(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0010366
(43) 공개일자 2017년01월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 17/36 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C03C 17/366 (2013.01)
C03C 17/3618 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7032716
(22) 출원일자(국제) 2015년05월27일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2016년11월23일
(86) 국제출원번호 PCT/FR2015/051404
(87) 국제공개번호 WO 2015/181501
국제공개일자 2015년12월03일
(30) 우선권주장
1454870 2014년05월28일 프랑스(FR)

(71) 출원인
쌩-고뱅 글래스 프랑스
프랑스, 에프-92400 꾸르브브와 , 아비뉘 달자스 18
(72) 발명자
브로싸르 소피
미국 55419 미네소타주 미니애폴리스 더 불러버드 101 린데일 애버뉴 사우스 5320
(74) 대리인
양영준, 류현경

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **고온 처리에 내성인 은으로부터 제조된 기능성 층을 포함하는 재료의 수득 방법**

(57) 요 약

본 발명은 적어도 1개의 반사방지 코팅 위에 위치한 은으로부터 제조된 적어도 1개의 기능성 금속 층을 포함하는 얇은 층들의 적층체로 코팅된 투명한 기판을 포함하며, 상기 적층체로 코팅된 투명한 기판은 400℃ 초과의 온도 Tmax에서의 열 처리를 견디도록 의도된 것이고, 반사방지 코팅은 홀 결함을 생성하기 쉬운 적어도 1개의 유전 층을 포함하는 것인 재료의 수득 방법에 관한 것이며, 상기 방법은 일련의 하기 단계: - 홀 결함을 생성하기 쉬운 적어도 1개의 유전 층을 포함하는 반사방지 코팅을 투명한 기판 상에 침착하는 단계, 이어서 - 홀 결함을 생성하기 쉬운 유전 층을 열 전처리에 적용하는 단계, 이어서 - 은으로부터 제조된 적어도 1개의 기능성 금속 층을 침착시키는 단계를 포함한다.

(52) CPC특허분류
C03C 17/3644 (2013.01)
C03C 2217/734 (2013.01)
C03C 2218/31 (2013.01)
Y02P 40/57 (2015.11)

명 세 서

청구범위

청구항 1

적어도 1개의 반사방지 코팅 위에 위치한 적어도 1개의 은-기재의 기능성 금속 층을 포함하는 얇은 층들의 적층체로 코팅된 투명한 기판을 포함하며, 상기 적층체로 코팅된 투명한 기판은 400℃ 초과의 온도 Tmax에서의 열 처리에 적용되도록 의도된 것이고, 반사방지 코팅은 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 적어도 1개의 유전 층을 포함하는 것인 재료의 수득 방법이며,

일련의 하기 단계:

- 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 적어도 1개의 유전 층을 포함하는 반사방지 코팅을 투명한 기판 상에 침착시키고, 이때 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 유전 층을 캐소드 스퍼터링에 의해 침착시키는 것인 단계, 이어서

- 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 유전 층을 열 전처리에 적용하는 단계, 이어서

- 상기 적어도 1개의 은-기재의 기능성 금속 층을 침착시키는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 기판이 유리, 특히 소다-석회-실리카 유리로 제조된 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 유전 층이 티타늄 산화물, 니오븀 산화물 및 주석 산화물을 기재로 하는 층으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 적층체가, 각각 적어도 1개의 유전 층을 포함하는 적어도 2개의 반사방지 코팅을, 각각의 기능성 금속 층이 2개의 반사방지 코팅 사이에 위치하도록 포함하고; 상기 방법이 은-기재의 기능성 금속 층 위에 반사방지 코팅을 침착시키는 단계를 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 적층체로 코팅된 기판을 450℃ 초과, 바람직하게는 500℃의 온도 Tmax에서의 열 처리에 적용하는 것인 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 열 처리가 어닐링, 벤딩 및/또는 템퍼링인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 층의 각각의 점을 300℃ 이상, 바람직하게는 400℃ 초과의 온도에 이르게 할 수 있는 에너지를 제공함으로써 열 전처리를 수행하는 것인 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 1초 이하, 실제로 심지어 0.5초의 시간 구간 동안 층의 각각의 점을 300℃ 이상의 온도에 이르게 할 수 있는 에너지를 제공함으로써 열 전처리를 수행하는 것인 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 파장이 500 내지 2000 ㎚, 특히 700 내지 1100 ㎚, 실제로 심지어 800 내지 1000 ㎚의 범위 내에 있는 방사선을 사용하여 열 전처리를 수행하는 것인 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 유전 층이 5 ㎚ 초과, 바람직하게는 8 내지 20 ㎚의 두께를 갖는 것인 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 유전 층이 1개 이상의 층에 의해 기능성 층으로부터 분리되고; 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 층과 기능성 층 사이에 삽입된 모든 층의 두께가 20 ㎚ 이하, 바람직하게는 15 ㎚ 이하인 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 반사방지 코팅의 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 유전 층이 1개 이상의 층에 의해 기능성 층으로부터 분리되고; 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 층과 기능성 층 사이에 삽입된 모든 층의 두께가 6 ㎚ 이상, 바람직하게는 7.5 ㎚ 이상인 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 유전 층이, 열 처리의 온도 Tmax보다 더 낮은 온도 범위 내에서 일어나며, 50℃ 미만의 온도의 변동에 대해 0.1 GPa 초과의 응력 값의 변동에 상응하는 응력 점프를 나타내는 유전 층으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 층의 각각의 점을 응력 점프가 일어나는 온도 범위에 위치하는 온도 이상의 온도에 이르게 할 수 있는 에너지를 제공함으로써 열 전처리를 수행하는 것인 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 적어도 1개의 은-기재의 기능성 금속 층을 포함하는 얇은 층들의 적층체로 코팅된 투명한 기판을 포함하는 재료, 예컨대 글레이징을 수득하는 방법에 관한 것이다. 재료는 고온 열 처리에 적용되도록 의도된다.

배 경 기 술

[0002] 은-기재의 기능성 금속 층 (또는 은 층)은 전기 전도 및 적외 (IR) 선의 반사라는 유리한 성질을 가지며, 따라서 이는 진입하는 태양 에너지의 양을 감소시키는 것을 목표로 하는 "태양 제어" 글레이징에서의 및/또는 건물 또는 차량의 외부 쪽으로 소산되는 에너지의 양을 감소시키는 것을 목표로 하는 "저-e" 글레이징에서의 용도를 갖는다.

