



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0143359
(43) 공개일자 2014년12월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 17/34 (2006.01) C03C 17/23 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7023955
(22) 출원일자(국제) 2013년03월01일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년08월27일
(86) 국제출원번호 PCT/FR2013/050437
(87) 국제공개번호 WO 2013/132176
국제공개일자 2013년09월12일
(30) 우선권주장
1251975 2012년03월05일 프랑스(FR)

(71) 출원인
쎈-고벵 글래스 프랑스
프랑스, 에프-92400 꾸르브르와, 아비뉴 달자스 18
(72) 발명자
라미느 드리스
프랑스 에프-92160 앙토니 아비뉴 드 라 프로비당 스 20
로이 세바스티앙
프랑스 에프-78320 르 메스nil 쎈 드니 아비뉴 드 라 콩코르드 2
(74) 대리인
양영준, 류현경

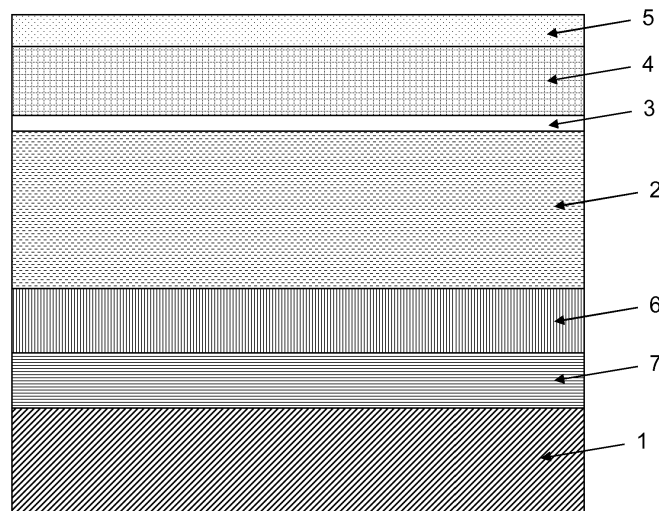
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 응결 방지 창유리

(57) 요약

본 발명은 사용 동안 창유리의 표면을 형성하도록 의도된 한 표면 상에 박층의 스택이 구비된 유리 기판 (1)을 포함하며, 상기 박층의 스택은 상기 유리 기판 (1)으로부터 시작하여, 산화인듐주석을 함유하고 50 내지 200 nm 범위내의 물리적 두께 e_1 를 갖는 투명 도전성 산화물 층 (2), 물리적 두께 e_2 를 갖는 질화규소 배리어 층 (3), 그 다음 산화규소 층 (4)을 포함하고, 나노미터로 표시되는 상기 두께 e_1 및 e_2 는 $0.11 \leq e_2/e_1 \leq 0.18$ 인 창유리에 관한 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

표면들 중 사용 위치에서 창유리 유닛의 표면 1을 형성하도록 의도된 한 표면 상에 박막 다중층이 구비된 유리 기관 (1)을 포함하며, 상기 박막 다중층은 상기 유리 기관 (1)으로부터, 산화인듐주석을 기재로 하는, 50 내지 200 nm 범위에 포함되는 물리적 두께 e_1 의 투명 도전성 산화물 필름 (2), 물리적 두께 e_2 의 질화규소 배리어 필름 (3), 그 다음 산화규소를 기재로 하는 필름 (4)을 포함하고, 나노미터로 표시되는 상기 두께 e_1 및 e_2 는 $0.11 \leq e_2/e_1 \leq 0.18$ 인 창유리 유닛.

청구항 2

제1항에 있어서, 다중 창유리 유닛, 특히 이중 또는 삼중 창유리 유닛인 창유리 유닛.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 유리 기관 (1)이 가열 템퍼링된 것인 창유리 유닛.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 투명 도전성 산화물 필름 (2)의 방사율이 0.4 이하, 특히 0.3 이하인 창유리 유닛.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 비율 e_2/e_1 이 0.12 내지 0.15 범위에 포함되는 것인 창유리 유닛.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 산화규소를 기재로 하는 필름 (4)의 물리적 두께가 20 내지 100 nm, 특히 30 nm 내지 90 nm 범위에 포함되는 것인 창유리 유닛.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 산화티타늄을 기재로 하는, 물리적 두께 30 nm 이하, 특히 20 nm 이하의 광촉매 필름 (5)이 산화규소를 기재로 하는 필름 (4)의 상부에 배치된 창유리 유닛.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 중화 필름 또는 필름 다중층 (6)이 기관 (1)과 투명 도전성 산화물 필름 (2) 사이에 배치된 창유리 유닛.

청구항 9

제8항에 있어서, 집착 필름 (7)이 기관 (1)과 중화 필름 또는 다중층 (6) 사이에 배치된 창유리 유닛.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 표면 1 상에 배치된 다중층이 다음의 다중층들:

- 유리 / SiO_x / SiO_xN_y / ITO / SiN_x / SiO_x / TiO_x
- 유리 / SiO_x / SiN_x / SiO_x / ITO / SiN_x / SiO_x / TiO_x
- 유리 / SiN_x / SiO_x / ITO / SiN_x / SiO_x / TiO_x

로부터 선택된 창유리 유닛.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 표면 2 내지 5로부터 선택되는 하나 이상의 다른 표면, 특히 표면 2 및 5가 저-방사율 다중층으로 코팅된 삼중 창유리 유닛인 창유리 유닛.

청구항 12

필름을 음극 스퍼터링으로 피착시킨 다음, 투명 도전성 산화물 필름 (2)의 결정화도를 개선시키도록 열처리하며, 상기 열처리가 템퍼링, 어닐링 및 급속 어닐링 처리로부터 선택된 것인, 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 창유리 유닛의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 급속 어닐링이 화염, 플라즈마 토치 또는 레이저 광선을 사용하여 수행되는 것인 방법.

