(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0105904
(43) 공개일자 2017년09월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 17/36 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C03C 17/3644 (2013.01)
C03C 17/3602 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0029254
(22) 출원일자 2016년03월11일
심사청구일자 2016년03월11일

(71) 출원인
주식회사 네이션스
충청남도 천안시 서북구 성환읍 신방로 302-1
(72) 발명자
박장식
서울특별시 동작구 매봉로 123, 삼성래미안 101-506 (본동)
(74) 대리인
특허법인다인

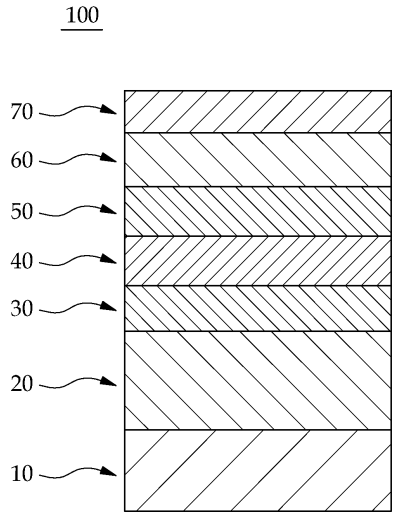
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 **저방사 유리**

(57) 요 약

본 발명은 저방사 유리에 관한 것으로, 보다 상세하게는 유리기재와,; 상기 유리기재상에 형성되며 굴절율이 2.0 이상인 고굴절 박막과 굴절율이 1.6이하의 저굴절 박막을 순차적으로 적층하여 형성한 제1유전체층과,; 상기 제1 유전체층상에 형성되며 하기 저방사층의 500℃ 이하에서의 면저항이 0~10Ω/□인 적층특성을 갖도록 형성한 TiN 또는 DLC(diamaind like carbon)로 이루어진 제1배리어층과,; 저방사층과,; 상기 저방사층상에 형성되며 TiN 또는 DLC(diamaind like carbon)로 이루어진 제2배리어층 및; 상기 제2배리어층상에 형성되며 상기 제1유전체층과 동일한 재질의 제2유전체층을 포함한 저방사 유리에 관한 것으로, 본 발명에 따른 저방사 유리는 제조공정 중 산화환경에 노출되는 것을 방지하고 또한 유전체층으로부터의 산소 확산 및 저방사층의 유전체층으로의 확산을 방지하여 하여 초기 저방사율을 최대한 오래 유지할 수 있다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
C03C 17/3626 (2013.01)
C03C 17/3642 (2013.01)
C03C 17/366 (2013.01)
C03C 17/3681 (2013.01)
C03C 2218/154 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

유리기재와,;

상기 유리기재상에 형성되며 굴절율이 2.0이상인 고굴절 박막과 굴절율이 1.6이하의 저굴절 박막을 순차적으로 적층하여 형성한 제1유전체층과,;

상기 제1유전체층상에 형성되며 하기 저방사층의 500℃ 이하에서의 면저항이 10Ω/□ 이하인 적층특성을 갖도록 형성한 TiN 또는 DLC(diamaind like carbon)로 이루어진 제1배리어층과,;

저방사층과,;

상기 저방사층상에 형성되며 TiN 또는 DLC(diamaind like carbon)로 이루어진 제2배리어층 및;