[0003] 이들 은 층은 일반적으로 적층체의 광학적 성질을 조절할 수 있게 하는 여러 개의 유전 층을 포함하는 반사방지 코팅들 사이에 침착된다. 부가적으로, 이들 유전 층은 은 층을 화학적 또는 기계적 공격으로부터 보호할 수 있게 한다.

[0004] 재료의 광학적 및 전기적 성질은 은 층의 품질, 예컨대 그의 결정질 상태, 그의 균일성 및 또는 그의 환경, 예컨대 은 층 위에 및 아래에 위치한 층의 속성에 직접 좌우된다.

[0005] 본 발명은 매우 특히 고온 열 처리, 예컨대 어닐링, 벤딩 및/또는 템퍼링에 적용되는 재료에 관한 것이다. 고온 열 처리는 은 층 내에서의 변질을 초래하고 특히 결함을 초래할 수 있다. 이들 결함 중 일부는 홀(hole) 형태로 존재한다.

[0006] "홀" 유형의 결함은 원형 또는 수지형 형태를 나타내는 은이 없는 영역의 출현, 다시 말해서 은 층의 부분적 비젖음(dewetting)에 상응한다.

[0007] 결함의 존재는 일반적으로 강렬한 광 하에서 보이는 "헤이즈"로서 공지되어 있는 발광 헤일로(halo)의 출현에 의해 시각적으로 반영되는 광 산란 현상을 초래한다. 헤이즈는 2.5° 초과의 각도로 산란되는 투과된 광의 양에 상응한다.

[0008] 또한, 이들 결함의 존재는 전도도의 감소 및 기계적 강도의 감소 및 부식 점 출현에 대한 더 큰 민감성을 초래하는 것으로 보인다. 이들 부식 점은 심지어 보통의 광에서도 종종 보인다.

[0009] 이들 결함의 형성의 이유 및 메카니즘은 아직 잘 이해되지 않고 있다. 홀 유형의 결함의 발생은 은 층 위에 및 아래에 위치한 반사방지 코팅을 구성하는 유전 층의 속성에 크게 좌우되는 것으로 보인다. 적층체 내의 특정한 유전 재료, 특히 특정한 산화물의 존재는 특정한 결함의 형성을 증가시킨다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 우수한 광학적, 기계적 및 부식 내성 성질을 유지하면서도 벤딩, 템퍼링 및/또는 어닐링 유형의 고온 열 처리를 겪을 수 있는 적층체로 코팅된 기판을 포함하는 재료를 수득하는 방법을 개발하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 출원인은, 특히 은 층 아래에 위치한, 반사방지 코팅 내의 티타늄 산화물 (TiO_2), 니오븀 산화물 (Nb_2O_5) 또는 주석 산화물 (SnO_2)을 기재로 하는 층의 존재는 고온 열 처리 동안 은 층 내에서의 홀 유형의 결함의 형성을 촉진한다는 것을 발견하였다. 사실, 이들 재료는 이들의 높은 굴절률로 인해 광학적으로 유리한 재료이다.

[0012] 본 출원인은, 은 층의 침착 전에, 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 층 상에서 열 전처리를 수행하면, 완전한 적층체의 열 처리 동안 이들 홀이 출현하는 것을 방지할 수 있다는 것을 발견하였다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명은 적어도 1개의 반사방지 코팅 위에 위치한 적어도 1개의 은-기재의 기능성 금속 층을 포함하는 얇은 층들의 적층체로 코팅된 투명한 기판을 포함하며, 상기 적층체로 코팅된 투명한 기판은 400℃ 초과의 온도 Tmax에서의 열 처리에 적용되도록 의도된 것이고, 반사방지 코팅은 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 적어도 1개의 유전 층을 포함하는 것인 재료의 수득 방법으로서,

[0014] 일련의 하기 단계:

[0015] - 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 적어도 1개의 유전 층을 포함하는 반사방지 코팅을 투명한 기판 상에 침착시키는 단계, 이어서

[0016] - 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 유전 층을 열 전처리에 적용하는 단계, 이어서

[0017] - 적어도 1개의 은-기재의 기능성 금속 층을 침착시키는 단계

[0018] 를 포함하는 방법에 관한 것이다.

[0019] 본 발명의 방법은 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 얇은 층이 적층체 내에 존재함에도 불구하고 유리한 성질을 수득할 수 있게 한다.

[0020] 최고 온도 Tmax는 적층체로 코팅된 투명한 기판이 적용되는 열 처리 동안에 달성되는 가장 높은 온도에 상응한다.

[0021] 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 층을 전처리하면, 적층체로 코팅된 기판을 열 처리에 적용하는 경우에 비젖음 및 수지형 홀 유형의 결함이 은 층 내에 출현하는 것을 상당히 방지할 수 있다.

[0022] 적층체는, 특히 자기장에 의해 보조되는, 캐소드 스퍼터링에 의해 침착된다 (마그네트론 공정). 적층체의 각각의 층은 캐소드 스퍼터링에 의해 침착될 수 있다.

[0023] 달리 언급되지 않는 한, 본 문헌에서 언급되는 두께는 물리적 두께이다. 얇은 층은 0.1 ㎚ 내지 100마이크로미터의 두께를 나타내는 층을 의미하는 것으로 이해된다.

[0024] 내용 전체에 걸쳐, 본 발명에 따른 기판은 수평으로 위치되는 것으로 간주된다. 얇은 층들의 적층체는 기판 위에 침착된다. 표현 "위에" 및 "아래에" 및 "하부" 및 "상부"의 의미는 이러한 배향에 대해서 고려되어야 한다. 구체적으로 명기되지 않는 한, 표현 "위에" 및 "아래에"는 반드시 2개의 층들 및/또는 코팅들이 서로 접촉하도록 위치되는 것을 의미하지는 않는다. 한 층에 또 다른 층 또는 코팅을 "접촉"하도록 침착시킨다고 명시된 경

우에, 이는 이들 2개의 층들 사이에 1개 이상의 층이 삽입될 수 없다는 것을 의미한다.

[0025] 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 유전 층은 티타늄 산화물 (TiO_2), 니오븀 산화물 (Nb_2O_5) 또는 주석 산화물 (SnO_2)를 기재로 하는 층으로부터 선택된다.

[0026] 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 유전 층은 캐소드 스퍼터링에 의해 침착된다.

[0027] 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 유전 층은 5 nm 초과, 바람직하게는 8 내지 20 nm의 두께를 갖는다.