청구항 14

창유리 유닛의 표면 상 수분 응결 현상의 감소를 위한 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 창유리 유닛의 용도.

명 세 서

기술 분야

[0001] 본 발명은 표면들 중 적어도 한 표면 상에 박막 다중층이 구비된 유리 기판을 포함하는 창유리 유닛 분야에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 환경적 이유 및 에너지 절감의 필요성과 관련된 이유로, 오늘날 건물에는 종종 건물 외부로의 열전달을 제한시킬 목적으로 저-방사율 필름이 제공된 다중 창유리 유닛, 즉, 이중 창유리 유닛, 심지어는 삼중 창유리 유닛이 설치된다. 그러나 이들 창유리 유닛은 매우 낮은 열전달 계수로 인해 그들의 외측 표면에 김서림 또는 성에의 형태로 물이 응결되는 현상을 나타내기 쉽다. 밤새 하늘이 맑은 경우에는, 대기와의 복사열 교환에 의해 온도 강하를 일으키며, 이는 건물 내부에서 오는 열에 의해 충분히 상쇄되지 못한다. 창유리 유닛의 외측 표면의 온도가 이슬점 아래로 내려가는 경우, 상기 표면에서 수분이 응결되어 다음 날 아침 창유리 유닛을 통한 가시성을, 때로는 수 시간 동안 감소시킨다.

[0003] 이러한 문제를 해결하기 위하여, 대기와의 복사열 교환을 감소시킬 목적으로 창유리 유닛의 표면 1 (외측 표면)에 저-방사율 필름, 예를 들어, 투명 도전성 산화물 (TCO)의 필름을 배치시키는 것이 알려져 있다. 예를 들어, 특허 출원 WO 2007/115796은 TCO 필름 (전형적으로는 불소-도핑된 산화주석), 블로킹 (blocking) 필름 및 최종적으로 광축매 필름을 포함하는 다중층의 사용을 제안하고 있다.

[0004] 특허 출원 FR 2 963 343은 또한 TCO 필름, 특히 ITO (산화인듐주석)로 제조된 필름, 전형적으로 실리카로 제조된 중간층의 저-굴절률 필름, 마지막으로 광축매 필름을 포함하며, 창유리 유닛의 G-값을 가능한 한 작게 감소시킬 목적으로 중간층 필름의 두께가 적정화된 다중층을 기재하고 있다.