상기 제2배리어층상에 형성되며 상기 제1유전체층과 동일한 재질의 제2유전체층을 포함한 저방사 유리.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 고굴절 박막은 ZnO2, TiO2, Nb2O5, ZnOxNy 및 TiOxNy(1 〈x 〈2, 1 〈y 〈4)로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 재질이고, 상기 저굴절 박막은 SiO2인 것을 특징으로 하는 저방사 유리.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 및 제2배리어층은 5 내지 10 nm 범위의 두께로 형성된 것을 특징으로 하는 저방사 유리.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 제1 및 제2 배리어층은 반응성 스퍼터링 방법으로 형성하되, 메탈 Ti 또는 탄소를 사용해서 Ar 또는 N2 가스를 0.5 내지 10 mtorr 압력하에서 형성한 것을 특징으로 하는 저방사 유리.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 저방사 유리에 관한 것으로, 보다 상세하게는 유리기재와,; 상기 유리기재상에 형성되며 굴절율이 2.0이상인 고굴절 박막과 굴절율이 1.6이하의 저굴절 박막을 순차적으로 적층하여 형성한 제1유전체층과,; 상기 제1유전체층상에 형성되며 하기 저방사층의 500℃ 이하에서의 면저항이 0~10Ω/□인 적층특성을 갖도록 형성한 TiN 또는 DLC(diamaind like carbon)로 이루어진 제1배리어층과,; 저방사층과,; 상기 저방사층상에 형성되며 TiN 또는 DLC(diamaind like carbon)로 이루어진 제2배리어층 및; 상기 제2배리어층상에 형성되며 상기 제1유전체층과 동일한 재질의 제2유전체층을 포함한 저방사 유리에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 건축물의 창호에 사용되는 유리는 그 투명성으로 인하여 실내에서 조망권을 확보하고 건축물의 채광성을 높이기 때문에, 건축물의 외장재로서 차지하는 비중이 매우 크다. 그런데, 최근, 에너지 절약으로 창호의 열효율을 높이기 위하여, 창호의 구조를 복층 유리 구조의 창호로 하여 많이 사용하고 있다. 복층 유리 구조의 창호는 유리판 사이에 열전도율이 낮은 중공부를 두어, 열의 전도 및 대류를 차단한다. 예를 들어, 유리판 사이에 간격을 유지시키는 스페이서를 준비하고, 스페이서의 양측에 접착액을 도포한 후에 진공 상태에서 소정의 압력과 열을 가하여 스페이서의 양면에 유리판을 접착시켜 제작한다. 이러한 복층 창호는 기존의 단층 유리 구조의 창호에

비해 상대적으로 단열과 방음 효과가 우수하다.

[0003] 태양광에서, 100nm 내지 380nm 대역에 해당하는 자외선은 피부에 손상을 주거나 물체를 변색시키는 것으로 알려져 있다. 700nm 내지 2300nm 대역에 해당하는 적외선은 태양 에너지의 약 53%에 해당하는 열에너지를 가지고 있으며, 특히 700nm 내지 1500nm 대역에 해당하는 근적외선은 높은 에너지 밀도를 나타내고 있어 실내로 유입하게 되면 실내 내부의 온도를 상승시킨다. 또한, 겨울철의 실내 난방을 할 때, 실내의 열이 대부분이 적외선의 방출로 유리창을 통해 손실된다. 이러한 적외선의 인입이나 방출로 인한 문제점은 복층 유리 구조의 창호에도 그대로 나타나고 있다. 지금까지 알려진 종래기술은 열을 차단하기 위하여, 대부분 창호 유리에 적외선 반사물질을 코팅하거나, 혹은 창호 유리에 반사물질을 함유시키는 방법이 사용되고 있다.

[0004] 일반적으로 로이유리(low-E 유리, low-emissivity 유리)로 알려진 저방사 유리는 은(Ag)과 같이 적외선 영역에서의 반사율이 높은 금속을 포함하는 저방사층이 박막으로 증착된 유리를 말한다. 저방사 유리는 가시광선 영역에서는 투과성을 유지하지만, 복사열은 투과시키지 않고 다시 반사시키는 특성을 가진다. 즉, 여름에는 태양열로부터 발생하는 복사열이 실내로 들어오는 것을 차단하고, 겨울에는 실내의 난방기에서 발생하는 적외선을 반사하여 실내로 되돌려 보낸다. 이러한 저방사 유리는 적외선 영역의 복사선을 반사시켜 여름에는 실외의 태양 복사열을 차단하고 겨울에는 실내의 난방 복사열을 보존함으로써 건축물의 에너지 절감 효과를 가져오는 기능성 소재이다. 일반적으로 저방사층으로 사용되는 은(Ag)은 공기 중에 노출되었을 때 산화가 되므로, 상기 저방사층의 상부, 하부에 산화방지막으로 유전체층이 증착된다. 이러한 유전체층은 가시광 투과율을 증가시키는 역할도 한다.