[0028] 본 발명에 따라 제공된 해결책은 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 얇은 층이 결함을 유도하도록 은-기재의 기능성 층에 충분히 가깝게 존재하는 경우에 적합하다. 이는, 특정한 개수의 유전 층을 갖는 반사방지 코팅을 포함하는 복잡한 적층체의 경우에, 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 층이 결함을 생성하기 쉽지 않거나 돔(dome) 유형의 결함을 생성하기 쉬운 두꺼운 두께의 1개 이상의 층에 의해 은-기재의 기능성 층으로부터 분리되어 있으면, 홀 유형의 결함을 생성하는 능력이 약해지고, 실제로 심지어는 없어지기 때문이다.

[0029] 반사방지 코팅의 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 얇은 층은 1개 이상의 층에 의해 기능성 층으로부터 분리되고; 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 층과 기능성 층 사이에 삽입된 모든 층의 두께는 20 nm 이하, 바람직하게는 15 nm 이하이다.

[0030] 은-기재의 기능성 금속 층의 침착 전의 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 얇은 층의 열 전처리를 임의의 가열 공정을 통해 수행할 수 있다. 전처리를, 기판을 퍼니스 또는 오븐 내에 넣거나 기판을 방사선에 적용함으로써, 수행할 수 있다.

[0031] 열 전처리를 유리하게는, 처리될 층으로 코팅된 기판을 방사선, 바람직하게는 적어도 1개의 레이저 라인의 형태로 상기 층 상에 집광된 레이저 방사선에 적용함으로써 수행한다.

[0032] 열 전처리를, 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 얇은 층의 각각의 점을 바람직하게는 300℃ 이상, 특히 350℃, 실제로 심지어 400℃, 심지어 500℃ 또는 600℃의 온도에 이르게 할 수 있는 에너지를 제공함으로써 수행할 수 있다. 코팅의 각각의 점은 1초 이하, 실제로 심지어 0.5초, 유리하게는 0.05 내지 10 ms, 특히 0.1 내지 5 ms 또는 0.1 내지 2 ms의 범위 내의 시간 구간 동안 열 전처리에 적용된다.

[0033] 방사선의 파장은 바람직하게는 500 내지 2000 nm, 특히 700 내지 1100 nm, 실제로 심지어 800 내지 1000 nm의 범위 내이다. 808 nm, 880 nm, 915 nm, 940 nm 또는 980 nm로부터 선택되는 1개 이상의 파장에서 방사하는 고출력 레이저 다이오드가 특히 매우 적합한 것으로 판명되었다.

[0034] 열 전처리를 또한, 종래의 가열 장치, 예컨대 적외선 램프로부터 유래된 적외 방사선에 기판을 적용함으로써, 수행할 수 있다.

[0035] 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 얇은 층은 상기 층을 형성하도록 의도된 원소를 포함하는 금속 또는 세라믹 타겟으로부터 침착될 수 있다. 이들 층은 산화성 분위기 또는 비-산화성 분위기 (다시 말해서, 산소의 의도적인 도입이 없음), 바람직하게는 희가스(들) (He, Ne, Xe, Ar 또는 Kr)로 이루어진 산화성 분위기에서 침착될 수 있다.

[0036] 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 얇은 층이 티타늄 산화물을 기재로 하는 층인 경우에, 이러한 층은 TiO_2 형태로서 완전히 산화되거나 부분적으로 아산화될 수 있다. 이러한 층은 또한 임의로, 예를 들어 지르코늄으로, 도핑될 수 있다. 따라서 이는 부분적으로 아산화되는 경우에, 화학량론적인 형태가 아니라 TiO_x 유형의 아화학량론적인 형태로서 침착되는데, 여기서 x는 티타늄 산화물 TiO_2의 화학량론과는 상이한 수이고, 다시 말해서 2와 상이하고, 바람직하게는 2 미만이고, 특히 산화물의 정상적인 화학량론의 0.75배 내지 0.99배이다. TiO_x는 특히 $1.5 < x < 1.98$ 또는 $1.5 < x < 1.7$, 실제로 심지어 $1.7 < x < 1.95$인 것일 수 있다.

[0037] 티타늄 산화물의 층은 세라믹 타겟 또는 티타늄 금속 타겟으로부터 침착될 수 있다.

[0038] 니오븀 산화물의 층은 Nb_2O_5 세라믹 타겟 또는 니오븀 금속 타겟으로부터 침착될 수 있다.

[0039] 주석 산화물의 층은 SnO_2 세라믹 타겟 또는 주석 금속 타겟으로부터 침착될 수 있다.

[0040] 은-기재의 기능성 층의 두께는, 선호도가 높은 순으로, 5 내지 20 nm, 8 내지 15 nm이다.

[0041] 은-기재의 기능성 금속 층은 차단 층과 접촉할 수 있다. 차단 하층은, 기판에 대해 정의된 위치에서 볼 때, 기능성 층 아래에 위치된 차단 층에 상응한다. 기판 반대편 쪽에 있는 기능성 층 상에 위치된 차단 층은 차단 상층으로서 공지되어 있다.

[0042] 차단 층은 NiCr, NiCrN, $NiCrO_x$, NiO 또는 NbN을 기재로 하는 층으로부터 선택된다. 각각의 차단 층의 두께는 0.5 ㎚ 이상 및 4.0 ㎚ 이하이다.

[0043] 적층체는, 각각 적어도 1개의 유전 층을 포함하는 적어도 2개의 반사방지 코팅을 포함하고, 각각의 기능성 금속 층은 2개의 반사방지 코팅 사이에 위치된다. 방법은 은-기재의 기능성 금속 층 위에 반사방지 코팅을 침착시키는 단계를 부가적으로 포함한다.

[0044] 반사방지 코팅은 장벽 기능을 갖는 유전 층 및/또는 안정화 기능을 갖는 유전 층을 포함할 수 있다.

[0045] 반사방지 코팅의 유전 층은 티타늄, 규소, 알루미늄, 주석 및 아연으로부터 선택되는 1종 이상의 원소의 산화물 또는 질화물로부터 선택될 수 있다.

[0046] 반사방지 코팅 또는 코팅들의 유전 층은 바람직하게는 자기장에 의해 보조되는 캐소드 스퍼터링에 의해 침착된다.