[0005] ITO가 사용되는 경우, ITO의 전기 저항률과 흡광률을 둘 다 가능한 한 많이 감소시키기 위하여 열처리, 전형적으로는 템퍼링 열처리가 필요하다. 본 발명자들에 의해 관찰된 바로는, 이러한 유형의 다중층에서 최적의 ITO 성능은 ITO의 산화 상태를 정교하게 조절함으로써만 얻어질 수 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 외측 표면 상에 응결 (김서림 또는 성에)이 일어나는 것을 제한, 심지어는 방지할 수 있는 ITO-계 코팅이 구비된 창유리 유닛의 광학 및 응결 방지 성능을 최적화하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 이러한 목적으로, 본 발명은 표면들 중 사용 위치에서 창유리 유닛의 표면 1을 형성하도록 의도된 한 표면 상에 박막 다중층이 구비된 유리 기관 (1)을 포함하며, 상기 박막 다중층은 상기 유리 기관 (1)으로부터, 산화인듐주석을 기제로 하는, 50 내지 200 nm 범위에 포함되는 물리적 두께 e_1 의 투명 도전성 산화물 필름 (2), 물리적 두께 e_2 의 질화규소 배리어 필름 (3), 그 다음 산화규소를 기제로 하는 필름 (4)을 포함하고, 나노미터로 표시되는 상기 두께 e_1 및 e_2 는 $0.11 \leq e_2/e_1 \leq 0.18$ 인 창유리 유닛에 관한 것이다.
- [0008] 창유리 유닛의 "표면 1"이란 당업계에 통상적인 바와 같이, 건물의 외부와 접촉하게 되도록 설치되는 표면인 창유리 유닛의 외측 표면을 의미하는 것으로 이해된다. 창유리 유닛의 표면은 외측으로부터 시작하여 순서대로 번호가 부여되며, 따라서, 표면 2는 표면 1의 반대쪽 표면, 즉, 같은 유리판의 다른 쪽 표면이다. 두 개 이상의 유리판을 포함하는 다중 창유리 유닛에서, 표면 3은 표면 2와 마주하고 있는, 창유리 유닛의 제2 유리판의 표면이고, 표면 4는 표면 3의 반대쪽 표면이 되는 등의 방식이다.
- [0009] 본 발명에 따른 창유리 유닛은 바람직하게는 특히, 이중 창유리 유닛 또는 삼중 창유리 유닛과 같은 다중 창유리 유닛, 또는 사중 창유리 유닛과 같은 보다 다중의 창유리 유닛이다. 이는 이들 창유리 유닛이 낮은 열전달 계수를 가지며, 응결 효과에 의해 더욱 많이 영향받기 때문이다. 이중 창유리 유닛은, 일반적으로 서로 마주하고 있고, 예를 들어, 공기, 아르곤 또는 제논 또는 실제로 크립톤으로 충전된 가스-충전된 공간을 수용한 두 개의 유리판에 의해 형성된다. 일반적으로, 금속 스트립, 예를 들어, 알루미늄 스트립 형태의 스페이서 바가 창유리 유닛의 가장자리에서 유리판들 사이에 배치되어, 접착제에 의해 유리판에 단단히 고정된다. 임의의 수분이 가스-충전된 공간 내로 침투하는 것을 방지하기 위하여, 창유리 유닛의 가장자리는 매스틱 (mastic), 예를 들어, 실리콘, 폴리솔라이드 또는 폴리우레탄 매스틱에 의해 밀봉된다. 수분의 침투를 제한하기 위하여, 스페이서 바 내에 종종 분자 채가 배치된다. 삼중 창유리 유닛은 유리판의 수가 세 개이지만, 같은 방식으로 형성된다.
- [0010] 본 발명에 따른 창유리 유닛이 삼중 창유리 유닛인 경우, 표면 2 내지 5에서 선택되는 적어도 하나의 다른 표면은 바람직하게는 저-방사율 다중층으로 코팅된다. 이는 특히 적어도 하나의 은 필름을 포함하는 박막 다중층일 수 있으며, 은 필름 또는 각각의 은 필름은 유전체 필름 사이에 배치된다. "저-방사율"이란 일반적으로 0.1 이하, 특히 0.05 이하의 방사율을 제공하는 것을 의미하는 것으로 이해된다. 바람직하게는, 다른 두 표면, 특히 표면 2와 5, 또는 표면 3과 5가 그와 같은 다중층으로 코팅된다. 다른 구조, 즉, 표면 2와 3, 2와 4, 3과 4, 4와 5, 표면 2, 3 및 4, 표면 2, 3 및 5, 표면 2, 4 및 5 또는 표면 2, 3, 4 및 5도 또한 가능하나, 덜 바람직하다. 다른 유형의 다중층이 창유리 유닛의 표면 상에 배치될 수 있으며, 예컨대, 반사방지 다중층이 표면 2, 3, 4, 5 또는 6 상에 배치될 수 있다.
- [0011] 본 발명에 따른 창유리 유닛이 이중 창유리 유닛인 경우, 표면 2는 특히 상기한 바와 같은 유형의 저-방사율 다중층으로 코팅되는 것이 유리하다. 별법으로, 표면 2는 태양광 조절 다중층 (특히 니오븀 또는 질화니오븀을 기제로 한 것)으로 코팅될 수 있으나, 그러한 다중층은 G-값을 감소시키기 때문에 바람직하지는 않다.
- [0012] 본 발명에 따른 창유리 유닛은 어떠한 종류의 창유리 유닛으로나 사용될 수 있다. 본 발명의 창유리 유닛은 커튼 월링 (curtain walling)이나 지붕 또는 베란다에 포함될 수 있다. 본 발명의 창유리 유닛은 수직하게 또는 경사지게 설치될 수 있다.
- [0013] 유리 기관은 바람직하게는 투명무색이다 (투명 또는 초투명 유리인지의 문제가 된다). 투명 유리는 전형적으로는 산화철 중량 함량이 약 0.05 내지 0.2%인 반면, 초투명 유리는 일반적으로 약 0.005 내지 0.03%의 산화철을 포함한다. 또한, 유리는, 예컨대, 청색, 녹색, 회색 또는 황동색 등의 색조를 띌 수 있으나, 이러한 실시양태는 G-값을 감소시키므로 바람직하지 않다. 유리는 일반적으로 무기 유리, 바람직하게는 소다-라임-실리카 유리이지만, 또한 보로실리케이트 또는 알루미늄보로실리케이트 유리일 수 있다. 기관의 두께는 일반적으로 0.5 mm 내지 19 mm, 바람직하게는 0.7 내지 9 mm, 특히 2 내지 8 mm, 심지어 4 내지 6 mm이다. 이와 같은 두께는, 필요한 경우, 다중 창유리 유닛의 다른 유리판에도 적용된다.
- [0014] 유리 기관은 바람직하게는 플로트 (float) 유리, 즉, 용융 유리를 용융 주석조 (부유조)로 붓는 것을 포함하는 공정으로 수득된 유리이다. 이 경우에, 다중층은 기관의 "대기측" 표면 뿐만 아니라 "주석측" 표면에 동등하게 배치될 수 있다. "대기측" 및 "주석측"은 각각 부유조 위에서 대기와 접촉하게 되는 기관의 표면, 및 용융 주석과 접촉하게 되는 기관 표면을 의미하는 것으로 이해된다. 주석측은 그 표면 상에 소량의 주석을 함유하며, 주석은 유리의 구조 내로 확산되어 있다.