[0005] 한편, 특허 EP-0718250호에 제안되어 있는 막구조는 은을 기초로 하는 기능성 층 또는 층들의 상부에, 산소 장벽확산층, 특히 규소 질화물(SixNy)을 기초로 하는 층을 도입하고, 프라이밍 층(priming layer) 또는 보호 금속층을 삽입하지 않고, 밑에 있는 유전체 코팅 바로 위에 은(Ag)층을 두고 있다. 이는 Si3N4/ZnO/Ag/Nb/ZnO/Si3N4 또는 SiO2/ZnO/Ag/Nb/Si3N4 타입의 다층 구조를 제안한다. Si3N4/Nb/Ag/Nb/Si3N4 의 다층 구조 또한 이 특허에 기술되어 있다. 대한민국 공개특허 제10-2009-0099364호에는 유리 기판 상에 순차적으로 코팅된, 제1 유전체층; Ni-Cr 합금 또는 50 몰% 이하로 질화 또는 산화된 Ni-Cr 합금을 포함하는 제1 기능성 반사 금속 보호층; 적외선 또는 태양 복사선을 반사하는 기능성 반사 금속층; Ni-Cr합금 또는 50 몰% 이하로 질화 또는 산화된 Ni-Cr 합금을 포함하는 제2 기능성 반사 금속 보호층; 제2유전체층; 및 최상부 보호층;을 포함하는 저방사 유리가 개시되어 있다. 또한, 대한민국 공개특허 제10-2015-0069534호에는 기재; 저방사 코팅층; 및 최상부 코팅층을 포함하고, 상기 최상부 코팅층은 상기 저방사 코팅층으로부터 금속층, 금속산화물층 및 금속 산화질화물층을 순차적으로 포함하는 다층 구조인 저방사 코팅막이 개시되어 있다.

[0006] 그러나, 전술한 저방사층의 보호층으로 채용된 유전체층, 금속층 또는 금속산화물층은 성막시 스퍼터링 법으로 박막을 코팅하는데, 금속이나 금속산화물은 지속적으로 산화되거나 금속산화물층의 산소가 은(Ag) 저방사층으로 확산되거나 반대로 은이 유전체층으로 확산되며 저방사층을 산화 및 약화시키는 문제가 있다. 또한, 이러한 스퍼터링 공법의 수행시 금속타깃에 고에너지(300eV-600eV)를 가진 반응성 가스를 사용하는데, 산소 음이온(O^-)에 의해서 Ag층이 손상을 입으며 산화되는 문제가 있어 초기 저방사층의 효율이 낮고 지속적인 산화환경에의 노출로 인해 장기 내구성에 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 유럽특허 EP-0718250호

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제10-2009-0099364호

(특허문헌 0003) 대한민국 공개특허 제10-2015-0069534호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 제조공정 중 산화환경에 노출되는 것을 방지하고 또한 유전체층이나 저방사층 보호층으로부터의 산소 확산 및 저방사층의 배리어층 또는 유전체층으로의 유출을 방지하여 초

기 저방사율을 최대한 오래 유지할 수 있는 저방사 유리를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 유리기재와,; 상기 유리기재상에 형성되며 굴절율이 2.0이상인 고굴절 박막과 굴절율이 1.6이하의 저굴절 박막을 순차적으로 적층하여 형성한 제1유전체층과,; 상기 제1유전체층상에 형성되며 하기 저방사층의 500℃ 이하에서의 면저항이 0~10Ω/□인 적층특성을 갖도록 형성한 TiN 또는 DLC(diamaind like carbon)로 이루어진 제1배리어층과,; 저방사층과,; 상기 저방사층상에 형성되며 TiN 또는 DLC(diamaind like carbon)로 이루어진 제2배리어층 및; 상기 제2배리어층상에 형성되며 상기 제1유전체층과 동일한 재질의 제2유전체층을 포함한 저방사 유리를 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 고굴절 박막이 ZnO2, TiO2, Nb205, ZnOxNy 및 TiOxNy로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 재질이고, 상기 저굴절 박막은 SiO2인 것을 특징으로 하는 저방사 유리를 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기 제1 및 제2배리어층이 5 내지 10 nm 범위의 두께로 형성된 것을 특징으로 하는 저방사 유리를 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명은 상기 제1 및 제2 배리어층이 반응성 스퍼터링 방법으로 형성하되, 메탈 Ti 또는 탄소를 사용해서 Ar 또는 N2 가스를 0.5 내지 10 mtorr 압력하에서 형성한 것을 특징으로 하는 저방사 유리를 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따른 저방사 유리는 제조공정 중 산화환경에 노출되는 것을 방지하고 또한 유전체층으로부터의 산소 확산 및 저방사층의 유전체층으로의 확산을 방지하여 초기 저방사율을 최대한 오래 유지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 종래 저방사 유리의 구조를 설명하기 위한 단면도