[0047] 안정화 기능을 갖는 유전 층은 기능성 층과 이러한 층 사이의 계면을 안정화시킬 수 있는 재료로 제조된 층을 의미하는 것으로 이해된다. 안정화 기능을 갖는 유전 층은 바람직하게는 결정질 산화물을 기재로 하고, 특히, 임의로 적어도 1종의 다른 원소, 예컨대 알루미늄으로 도핑된, 아연 산화물을 기재로 한다. 안정화 기능을 갖는 유전 층 또는 층들은 바람직하게는 아연 산화물 층이다. 이는, 예를 들어 아연 산화물을 기재로 하는, 안정화 기능을 갖는 층은 은-기재의 기능성 층의 접착 및 결정화를 용이하게 하고 그의 품질 및 그의 고온 안정성을 향상시키기 때문에, 이것이 기능성 층 아래에 존재하는 것이 유리하기 때문이다. 또한, 예를 들어 아연 산화물을 기재로 하는, 안정화 기능을 갖는 층은 기능성 층 위에 존재하는 것이 유리하다.

[0048] 따라서 안정화 기능을 갖는 유전 층 또는 층들은 적어도 1개의 은-기재의 기능성 금속 층 또는 각각의 은-기재의 기능성 금속 층 위에 및/또는 아래에, 이와 직접 접촉하거나 차단 층에 의해 분리된 것으로 관찰될 수 있다. 바람직하게는, 각각의 은-기재의 기능성 금속 층은, 상부 층이 바람직하게는 아연 산화물을 기재로 하는 안정화 기능을 갖는 유전 층인 것인 반사방지 코팅의 위에 존재하고/하거나, 하부 층이 바람직하게는 아연 산화물을 기재로 하는 안정화 기능을 갖는 유전 층인 것인 반사방지 코팅의 아래에 존재한다.

[0049] 안정화 기능을 갖는 이러한 유전 층은 5 ㎚ 이상의 두께, 특히 5 내지 25 ㎚, 더 좋게는 8 내지 15 ㎚의 두께를 가질 수 있다.

[0050] 따라서 반사방지 코팅의 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 얇은 층은 일반적으로 반사방지 코팅의 안정화 층 및 임의로 차단 층에 의해 기능성 층으로부터 분리된다.

[0051] 반사방지 코팅의 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 얇은 층은 1개 이상의 층에 의해 기능성 층으로부터 분리되고; 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 층과 기능성 층 사이에 삽입된 모든 층의 두께는 6 ㎚ 이상, 바람직하게는 7.5 ㎚ 이상이다.

[0052] 장벽 기능을 갖는 유전 층은 고온에서 주위 분위기로부터 또는 투명한 기판으로부터 유래하는 산소, 알칼리성 재료 및 물이 기능성 층 쪽으로 확산하는 것에 대한 장벽을 형성할 수 있는 재료로 제조된 층을 의미하는 것으로 이해된다. 장벽 기능을 갖는 유전 층은, 임의로 1종 이상의 다른 원소, 예컨대 알루미늄으로 도핑된, 산화물, 예컨대 SiO_2, 규소 질화물 Si_3N_4 및 산질화물 SiO_xN_y로부터 선택되는 규소 화합물을 기재로 할 수 있거나, 알루미늄 질화물 AlN을 기재로 할 수 있거나, 주석 아연 산화물을 기재로 할 수 있다.

[0053] 열 처리에 적용되도록 의도된 적층체로 코팅된 투명한 기판은

[0054] - 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 적어도 1개의 얇은 층을 포함하는 반사방지 코팅,

[0055] - 임의로 차단 층,

[0056] - 은-기재의 기능성 금속 층,

[0057] - 반사방지 코팅

[0058] 을 포함할 수 있다.

[0059] 유리한 실시양태에 따라, 적층체는

[0060] - 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 적어도 1개의 얇은 층 및 응력 점프(stress jump)를 나타내는 층을 은-기재의 기능성 금속 층으로부터 분리하는 아연 산화물을 기재로 하는 안정화 기능을 갖는 유전 층을 포함하는 은-기재의 기능성 금속 층 아래에 위치한 반사방지 코팅,

[0061] - 임의로, 아연 산화물을 기재로 하는 안정화 기능을 갖는 유전 층과 바로 접촉하도록 위치한, 차단 층,

[0062] - 차단 층과 바로 접촉하도록 위치한 은-기재의 기능성 금속 층,

[0063] - 임의로 차단 상층,

[0064] - 은-기재의 기능성 금속 층 위에 위치한 반사방지 코팅,

[0065] - 임의로 상부 보호 층

[0066] 을 포함할 수 있다.

[0067] 또 다른 유리한 실시양태에 따라, 적층체는, 기판으로부터 출발하여,

[0068] - 장벽 기능을 갖는 적어도 1개의 유전 층 및 안정화 기능을 갖는 적어도 1개의 유전 층을 포함하는 반사방지 코팅,

[0069] - 임의로 차단 층,

[0070] - 기능성 층,

[0071] - 안정화 기능을 갖는 적어도 1개의 유전 층 및 장벽 기능을 갖는 유전 층을 포함하는 반사방지 코팅

[0072] 을 포함할 수 있다.

[0073] 적층체는, 특히 긁힘-내성 성질을 부여하기 위해, 적층체의 마지막 층으로서 침착된 상부 보호 층을 포함할 수 있다. 이들 상부 보호 층은 바람직하게는 2 내지 5 ㎚의 두께를 갖는다.

[0074] 기판은 열 처리의 고온을 견딜 수 있는 임의의 재료로 제조될 수 있다. 본 발명에 따른 투명한 기판은 바람직하게는 경질 무기 재료, 예컨대 유리, 특히 소다-석회-실리카 유리로 제조된다. 기판의 두께는 일반적으로 0.5 ㎜ 내지 19 ㎜에서 다양하다. 기판의 두께는 바람직하게는 6 ㎜ 이하, 실제로 심지어 4 ㎜이다.

[0075] 본 출원인은, 열 처리 동안에 홀을 생성하기 쉬운 산화물을 기재로 하는 층들 중에서, 얇은 층으로서 기판 상에 침착된, 일부 산화물은 응력 점프를 나타낸다는 것을 발견하였다. 응력 점프는 온도에 따른 응력 변화와 연관된 곡선의 기울기의 상당한 변화에 상응한다.