- [0015] 본 발명에 따른 창유리 유닛의 적어도 하나의 유리판은 그의 강도를 증가시키기 위해 열에 의해 템퍼링되거나 강화될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 다중층이 구비된 기관이 열에 의해 템퍼링된다. 하기하는 바와 같이, 가열 템퍼링은 또한 ITO 필름의 방사 특성을 개선시키는데 사용될 수 있다. 바람직하게는, 템퍼링이 행해진 후의 다중층의 전기 저항률은 $2.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하, 특히 $2.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하, 더 낮게는 $2.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하이다. 방사율과 전기 저항률 특성은 상당한 연관이 있다.
- [0016] 본 발명에 따른 창유리 유닛의 음향 또는 침투방지 (anti-break-in) 특성을 개선시키기 위하여, 창유리 유닛의 적어도 하나의 유리판은 폴리비닐 부티랄 (PVB) 또는 폴리우레탄 (PU)과 같은 중합체로 된 중간 시트에 의해 또 다른 유리판에 라미네이트될 수 있다.
- [0017] ITO-계 필름은 바람직하게는 ITO로 이루어진다. Sn의 원자 퍼센트는 바람직하게는 5 내지 70%, 특히 6 내지 60% 및 유리하게는 8 내지 12%이다.
- [0018] 이들 필름은 다중층이 창유리 유닛의 표면 1에 배치되는 경우에 필요한 양호한 내후성을 갖는다(은 필름과 같은 다른 저-방사율 필름의 경우에는 그렇지 않음). 은 필름과 같은 다른 저-방사율 필름은 반드시 다중 창유리 유닛의 내부 표면 상에 배치되어야 한다.
- [0019] ITO는 또한 그의 높은 전기 전도도로 특히 유용하며, 이는 주어진 방사율 수준을 얻는데 작은 두께를 사용 가능함으로써 G-값의 감소를 최소화시킨다. 음극 스퍼터링, 특히 마그네트론 스퍼터링에 의해 쉽게 피착되므로, 이들 필름은 특히 표면 조도가 낮으며, 이는 보다 덜 오염된다는 것을 의미한다. 특히, 창유리 유닛의 제조, 취급 및 관리 시에, 표면이 보다 거친 필름은 제거하기가 특히 어려운 각종 잔사를 포획하는 경향이 있다.
- [0020] TCO 필름의 물리적 두께 e_1 은 목적하는 방사율, 결과적으로 추구하는 응결 방지 성능을 수득하도록 조절된다. TCO 필름의 방사율은 바람직하게는 0.4 이하, 특히 0.3 이하이다. ITO-계 필름의 물리적 두께 e_1 은 일반적으로 60 nm 이상, 특히 70 nm 이상이고, 종종 최대 180 nm일 것이다.
- [0021] 주어진 응결 방지 성능을 위하여, 요구되는 방사율은 창유리 유닛의 경사도 및 열전달 계수 U_g 를 포함하는 다양한 인자에 따라 달라진다. 전형적으로, 경사져있고/거나 낮은 열전달 계수를 갖는 창유리 유닛은 보다 낮은 방사율을 필요로 하며, 따라서 보다 큰 두께 e_1 이 사용될 것이다.
- [0022] 창유리 유닛이 수직으로 설치되는 경우, 방사율은 0.4 이하, 작게는 0.3 이하가 바람직하다. 물리적 두께 e_1 은 일반적으로 60 nm 이상이며, 종종 최대 120 nm일 것이다.
- [0023] 창유리 유닛이, 예컨대, 지붕 용도에서와 같이 경사지게 설치되거나, 열 전달 계수 U_g 가 $1 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 이하, 더 작게는 $0.6 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 이하인 경우, 방사율은 바람직하게는 0.3 이하, 또는 0.2 이하 또는 더 작게는 0.18 이하이다. 물리적 두께 e_1 은 바람직하게는 60 nm 이상, 더 크게는 70 또는 100 nm 이상 및 최대 200 nm일 것이다.
- [0024] "방사율"이란 표준 EN 12898에 정의된 바와 같이, 유닛에 대해 일반적인 283 K에서의 방사율을 의미하는 것으로 이해된다. 명세서 나머지 부분으로부터 입증되는 바와 같이, 주어진 ITO 두께에서 배리어 필름의 두께를 선택함으로써 그의 저항률, 결과적으로 그의 방사율을 최적화할 수 있다.
- [0025] 창유리 유닛의 G-값의 감소를 최소화하기 위하여, 투명 도전성 산화물 필름의 굴절률이 바람직하게는 1.7 내지 2.5이고/거나, 산화규소를 기재로 하는 필름의 굴절률이 바람직하게는 1.40 내지 1.55, 특히 1.40 내지 1.50이다. 명세서 전체를 통하여, 굴절률은, 예를 들어, 타원분광기 (ellipsometer)를 사용하여 파장 550 nm에서 측정된다.
- [0026] 산화규소를 기재로 하는 필름은 유리하게는 실리카 필름이다. 실리카는 도핑되거나 또는 비화학량론적 양일 수 있는 것으로 이해될 것이다. 예를 들어, 실리카는 알루미늄 또는 붕소 원자로 도핑되어 스퍼터링하기가 보다 쉬워질 수 있다. 화학적 증착 (CVD)의 경우에, 실리카는 인 또는 붕소 원자로 도핑됨으로써 피착이 가속화될 수 있다. 실리카는 또한 질소 또는 탄소 원자에 의해 충분히 작은 양으로 도핑되어 필름의 굴절률을 상기한 범위 내로 유지시킬 수 있다. 산화규소를 기재로 하는 필름은 TCO 필름을 보호하는 잇점이 있으며, 보다 나은 내후성과 개선된 템퍼링 내성을 부여한다.
- [0027] 산화규소를 기재로 하는 필름의 물리적 두께는 바람직하게는 20 내지 100 nm, 특히 30 nm 내지 90 nm, 더욱 특

히 40 내지 80 nm이다.