도 2는 본 발명에 따라 제조된 저방사 유리의 일실시예의 구조를 설명하기 위한 단면도

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 본 명세서에 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[0016] 도 2는 본 발명에 따라 제조된 저방사 유리의 일실시예의 구조를 설명하기 위한 단면도이다. 도 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명의 저방사 유리(100)는 유리기재(10)와,; 상기 유리기재(10)상에 형성되며 굴절율이 2.0이상인 고굴절 박막과 굴절율이 1.6이하의 저굴절 박막을 순차적으로 적층하여 형성한 제1유전체층(20)과,; 상기 제1유전체층(20)상에 형성되며 하기 저방사층의 500℃ 이하에서의 면저항이 0~10Ω/□인 적층특성을 갖도록 형성한 TiN 또는 DLC(diamaind like carbon)로 이루어진 제1배리어층(30)과,; 상기 제1배리어층(30)상에 형성되는 저방사층(40)과,; 상기 저방사층(40)상에 형성되며 TiN 또는 DLC(diamaind like carbon)로 이루어진 제2배리어층(50) 및; 상기 제2배리어층(50)상에 형성되며 상기 제1유전체층(20)과 동일한 재질의 제2유전체층(60)을 포함한다.

[0017] 본 발명의 저방사 유리(100)에 있어 유리기재(10)는 특별히 제한되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 모두 알 것이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 하지 않기로 한다.

[0018] 본 발명의 저방사 유리(100)는 상기 유리기재(10)상에 형성된 제1유전체층(20)을 포함한다. 제1유전체층(20)은 물리적 기계적 강도를 높이고 일차적으로 저방사층(40)을 보호한다. 상기 제1유전체층(20)은 굴절율이 2 이상인 고굴절 박막(ZnO2, TiO2, Nb205, ZnOxNy 및 TiOxNy로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상, 1〈x〈2이고 1〈y〈4등)과 1.6이하의 저굴절 박막(SiO2)을 순차적으로 홀수의 적층으로 하며 막두께는 70nm~150nm 으로 하여 유리기판위에 코팅하여 가시광선에 대해서 10%이하의 낮은 반사의 기능을 갖는다. 상기 고굴절 박막 및 저굴절 박막의 두께는 각각 10nm ~ 80nm, 10nm-140nm 범위로 하는 것이 바람직하다. 상기 제1유전체층(20, 제2유전체층(60) 역시 마찬가지)의 형성은 공지의 코팅방법, 예를 들면 스퍼터링, CVD, PVD 또는 CPVD 등의 증착 또는 졸(sol) 상태의 코팅액을 닥터블레이드(Doctor blade)와 같은 코팅기구를 이용하여 코팅한 후 건조하여 형성하는 졸-겔(sol-gel)법에 의해 형성될 수 있으며 특별히 제한되지는 않는다. 본 발명의 일실시예에서는 상기 유전체의 형성시 스퍼터링 방법을 사용하였고 산화물의 박막의 코팅에서는 금속을 사용하며 가스는 Ar과 산소를 사용하며 산소의 비율은 10 내지 100%이다. 타깃에 인가하는 전원은 펄스 DC방식으로 주파수 는 10-50kHz, duty

rate는 0.3 의 사양을 사용한다. 박막코팅은 1.5mtorr 압력하에서 실시하였다.