[0076] 온도에 따른 응력을 측정하는 공정은 공지되어 있다. 논문 ("Effect of postdeposition annealing on the structure, composition, and the mechanical and optical characteristics of niobium and tantalum oxide films", Applied Optics, Vol. 51, Issue 27, pp. 6498-6507, by Eda Çetinörgü Goldenberg, Jolanta-Ewa Klemberg-Sapieha and Ludvik Martinu)에는 특히 니오븀 산화물에 대한 온도에 따른 응력 변화의 곡선이 기술되어 있다. 니오븀 산화물에 대해 수득된 결과와 유사한 결과가 티타늄 산화물의 경우에도 수득되었다. 구체적으로, 티타늄 산화물을 기재로 하는 층 또는 니오븀 산화물을 기재로 하는 층은 75℃ 미만의 온도 변동에 대해 0.1 GPa 초과의 변동을 나타낼 수 있다.

[0077] 응력 점프는 열 처리 동안에 층을 구성하는 재료의 결정화와 관련될 수 있다. 이는, 냉각 후에, 재료의 응력 값이 열 처리 전의 것보다 더 높기 때문이다. 일단 응력 점프가 수행되고 나면, 얇은 층은, 응력 점프가 다시 일어나지 않고서, 가열 및 냉각될 수 있다.

[0078] 응력 점프는 일반적으로 열 처리의 온도 Tmax보다 더 낮은 온도 범위 내에서 발생한다.

[0079] 은 층의 침착 전에, 응력 점프를 나타내는 층의 열 전처리를 수행하면, 완전한 적층체의 열 처리 동안에 이러한 응력 점프가 일어나는 것을 방지할 수 있다. 이러한 경우에, 은 층은 응력 점프를 나타내는 층에 가깝게 존재하기 때문에 변형을 겪지 않는다.

[0080] 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 유전 층은, 열 처리의 온도 Tmax보다 더 낮은 온도 범위 내에서 일어나며, 50℃ 미만의 온도의 변동에 대해 0.1 GPa 초과의 응력 값의 변동에 상응하는 응력 점프를 나타내는 유전 층으로부

터 선택된다. 열 전처리 5를, 상기 층의 각각의 점을 응력 점프가 일어나는 온도 범위에 위치하는 온도 이상의 온도에 이르게 할 수 있는 에너지를 제공함으로써 수행한다.

[0081] 열 전처리를 유리하게는, 임의의 점에서, 적층체를 포함하는 면 반대편의 기판의 면을 150℃ 이하의 온도에서 유지하면서, 층의 각각의 점이 300℃ 이상의 온도에 이르도록 수행한다.

[0082] "층의 점"은 특정한 순간에 처리를 겪는 층의 영역을 의미하는 것으로 이해된다. 본 발명에 따라, 층 전체 (따라서 각각의 점)는 300℃ 이상의 온도에 이르지만 층의 각각의 점이 반드시 동시에 처리되지는 않는다. 층은 동일한 순간에 전체가 처리될 수 있고, 층의 각각의 점은 동시에 300℃ 이상의 온도에 이른다. 대안으로서, 층은 층 또는 점들의 조립체의 상이한 점들이 연속적으로 300℃ 이상의 온도에 이르도록 처리될 수 있고, 이러한 두 번째 방식은 산업적 규모의 연속적 실시의 경우에 더 흔히 사용된다.

[0083] 이들 열 전처리는, 기판 전체의 상당한 가열 없이, 층만의 가열, 기판의 제한된 영역의 적당한 제어된 가열, 및 따라서 파단 문제의 방지라는 이점을 나타낸다. 따라서 본 발명의 실시를 위해, 응력 점프를 나타내는 처리된 층을 보유하는 면 반대편의 기판의 면의 온도가 150℃를 초과하지 않는 것이 바람직하다. 이러한 특성을, 기판이 아닌 층의 가열에 특히 적합한 가열 방법을 선택함으로써, 및 사용된 가열 방법에 따라 가열 시간 또는 세기 및/또는 다른 변수를 제어함으로써, 수득한다. 바람직하게는, 얇은 층의 각각의 점을 일반적으로 1초 이하, 실제로 심지어 0.5초의 시간 구간 동안 본 발명에 따른 처리에 적용한다 (다시 말해서, 300℃ 이상의 온도에 이르게 함).

[0084] 가장 큰 기판 (예를 들어 길이 6 m 및 너비 3 m)의 경우에 파단된 부분의 개수를 가능한 한 제한하기 위해, 100℃ 이하, 특히 50℃의 온도를 바람직하게는 처리 내내 응력 점프를 나타내는 층이 침착된 면 반대편의 기판의 면의 모든 점에서 유지한다.

[0085] 가열 변수, 예컨대 가열 수단의 출력 또는 가열 시간은 사례별로 관련 기술분야의 통상의 기술자에 의해 다양한 변수, 예컨대 가열 공정의 속성, 층의 두께, 처리될 기판의 크기 및 두께 등에 따라 조절될 수 있다.

[0086] 열 전처리 단계는 바람직하게는 처리될 층으로 코팅된 기판을 방사선, 바람직하게는 적어도 1개의 레이저 라인의 형태로 상기 층 상에 집광된 레이저 방사선에 적용하는 것으로 이루어진다. 레이저는 단지 작은 표면적 (전형적으로 대략 수분의 일 ㎟ 내지 수백 ㎟)을 조사할 수 있기 때문에, 전체 표면을 처리하기 위해서는, 레이저 빔을 기판의 면에서 이동시키는 시스템 또는 기판의 전체 너비를 동시에 조사하는 인라인 레이저 빔을 형성하는, 이 아래에서 기판이 전방 전진하는 것인 시스템을 제공할 필요가 있다.

[0087] 최고 온도는 통상적으로 고려되는 코팅의 점이 레이저 라인 아래를 통과하는 시점에 존재한다. 특정한 순간에, 레이저 라인 아래 및 그의 바로 주위에 (예를 들어, 1밀리미터 미만에) 위치한 코팅의 표면의 점만이 통상적으로 300℃ 이상의 온도에 있게 된다. 레이저 라인의 하류를 포함하여, (전방 전진 방향을 따라 측정된) 레이저 라인까지의 거리가 2 ㎜ 초과, 특히 5 ㎜인 경우에, 코팅의 온도는 통상적으로 50℃ 이하, 심지어 40℃ 또는 30℃이다.

[0088] 레이저 방사선은 바람직하게는 1개 이상의 레이저 공급원 및 또한 형성 및 방향전환(redirecting) 광학부를 포함하는 모듈에 의해 생성된다.