- [0028] ITO-기재의 필름과 산화규소를 기재로 하는 필름 사이에 배치된 질화규소 배리어 필름은 ITO의 산화 상태, 결과적으로는 열처리, 특히 템퍼링 열처리 후의 전기적 및 광학적 특성을 높은 정밀도로 제어할 수 있게 한다. 질화 규소는 화학량론적 양의 질소, 화학량론적 양 이하의 질소 또는 심지어 화학량론적 양 초과인 질소일 수 있다. ITO 필름의 두께에 따라서 배리어 필름의 두께를 적절히 선택함으로써 ITO 필름의 특성을 적정화할 수 있다. 바람직하게는, e_2/e_1 비율이 0.12 이상, 심지어 0.13 이상 및/또는 0.17 이하, 특히 0.16 이하, 더 작게는 0.15 또는 0.14 이하이다. 유리하게는 그러한 비율이 0.12 내지 0.15이다.
- [0029] 바람직하게는, 질화규소 배리어 필름은 ITO-기재 필름 위에 그와 접촉되어 피착된다. 이 부분에 대하여, 산화 규소를 기재로 하는 필름은 바람직하게는 질화규소 배리어 필름 위에 그와 접촉되어 피착된다.
- [0030] 산화규소를 기재로 하는 필름은 다중층의 최종 필름일 수 있으며, 따라서, 그 필름은 대기와 접촉한다. 별법으로, 적어도 하나의 다른 박막이 산화규소를 기재로 하는 필름의 상부에 피착될 수 있다.
- [0031] 따라서, 물리적 두께가 유리하게는 최대 30 nm, 특히 20 nm, 또는 10 nm 또는 심지어 8 nm인 산화티타늄 기재의 광촉매 필름이 산화규소를 기재로 하는 필름 상부에, 바람직하게는 그 위에 그와 접촉되어 배치될 수 있다.
- [0032] 매우 얇은 광촉매 필름은, 광촉매 성능 측면에서는 덜 활성이지만 양호한 자가-세정, 오염방지 및 안개방지 특성을 갖는다. 두께가 매우 얇은 필름에 있어서도, 광촉매 산화티타늄은 물 접촉각 5° 미만, 작게는 1° 미만으로, 태양광이 조사될 때 특히 극도로 친수성으로 되어 물이 보다 쉽게 흘러내리면서 필름의 표면 상에 피착된 먼지를 제거한다. 또한, 필름이 두꺼울수록 더 많은 빛을 반사하며, 이는 G-값을 감소시키는 효과를 가져온다.
- [0033] 광촉매 필름은 바람직하게는 산화티타늄의 필름으로서, 특히 굴절률은 2.0 내지 2.5이다. 산화티타늄은 광촉매 작용의 측면에서 가장 활성상인 아나타제 (anatase) 형태로 적어도 부분적으로 결정화되는 것이 바람직하다. 아나타제 상과 루타일(rutile) 상의 혼합물도 또한 매우 활성인 것으로 관찰되었다. 이산화티타늄은 임의로는 금속 이온, 예를 들어, 전이금속 이온, 또는 질소, 탄소 또는 불소 등의 원자로 도핑될 수 있다. 이산화티타늄은 또한 화학량론적 양 이하이거나 그를 초과할 수 있다.
- [0034] 이 실시양태에서, 광촉매 필름, 특히 산화티타늄-계 필름의 표면 전부가 바람직하게는 외부와 접촉되어 자가-세정 기능을 제한없이 발휘하도록 할 수 있다. 그러나, 친수성의 내구성을 개선시키기 위하여 광촉매 필름, 특히 이산화티타늄 필름을 얇은 친수성 필름, 특히 실리카를 기재로 한 필름으로 코팅하는 것이 유리할 수 있다.
- [0035] 본 발명에 따른 창유리 유닛의 G-값을 적정화하기 위하여, 광촉매 필름 (e_3) 및 산화규소 기재의 필름 (e_4)의 550 nm에서의 광학 두께 (나노미터로 표시)는 바람직하게는 $110 \cdot e^{-0.025e_3} \leq e_4 \leq 135 \cdot e^{-0.018e_3}$ 이고, 광학 두께 e_3 는 최대 50 nm이며, 산화규소를 기재로 하는 필름의 굴절률 (550 nm에서)은 1.40 내지 1.55이다.
- [0036] 또한, 중화 필름, 또는 중화 필름 다중층을 기관과 투명 도전성 산화물 필름 사이에 배치시킬 수 있다. 단일 필름의 경우에, 그의 굴절률은 바람직하게는 기관의 굴절률과 상기 투명 도전성 산화물 필름의 굴절률 사이의 값이다. 그러한 필름 또는 필름 다중층은 반사시, 특히 반사시 색상에 있어서 창유리 유닛의 외관에 영향을 줄 수 있다. 마이너스 b^* 색상 좌표로 특징지워지는 청색계 색상이 바람직하다. 비제한적인 예로서, 규소 주석 혼합 산화물 (SiSnO_x), 옥시탄화규소 또는 옥시질화규소, 산화알루미늄, 또는 티타늄 규소 혼합 산화물의 필름을 사용할 수 있다. 굴절률이 크고 작은 두 개의 필름을 포함하는 필름 다중층, 예컨대, $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$, $\text{SiN}_x/\text{SiO}_x$ 또는 ITO/SiO_x 다중층이 또한 사용될 수 있다. 이(들) 필름의 물리적 두께는 바람직하게는 5 내지 70 nm, 특히 15 내지 30 nm이다. 바람직한 중화 필름 또는 다중층은 옥시질화규소로 된 중화 필름 또는 $\text{SiN}_x/\text{SiO}_x$ 다중층이다.
- [0037] 접착 필름은 바람직하게는 기관과 중화 필름 또는 다중층 사이에 배치된다. 이러한 필름은 유리 기관의 굴절률과 근사한 굴절률을 갖는 것이 유리하며, 중화 필름의 접착을 촉진함으로써 템퍼링 내성이 개선되도록 한다. 접착 필름은 바람직하게는 실리카로 제조된다. 그의 물리적 두께는 바람직하게는 20 내지 200 nm, 특히 30 내지 150 nm이다.
- [0038] 상기한 각종 바람직한 실시양태는 물론 서로 조합될 수 있다. 기재가 너무 장황하게 되지 않도록, 가능한 모든 조합을 본 명세서에 기재하지는 않았다. 특히 바람직한 다중층의 몇 가지 예는 다음과 같다:

- [0039] 1. 유리 / (SiO_x) / SiO_xN_y / ITO / SiN_x / SiO_x / (TiO_x)
- [0040] 2. 유리 / SiO_x / SiN_x / SiO_x / ITO / SiN_x / SiO_x / (TiO_x)
- [0041] 3. 유리 / SiN_x / SiO_x / ITO / SiN_x / SiO_x / (TiO_x)
- [0042] 이와 같은 다중층에서, (임의의) TiO₂ 필름의 물리적 두께는 유리하계는 15 nm 이하, 더 작게는 10 nm 이하이다. TCO 필름의 물리적 두께 e₁은 본 명세서 중 상기 설명된 바와 같이 목적하는 방사율에 따라 독립적으로 선택된다. 질화규소 배리어 필름의 물리적 두께 e₂는 두께 e₁에 따라 달라지며, ITO의 광학, 저항률 및 방사율 특성이 최적화되도록 선택된다.
- [0043] 다중층 1 내지 3은 바람직하게는 마그네트론 음극 스퍼터링에 의해 획득된다. 실시예 1 및 2는 유리 위에, (실시예 1에서 임의의) 실리카로 된 접착 필름, 그 다음 옥시질화규소로 된 중화 필름 또는 질화규소 필름과 그 위의 산화규소 필름으로 이루어진 중화 다중층, TCO 필름 (ITO로 제조되거나 ITO를 기재로 함), 질화규소 배리어 필름, 산화규소로 된 필름, 및 마지막으로 (임의로) 산화티타늄으로 된 광촉매 필름을 포함한다. 실시예 3은 실시예 2와 같으나, 실리카 접착 필름을 포함하지 않는다. 주어진 화학식은 필름의 실제 화학조성을 특정하여 나타내고자 한 것은 아니며, 임의의 도핑을 배제하지 않는다. 특히, 질화규소 및/또는 산화규소는, 예를 들어, 알루미늄으로 도핑될 수 있다. 산화물 및 질화물은 화학량론에 따르지 않을 수 있으며 (따를 수도 있음), 이는 화학식에서 지수 "x"를 사용하여 표시되며, 물론 "x"는 모든 필름에 대하여 반드시 동일할 필요는 없다.
- [0044] 본 발명에 따른 창유리 유닛은 바람직하게는 여러 단계를 포함하는 방법에 의해 획득된다. 다중층 필름은 일반적으로 $3.2 \times 6 \text{ m}^2$ 크기의 대형 유리판 형태의 유리 기판 상에 피착되거나, 부유 공정 중에 또는 그 직후에 유리 리본 위에 직접 피착된 다음, 기판이 최종 창유리 유닛 크기로 절단된다. 가장자리를 마감처리한 다음, 기판을 임의로는 저-방사율 코팅과 같은 기능성 코팅으로 미리 코팅된 다른 유리판과 조립하여 다중 창유리 유닛이 제조된다.
- [0045] 다중층 내의 각종 필름은 유리 기판 상에 어떠한 박막 피착 공정으로나 피착될 수 있다. 이러한 공정은, 예컨대, 졸-겔 공정, (액체 또는 고체) 열분해, 화학적 증착 (CVD), 특히 플라즈마-강화 화학적 증착 (PECVD), 임의로는 대기압에서의 플라즈마-강화 화학적 증착 (AP-PECVD), 또는 증발일 수 있다.
- [0046] 다중층의 필름은 바람직하게는 음극 스퍼터링, 특히 마그네트론 음극 스퍼터링에 의해 획득된다. 이 공정에서, 피착될 화학적 원소를 포함하는 타겟 근처에 고진공하에 플라즈마를 생성시킨다. 플라즈마의 활성 종이 타겟을 포격하여 상기 원소를 떼어내고, 이것이 기판 상에 피착되어 목적하는 박막을 형성한다. 이러한 공정은 필름이 타겟으로부터 떨어져 나온 원소와 플라즈마 내에 함유된 가스 사이의 화학적 반응으로부터 생성된 물질로 이루어지는 경우, "반응성"이라 한다. 이 공정의 주된 이점은 기판이 각종 타겟 아래로 연속적으로 지나가게 함으로써 주어진 라인 상에서 매우 복잡한 필름 다중층을 피착시킬 수 있으며, 공정이 일반적으로 하나의 동일한 장치 내에서 이루어진다는 것이다.
- [0047] 그러나, 마그네트론 공정은 기판이 피착 도중에 가열되지 않는 경우 단점을 나타내며, 즉, 이와 같이 획득된 ITO (및 임의로는 산화티타늄) 필름은 결정화가 불량하여 각각 방사율 및 광촉매 활성 특성이 적정화되지 못한다는 것이다. 따라서, 열처리가 필요하다.
- [0048] 산화인듐주석을 기재로 하는 투명 도전성 산화물 필름 (및 임의로는 광촉매 필름)의 결정화를 개선시키기 위한 이와 같은 열처리는 바람직하게는 템퍼링, 어닐링 또는 급속 어닐링 처리로부터 선택된다. 결정화에 있어서의 개선은 결정화도 (즉, 결정성 물질의 중량 비율 또는 부피 비율) 및/또는 결정립의 크기 (또는 X-선 회절법 또는 라만 (Raman) 분광학에 의해 측정되는 일관된 회절 도메인의 크기)에 있어서의 증가로 정량화될 수 있다. 결정화에 있어서 이와 같은 개선은 또한 필름의 특성의 개선을 측정하여 간접적으로 입증될 수 있다. TCO 필름의 경우, 방사율이 상대적 크기로 바람직하게는 5% 이상, 더 크게는 10% 이상 또는 15% 이상 감소하며, 광 및 에너지 흡수율도 마찬가지이다. 이산화티타늄 필름의 경우에, 결정화도의 개선은 광촉매 활성의 증가를 가져온다. 이러한 활성은 일반적으로 스테아르산 또는 메틸렌 블루와 같은 모델 오염 물질의 분해에 의해 측정된다.
- [0049] 템퍼링 또는 어닐링 처리는 일반적으로 퍼니스 (furnace), 각각 템퍼링 퍼니스 또는 어닐링 퍼니스 내에서 수행된다. 기판 전체가 어닐링의 경우에는 300 °C 이상의 고온으로, 템퍼링의 경우에는 500 °C 이상, 더 높게는

600 °C 이상의 고온으로 상승된다.