[0019] 본 발명의 저방사 유리(100)는 상기 제1유전체층(20)상에 형성되며 하기 저방사층의 500℃ 이하에서의 면저항이 10Ω/□ 이하인 적층특성을 갖도록 형성한 TiN 또는 DLC(diamaind like carbon)로 이루어진 제1배리어층(30)을 포함한다. 전술한 바와 같이, 종래 저방사 유리(100)에는 유전체 자체를 저방사층(40)의 보호층으로 사용하거나 별도의 금속층 또는 일부 금속산화질화물 등을 유전체층상에 형성하여 저방사층(40)의 보호층으로 사용하였다. 그러나, 이들 보호막은 그 제조시에 저방사층(40)의 산화를 촉진하거나 산화물의 확산 내지 저방사층(40)을 구성하는 물질의 유전체층으로의 확산을 방지하지에는 그 기능이 부족하여 저방사층(40)의 내구성을 저하시키게 된다. 따라서, 본 발명에서는 물질확산계수가 낮은 TiN 또는 DLC(diamond-like carbon)를 배리어층으로 사용하고, 또한 배리어층(30, 50)의 형성시 산소가 없는 환경하에서 성막을 하여 저방사층(40)의 산화 및 저방사층의 확산을 최소화 하도록 하였다. 상기 제1배리어층(30)의 경우 5 내지 10 nm 범위의 두께로 형성하는 것이 바람직하다. 상기 제1배리어층(30)의 두께가 5nm 미만이면 산소투과도가 높아져 저방사층(40)의 산화를 방지하기에 미흡하고 저방사층이 유전체층으로 확산되는 현상이 발생하여 저방사 기능이 부족하게 되고, 반면 10nm를 초과하는 경우에는 광투과도를 낮추게 되는 문제가 있기 때문이다. 특히, 배리어층(30, 50)이 전술한 범위의 두께를 갖는 경우 저방사 유리(100)에서 저방사층(40)의 면저항이 500℃ 이하에서의 면저항이 10Ω/□ 이하인 것이 바람직하다. 상온은 물론 고온(500℃)에서 저방사층(40)의 면저항이 거의 변화가 없다는 것은 배리어층을 통해 저방사층의 산화가 최소화되고 또한 저방사층을 구성하는 재질의 유전체층 내지 배리어층으로의 확산이 적다는 의미이다.

[0020] 본 발명의 저방사 유리(100)는 상기 제1배리어층(30)상에 형성되는 저방사층(40)을 포함한다. 본 명세서에서 '저방사'의 용어는 유리기재보다 방사율이 낮은 것을 의미한다. 방사율(emissivity)은 유리가 장파장(800-40,000)nm의 적외선 에너지를 어느정도 반사하는 가를 나타내며 방사율이 작은 경우에는 반사가 잘 됨을 나타낸다. 코팅되지 않는 일반 유리의 방사율은 0.84이다. 공지의 저방사층(40)으로는 은(Ag) 등 방사율이 낮은 금속이 대표적이다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 저방사층(40)의 종류나 그 제조방법 등에 대하여 잘 알 수 있을 것이므로 본 명세서에서 더 이상의 상세한 설명는 하지 않기로 한다.

[0021] 본 발명의 저방사 유리(100)는 상기 저방사층(40)상에 형성되며 TiN 또는 DLC(diamaind like carbon)로 이루어진 제2배리어층(50)을 포함한다. 제2배리어층(50) 역시 전술한 제1배리어층(30)과 동일한 역할을 수행하며 그 재질이나 형성방법 및 두께 등은 제1배리어층(30)과 동일할 수 있다.

[0022] 본 발명의 저방사 유리(100)는 상기 제2배리어층(50)상에 형성되며 상기 제1유전체층(20)과 동일한 재질의 제2유전체층(60)을 포함한다. 제2유전체층을 형성할 때 ZnOx(1 〈x 〈2), TiOx(1 〈x 〈2), Nb2Ox(4 〈x 〈5) 등의 타깃을 사용하므로 산소를 기존의 5%이하로 주입해서 산화물 박막을 제작할 수 있으므로 O-의 고속이온에 의한 TiN 박막에 대한 손상은 거의 없다. 따라서 TiN 박막은 안정하게 배리어 기능을 하므로 저방사율 기능에 저하가 없다.