[0089] 레이저 공급원은 전형적으로 레이저 다이오드 또는 섬유 또는 디스크 레이저이다. 레이저 다이오드는, 전기 공급 출력과 관련하여, 작은 공간을 필요로 하기 위해, 높은 출력 밀도를 경제적으로 달성할 수 있게 한다.

[0090] 레이저 공급원으로부터 유래된 방사선은 바람직하게는 연속적이다.

[0091] 형성 및 방향전환 광학부는 바람직하게는 렌즈 및 거울을 포함하고, 방사선의 위치설정, 균일화 및 집광 수단으로서 사용된다.

[0092] 위치설정 수단의 목적은, 경우에 따라, 레이저 공급원에 의해 방사된 방사선을 라인을 따라 배열하는 것이다. 이는 바람직하게는 거울을 포함한다. 균일화 수단의 목적은 라인을 따라 모두 균일한 선형 출력 밀도를 수득하기 위해 레이저 공급원의 공간 프로필을 중첩시키는 것이다. 균일화 수단은 바람직하게는 입사 빔을 2차 빔으로 분리할 수 있게 하고 상기 2차 빔을 균일한 라인으로 재조합할 수 있게 하는 렌즈를 포함한다. 방사선을 집광하기 위한 수단은 방사선을 요망되는 길이 및 요망되는 너비의 라인의 형태로 처리될 코팅 상에 집광할 수 있게 한다. 집광 수단은 바람직하게는 수렴 렌즈를 포함한다.

[0093] 단지 하나의 레이저 라인이 사용되는 경우에, 라인의 길이는 유리하게는 기판의 너비와 같다.

[0094] 레이저 라인의 선형 출력 밀도는 바람직하게는 300 W/㎝ 이상, 유리하게는 350 또는 400 W/㎝, 특히 450 W/㎝, 실제로 심지어 500 W/㎝ 및 심지어 550 W/㎝이다. 이는 심지어 유리하게는 600 W/㎝ 이상, 특히 800 W/㎝, 실제로 심지어 1000 W/㎝이다. 선형 출력 밀도는 레이저 라인 또는 각각의 레이저 라인이 코팅 상에 집광된 지점에서 측정된다. 라인을 따라 출력 검출기, 예를 들어 열량측정형 출력계, 예컨대, 특히, 코헤렌트 인크.(Coherent Inc.)로부터의 빔파인더(BeamFinder) S/N 2000716 출력계를 위치시킴으로써 이를 측정할 수 있다. 출력 밀도는 유리하게는 라인 또는 각각의 라인의 전체 길이를 따라 균일하게 분배된다. 바람직하게는, 최고 출력 밀도와 최저 출력 밀도 사이의 차는 평균 출력 밀도의 10% 미만인 값을 갖는다.

[0095] 코팅에 제공되는 에너지 밀도는 바람직하게는 20 J/㎠ 이상, 실제로 심지어 30 J/㎠이다.

[0096] 높은 출력 밀도 및 에너지 밀도는 기판을 상당히 가열하지 않으면서 코팅을 매우 급속하게 가열할 수 있게 한다.

[0097] 바람직하게는, 레이저 라인 또는 각각의 레이저 라인은 고정되고 기판은 이동하며, 그 결과 상대적 변위 속도는 기판의 전방 전진 속도에 상응할 것이다.

[0098] 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 층의 열 전처리는 침착 동안에 침착 챔버 내에서, 또는 침착의 종결 시에 침착 챔버의 외부에서 수행될 수 있다. 열 전처리는 진공 하에서, 공기 중에서 및/또는 대기압에서 수행될 수 있다. 침착 챔버의 외부에서의 열 전처리는 오염 문제를 야기할 수 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0099] 따라서 열 처리 장치는 층의 침착을 위한 라인, 예를 들어 자기장에 의해 보조되는 캐소드 스퍼터링 (마그네트론 공정)에 의한 침착을 위한 라인에 포함될 수 있다. 라인은 일반적으로 기판을 취급하기 위한 장치, 침착 유닛, 광학적 제어 장치 및 적층 장치를 포함한다. 기판은, 예를 들어 이송 롤러 상에서, 전방으로 전진하여 연속적으로 각각의 장치 또는 각각의 유닛을 통과한다.

[0100] 열 처리 장치는 침착 유닛에 포함될 수 있다. 예를 들어, 레이저는 캐소드 스퍼터링에 의한 침착을 위한 유닛의 챔버들 중 하나에, 특히 대기가 희박한, 특히 10^{-6} mbar 내지 10^{-2} mbar의 압력 하의 챔버에 포함될 수 있다. 열 처리 장치는 또한 침착 유닛의 외부에 위치될 수 있지만 기판을 처리하기 위해 상기 유닛의 내부에 위치할 수 있다. 이러한 목적을 위해, 사용된 방사선의 파장에서 투명한 배출구(porthole)를 제공하면 충분한데, 이를 통해 레이저 방사선이 통과하여 층을 처리할 것이다. 따라서 동일한 유닛에서의 또 다른 층의 후속 침착 전에 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 층을 처리할 수 있다. 열 전처리는 바람직하게는 레이저가 마그네트론 장치에 포함된 시스템에서의 방사선에 의한 레이저 처리이다.

[0101] 바람직하게는, 열 전처리는 실제로 마그네트론 장치의 침착 챔버 내에서 진공 하에서 수행된다.

[0102] 열 전처리는 또한, 출원 WO 2008/096089에 기술된 바와 같이, 적외 방사선, 플라즈마 토치 또는 화염을 사용한 가열에 의해 수행될 수 있다.

[0103] 높은 단위 표면적 당 출력을 달성할 수 있게 하는 집광 장치 (예를 들어, 원통형 렌즈)와 조합된 적외선 램프의 시스템이 또한 사용될 수 있다.

[0104] 코팅된 투명한 기판은 400℃ 초과의 온도 Tmax에서의 열 처리에 적용되도록 의도된다. 열 처리는 어닐링, 예를 들어 플래쉬 어닐링, 예컨대 레이저 또는 화염 어닐링, 템퍼링 및/또는 벤딩으로부터 선택된다. 열 처리의 온도는 400℃ 초과, 바람직하게는 450℃ 초과, 더 좋게는 500℃ 초과이다.

[0105] 적층체로 코팅된 기판은 벤딩 및/템퍼링된 유리일 수 있다.

[0106] 재료는 단일체형 글레이징, 라미네이팅된 글레이징, 비대칭 글레이징 또는 다중 글레이징, 특히 이중 글레이징 또는 삼중 글레이징의 형태를 가질 수 있다.