[0050] 급속 어닐링은 바람직하게는 화염, 플라스마 토치 또는 레이저 광선을 사용하여 수행된다. 이러한 유형의 공정에서, 기관과 장치 (화염, 레이저, 플라스마 토치) 사이에 상대적인 운동이 일어난다. 일반적으로, 장치가 고정되고, 코팅된 기관이 그 표면이 처리될 수 있도록 장치를 지나 이동한다. 이러한 과정은 매우 짧은 시간 내에 처리될 코팅에 고 에너지 밀도를 전달할 수 있으므로 열이 기관 쪽으로 확산되어 기관을 가열하는 것을 제한한다. 처리 중 기관의 온도는 일반적으로 100 °C 이하, 또는 50 °C 이하, 더 낮게는 30 °C 이하이다. 박막의 각 지점이 일반적으로 1초 이하, 더 짧게는 0.5초 이하의 시간 동안 급속-어닐링 처리된다.

[0051] 급속-어닐링 열처리는 바람직하게는 적외선 또는 가시광선 영역에서 발생하는 레이저광에 의해 수행된다. 레이저광의 파장은 바람직하게는 530 내지 1200 nm, 600 내지 1000 nm, 특히 700 내지 1000 nm, 더욱 특히 800 내지 1000 nm이다. 바람직하게는, 예컨대, 파장 약 808 nm, 880 nm, 915 nm 또는 심지어 940 nm 또는 980 nm의 광을 발사하는 레이저 다이오드가 사용된다. 다이오드 시스템에 의해 매우 높은 출력을 얻을 수 있으며, 처리될 코팅에서 단위 면적 당 출력은 20 kW/cm² 초과, 더 크게는 30 kW/cm²를 넘을 수 있다.

[0052] 레이저 광선은 바람직하게는 라인을 형성하는 하나 이상의 레이저 빔 (이하, "레이저 선"이라 함)으로 발사되어 기관 폭의 전부 또는 일부를 동시에 조사한다. 이러한 실시양태는 일반적으로 부피가 크고 관리하기가 어려운 고가의 디스플레이스먼트 장치를 사용하지 않아도 되므로 바람직하다. 인-라인 레이저 빔은 특히 포커싱 광학 기기와 조합된 고효율 레이저 다이오드 시스템을 사용하여 획득될 수 있다. 선의 두께는 바람직하게는 0.01 내지 1 mm이다. 선의 길이는 전형적으로 5 mm 내지 1 m이다. 선의 프로파일은 특히 가우시안 (Gaussian) 또는 톱햇 (tophat) 프로파일일 수 있다. 기관 폭의 전체 또는 일부를 동시에 조사하는 레이저 선은 단일선 (기관의 전체 폭을 조사), 또는 임의로 분할된 복수 개의 선들로 이루어질 수 있다. 복수의 선이 사용되는 경우, 다중층의 면적 모두가 처리될 수 있도록 배열되는 것이 바람직하다. 각 선은 바람직하게는 기관의 이동 방향에 대하여 직각으로 배치되거나, 경사지게 배치된다. 다양한 선이 기관을 동시에 또는 다른 시간대에 처리할 수 있다. 중요한 것은 처리될 면적이 모두 처리되어야 한다는 것이다. 따라서, 기관은 일반적으로 레이저선 아래이지만 임의로는 레이저선 위에서 고정되어 있는 레이저선을 병진적으로 지나치도록 이동될 수 있다. 이 실시양태는 연속 처리에 특히 유리하다. 별법으로, 기관이 고정되고, 레이저가 이동할 수 있다. 높은 처리율을 얻기 위하여 기관과 레이저의 속도 차이는 분 당 1 미터 이상, 분 당 4 미터 이상, 또는 분 당 6, 8, 10 또는 15 미터 이상인 것이 바람직하다. 이동, 특히 병진적으로 이동하는 것이 기관인 경우, 예를 들어, 병진적으로 이동하는 벨트, 롤러 또는 트레이 등 어떠한 기계적 이송 수단으로나 이동될 수 있다. 이송 시스템은 이동 속도를 조절 및 제어하기 위해 사용된다. 레이저도 또한 기관과의 거리를 조절하기 위하여 이동될 수 있으며, 이는 특히 기관이 곡면인 경우에 유용하나, 그러한 경우에만 사용되는 것은 아니다. 레이저 빔이 처리될 코팅으로 포커싱될 때, 처리될 코팅이 초점 평면으로부터 1 mm 이하로 떨어진 지점에 배치되는 것이 바람직하다. 기관 또는 레이저를 이동시키는 시스템이 기관과 초점 평면 사이의 거리에 대해서 충분히 정교하지 않은 경우, 레이저와 기관 사이의 거리를 조절할 수 있는 것이 바람직하다. 이러한 조절은 자동일 수 있으며, 특히 처리 과정 상류에서의 거리 측정을 통하여 조절될 수 있다.

[0053] 레이저 조사 장치는 필름 피착 라인, 예를 들어, 마그네트론 스퍼터링 라인, 또는 화학적 증착 (CVD) 라인, 특히 진공 또는 대기압 하의 (AP-PECVD) 플라스마-강화 화학적 증착 (PECVD) 라인 내로 통합될 수 있다.