[0023] 또한, 본 발명의 저방사 유리(100)는 상기 제2유전체층(60)상에 형성되는 보호층(70)을 더 포함할 수 있다. 상기 보호층(70)은 제2유전체층(60)를 비롯한 저방사 유리(100)의 적층막을 스크래치 또는 각종 화학물질로부터 보호하기 위한 것이다. 상기 보호층(70)은 금속, 금속산화물, 금속질화물 또는 DLC 등의 재질이 사용될 수 있다.

[0024] 앞에서 설명된 본 발명의 일실시예는 본 발명의 기술적 사상을 한정하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 보호범위는 청구범위에 기재된 사항에 의하여만 제한되고, 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상을 다양한 형태로 개량 변경하는 것이 가능하다. 따라서 이러한 개량 및 변경은 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것인 한 본 발명의 보호범위에 속하게 될 것이다.

부호의 설명

[0025] 10: 유리기재 20: 제1유전체층

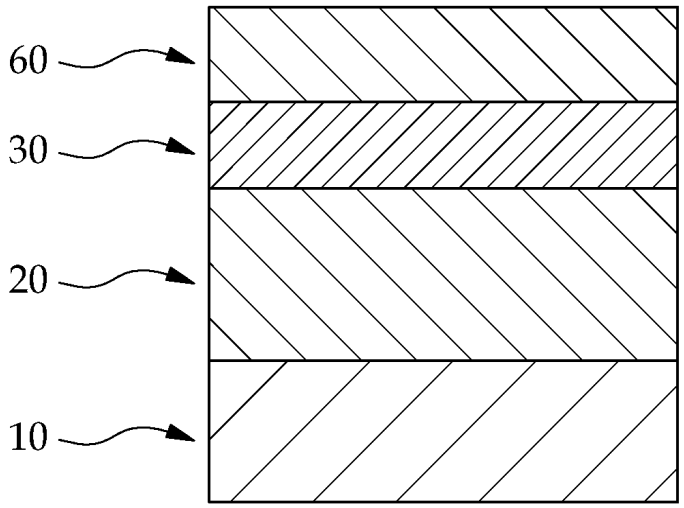
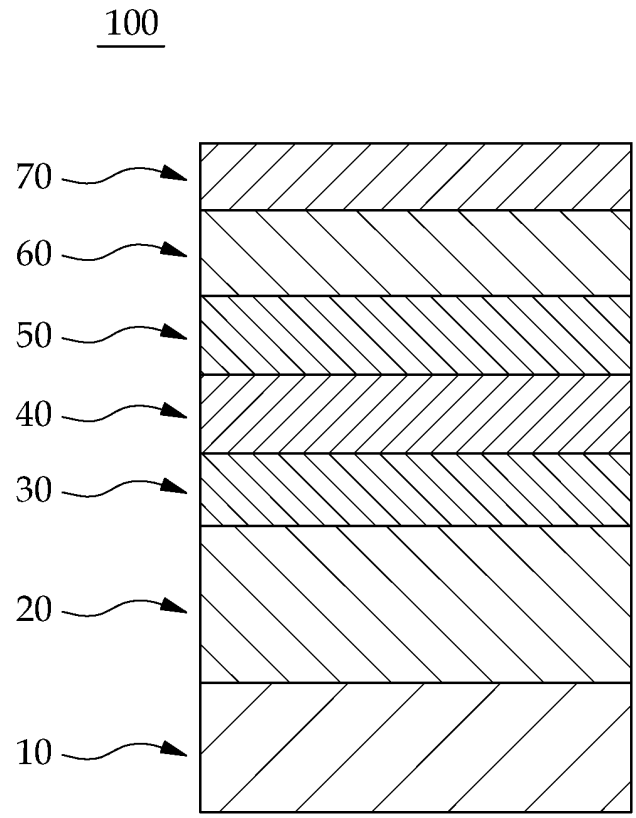
30:제1배리어층 40:저방사층

50:제2배리어층 60:제2유전체층

70:보호층 100:저방사 유리

도면

도면1



도면2