[0107] 실시예

[0108] 하기에 정의된 얇은 층들의 적층체를 2 또는 4 ㎜의 두께를 갖는 투명한 소다-석회 유리로 제조된 기판 상에 침착시킨다.

[0109] 이들 실시예에 대해, 스퍼터링 ("마그네트론 캐소드" 스퍼터링)에 의해 침착되는 층의 침착을 위한 조건이 하기 표 1에 요약되어 있다.

[0110] 티타늄 산화물 TiO_2의 층은 산화성 분위기에서 세라믹 타겟으로부터 침착된다.

표 1	사용된 타겟	침착 압력 (mbar)	가스	지수 550 nm
Si_3N_4	Si:Al (92:8 중량%)	1.5×10^{-3}	Ar 47% - N_2 53%	2.00
ZnO	Zn:Al (98:2 중량%)	1.5×10^{-3}	Ar 91% - O_2 9%	2.04
NiCr	NiCr (80:20 at. %):	8×10^{-3}	Ar 100%	-
Ag	Ag	8×10^{-3}	Ar 100%	-
TiO_2	TiO_x	1.5×10^{-3}	Ar 88% - O_2 12%	2.32

[0111]

[0112] at. = 원자

[0113] 비교 실시예 및 본 발명에 따른 실시예의 적층체를 구성하는 각각의 층 또는 코팅의 재료 및 (달리 지정되지 않은 한) 나노미터로 나타내어진 물리적 두께가 적층체를 보유하는 기판에 대한 그의 위치에 따라 하기 표에 열거되어 있다.

글레이징	층	D Comp.	D Inv.
보호 층	TiO_2	2	2
반사방지 코팅 AR2	Si_3N_4 ZnO	40 5	40 5
차단 층 BO	NiCr	0.5	0.5
기능성 층	Ag	10	10
차단 층 BU	NiCr	-	-
반사방지 코팅 AR1	ZnO TiO_2	5 30	5 30
기판 (mm)	유리	2	2
열 전처리	-	적용하지 않음	적용함
도면	-	3	4

[0114]

[0115] 얇은 층들의 적층체로 코팅된 투명한 기판을 포함하는 이들 글레이징을 수득하는 공정은 하기와 같다:

[0116] - TiO_2 층 (30 nm)을 침착시키고, 이어서

[0117] - 층을 임의로 열 전처리에 적용하고, 이어서

[0118] - 적층체의 나머지를 침착시키고, 이어서

[0119] - 완전한 적층체로 코팅된 기판을 400℃ 초과의 온도 Tmax에서의 열 처리에 적용한다.

[0120] 비교 글레이징은 적층체 D Comp., 다시 말해서 은 층의 침착 전의 열 전처리 및 열 처리에 적용되지 않은 은 층 아래의 티타늄 산화물의 층을 포함하는 적층체를 포함한다. 본 발명의 글레이징은 적층체 D Inv., 다시 말해서 은 층의 침착 전에 980 nm에서 레이저 어닐링에 의해 열 전처리에 적용된 은 층 아래의 티타늄 산화물의 층을 포함하는 적층체를 포함한다. 열 처리는 620℃에서 10분 동안의 어닐링에 상응한다.

[0121] I. 현미경 분석

[0122] 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 유전 층을 현미경 분석을 통해 식별할 수 있다. 이를 위해, 은 층과 접촉하거나 이에 가깝게 존재하는 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 유전 층을 포함하는 적층체를 기판 상에 침착시킨다. 상기 조립체를 열 처리에 적용한다. 이미지를 관찰하면, 결함이 생성되었는지, 및 경우에 따라, 이들 결함이 홀 유형인지를 식별할 수 있다.

[0123] 도 1, 2a 및 2b는 620℃에서 10분 동안의 어닐링을 사용한 템퍼링을 모방하는 나버(Naber) 퍼니스에서의 열 처리에 적용된 홀 유형의 결함을 생성하기 쉬운 층을 포함하는 적층체를 포함하는 글레이징의 이미지이다. 기판은 종래 기술에 따르며, 다시 말해서, 은 층의 침착 전의 열 전처리 단계를 포함하지 않는 공정에 따라 수득된다.

[0124] 도 1은 은이 없는 영역에 상응하는 수지형 형태의 흑색 흠, 다시 말해서 템퍼링 후에 수득된 홀 유형의 결함을 보여준다.

[0125] 도 2a는 투과현미경에 의해 촬영된 홀 유형의 결함의 단면의 이미지이다. 도 2b는, 백색 라인에 의해, 도 2a의 단면을 가리키는, 주사전자현미경에 의해 촬영된 이미지이다. 이러한 이미지에서, 유리 기판(1), 은 층 아래에 위치한 여러 개의 유전 층을 포함하는 반사방지 코팅(2), 은 층(3), 은 층 위에 위치한 반사방지 코팅(4) 및 보호 층(5)이 나타나 있다.

[0126] 도 3 및 4는, 주사전자현미경에 의해 촬영된,

[0127] - 전처리되지 않은 티타늄 산화물 층을 포함하는 반사방지 코팅 위에 위치한 은 층을 포함하는 적층체에 상응하는 적층체 D Comp.를 포함하며; 완전한 적층체가 620℃에서 10분 동안의 열 처리에 적용된 것인 글레이징 (도 3),

[0128] - 은 층의 침착 전에 전처리된 티타늄 산화물 층을 포함하는 반사방지 코팅 위에 위치한 은 층을 포함하는 적층체에 상응하는 적층체 D Inv.를 포함하며; 완전한 적층체가 620℃에서 10분 동안의 열 처리에 적용된 것인 글레이징 (도 4)

[0129] 의 이미지이다.

[0130] 수많은 수지형 홀이 도 3에서 관찰된다.

[0131] 도 4에서, 흑색 흠의 부재는 홀 유형의 결함의 부재를 보여주는 것이다. 약간의 백색 흠은 돔 유형의 결함에 상응한다. 이들 결함은 은 층의 비젖음에 상응하지 않는다. 결함의 양 및 따라서 헤이즈는 본 발명의 방법에 따른 열 전처리에 의해 감소된다는 점이 주목된다.

[0132] 열 처리 후의 결함의 존재를, 열 처리된 글레이징 상의 결함을 포함하는 표면적의 구성비율을 측정함으로써, 정량화할 수 있다. 측정은 홀에 의해 점유된 표면적의 백분율을 결정하는 것으로 이루어진다.