[0054] 본 발명의 또 다른 주제는 본 발명에 따른 창유리 유닛을 그 표면에서의 물의 응결 현상 (특히, 김서림 또는 성예)을 감소시키기 위해 사용하는 용도에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

[0055] 도 1은 본 발명에 따른 창유리 유닛의 일부의 단면도를 개략적으로 도시한 것이다. 창유리 유닛의 표면 1에 배치된 다중층과 유리 기관의 일부만이 도시되어 있다.

도시되어 있는 바와 같이, (전형적으로 유리로 된) 기관 (1) 상에 투명 도전성 산화물 (전형적으로는 ITO로 됨) 필름 (2), 질화규소를 기재로 하는 배리어 필름 (3), 및 산화규소 (전형적으로 SiO_x)를 기재로 하는 필름 (4)이 피착되어 있다. (전형적으로 TiO_x로 된) 광촉매 필름 (5), 중화 필름 또는 다중층 (6) (전형적으로는 SiN_x/SiO_x 다중층) 및 접착 필름 (7) (예를 들어, SiO_x로 됨)은 임의의 필름이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0056] 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하나 이를 제한하는 것은 아니다.

[0057] 실시예 1

[0058] 기관으로부터 시작하여, 두께 약 20 nm의 질화규소 필름 및 두께 약 20 내지 30 nm의 실리카 필름으로 이루어진 중화 다중층, 그 다음 ITO 필름, 질화규소 배리어 필름, 두께 약 50 내지 60 nm의 산화규소 필름, 마지막으로 이산화티타늄으로 된 두께 약 7 내지 10 nm의 광촉매 필름으로 이루어진 다중층을 4 mm-두께의 투명 유리 기관에 마그네트론 음극 스퍼터링에 의해 피착시켰다. 이들 모든 두께는 물리적 두께였다.

[0059] 산화규소 및 질화규소 필름은 알루미늄 도핑된 (2 내지 8 원자%) 규소 타겟을 사용하여 피착시켰다.

[0060] ITO 필름의 두께 e_1 은 120 nm였다.

[0061] 질화규소 배리어 필름의 두께 e_2 는 실험에 따라서 12 내지 24 nm로 달라졌다.

[0062] 이어서, 이와 같이 수득된 유리 시트를 유리를 약 700 °C로 수 분 동안 가열한 후 공기 제트로 급속히 냉각시켜, 통상적인 방법으로 가열 템퍼링하였다.

[0063] 하기 표 1은 각 실험에 대한 결과이다:

- [0064] • 비율 e_2/e_1 ;
- [0065] • 다중층의 시트 저항 R_c (Ω)는 템퍼링 전 및 후에 나기 메스시스템에 게엠베하 (Nagy Messsysteme GmbH)의 무접촉 측정 장치를 사용하여 통상의 방법으로 측정;
- [0066] • 다중층의 전기 저항률 ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)는 템퍼링 전 및 후에 시트 저항과 두께 e_1 (주사 전자 현미경으로 측정)의 측정치로부터 계산;
- [0067] • 다중층으로 코팅된 기관의 흡광률 (A)은 광학 투과 및 반사 스펙트럼으로부터 측정.

표 1

		C1	1	2	C2
e_2 (nm)		12	15	16	24
e_2/e_1		0.10	0.125	0.133	0.20
R_c (Ω)	템퍼링 전	110	120	110	110
	템퍼링 후	29.4	15.0	15.2	19.1
ρ ($10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)	템퍼링 전	13.0	14.4	13.0	13.0
	템퍼링 후	3.5	1.8	1.8	2.3
A (%)	템퍼링 전	20	22	20	20
	템퍼링 후	1.9	4.0	4.2	6.3

[0068]

[0069] 실시예 2

[0070] 두번째의 실시예에서, ITO 필름의 물리적 두께 e_1 은 75 nm였다. 두께 e_2 는 실험에 따라서 9 내지 24 nm에서 변화되었다.

[0071] 하기 표 2는 각 실험에 대한 결과이다:

표 2

		3	C3	C4
e_2 (nm)		9	16	24
e_2/e_1		0.12	0.21	0.31
R_c (Ω)	템퍼링 전	250	250	250
	템퍼링 후	26.0	30.6	39.3
ρ ($10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)	템퍼링 전	19	19	19
	템퍼링 후	1.95	2.33	2.93
A (%)	템퍼링 전	15	15	15
	템퍼링 후	3.2	4.4	5.2

[0072]

[0073]

실시예 C1 내지 C4는 비교 실시예로서, 비율 e_2/e_1 에 관한 요건을 만족시키지 못한다. 실시예 1 내지 3은 본 발명의 이점, 특히, 비율 e_2/e_1 의 선택의 중요성을 설명한다. 이 비율은 피착 후 다중층의 광학 및 저항물 (따라서, 방사율) 특성에 영향을 미치지 않는다. 대조적으로, 열처리 (여기서는 템퍼링) 후에 측정된 이들 특성은 이 비율의 선택에 의해 상당히 영향을 받는다. 이러한 비율이 본 발명에 따른 범위 내인 경우, 다중층의 저항물 (결과적으로 방사율)이 템퍼링 후 $1.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하로 적정하다. 이와는 대조적으로, 배리어 필름의 두께가 너무 두껍거나 너무 얇은 경우, 창유리 유닛의 저항물 및 방사율 특성, 결과적으로 응결-방지 특성은 열화되는 것으로 관찰되었다. 두께 e_2 가 너무 작으면, 저항물이 크게 증가하는 반면, 두께가 너무 크면 높은 저항물 및 높은 흡광률이 모두 나타난다.

[0074]

본 발명에 따른 창유리 유닛은 김서림 또는 성애와 같은 물의 응결 현상이 상당히 줄어들도록 한다.

도면

도면1

