250
0
10
20
30
O2 (sccm)

도면4


162
150
140
126
122
4BHT
4AHT
강도
2.E+04
1.E+04
8.E+03
6.E+03
4.E+03
2.E+03
0.E+00
20
35
50
65
시간 (s)

도면5


162
150
140
135
126
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
강도
5BHT
5AHT
27
37
47
57
67
시간 (s)