[0133] 광학현미경에 의해 촬영된 상이한 글레이징들의 이미지 및 또한 상기 결함에 의해 점유된 면적이 하기 표에 요약되어 있다.

도면	글레이징	결함의 면적
도 3	D Comp.	8% 홀 유형 결함 0% 돔 유형 결함
도 4	D Inv.	1.3% 홀 유형 결함 0.1% 돔 유형 결함

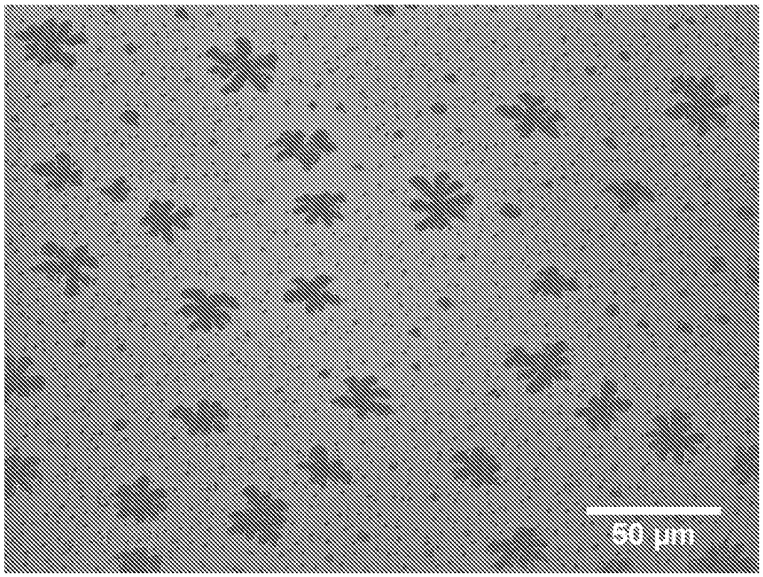
[0134]

[0135] 따라서 본 발명의 해결책은 헤이즈를 상당히 감소시킬 수 있다.

[0136] 홀 유형의 결함의 개수 및 따라서 헤이즈의 현저한 감소가 고온 열 처리 후에 관찰된다.

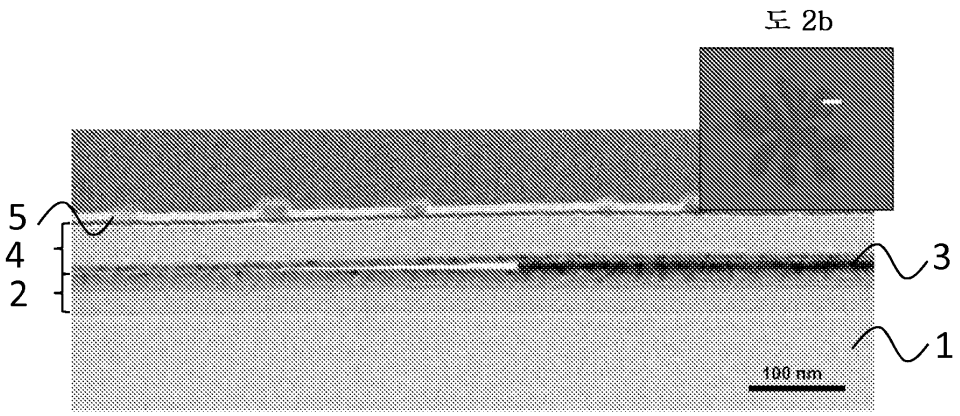
도면

도면1



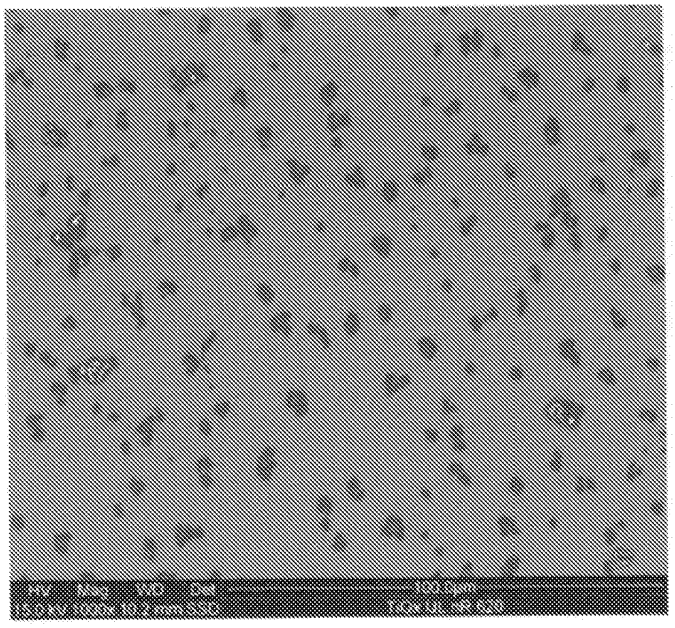
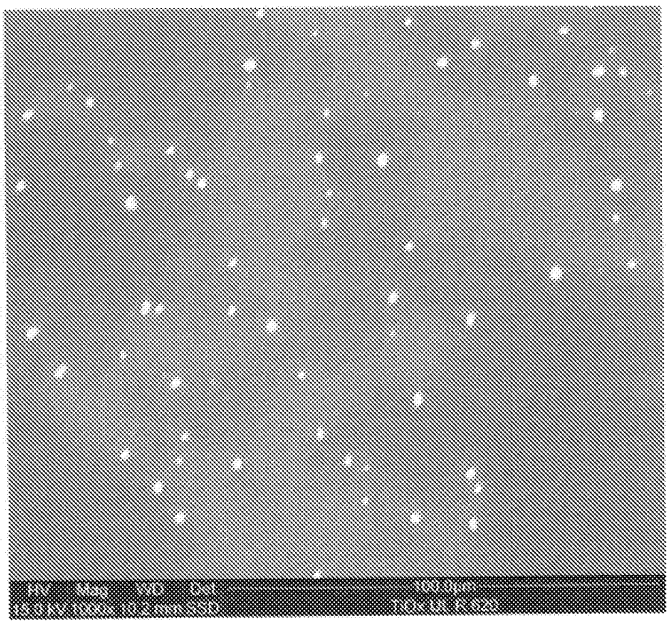
도면2

도 2b



도 2a

도면3



도면4