



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월06일
(11) 등록번호 10-1358826
(24) 등록일자 2014년01월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 17/36 (2006.01) B32B 17/10 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7010326
(22) 출원일자(국제) 2006년11월08일
심사청구일자 2011년11월07일
(85) 번역문제출일자 2008년04월29일
(65) 공개번호 10-2008-0065631
(43) 공개일자 2008년07월14일
(86) 국제출원번호 PCT/FR2006/051152
(87) 국제공개번호 WO 2007/054656
국제공개일자 2007년05월18일
(30) 우선권주장
0553386 2005년11월08일 프랑스(FR)
(56) 선행기술조사문헌
US20020021495 A1
JP2004352567 A
JP2004526650 A
KR1020030061843 A

(73) 특허권자
쎈-고벵 글래스 프랑스
프랑스, 에프-92400 꾸르브르와, 아비뉴 달자스 18
(72) 발명자
마틴 에스텔
프랑스 파리 에프-75005 5 애브뉴 드 고벨린스
매트먼 에릭
프랑스 파리 에프-75013 20 뒤편 우드리
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
김학수, 문경진

전체 청구항 수 : 총 10 항

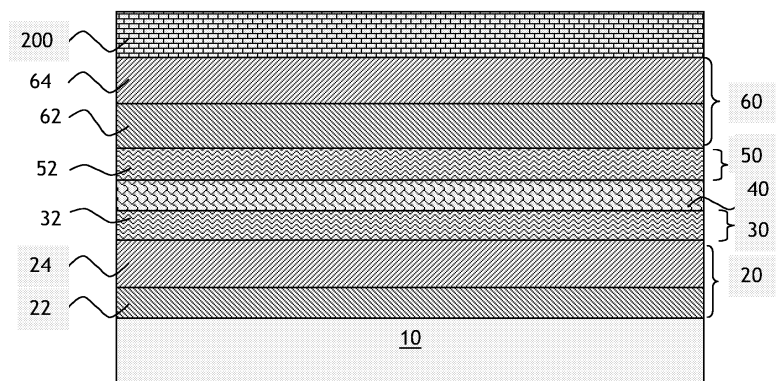
심사관 : 이정희

(54) 발명의 명칭 열적 성질을 가진 스택을 구비한 기재

(57) 요약

본 발명은, 특히 은 또는 은을 포함하는 금속 합금을 주성분으로 하는 금속 기능성 층들인, 적외선 및/또는 태양 복사선 범위에서 반사 특성을 가지는 n 기능 층과 (n + 1) 유전성 코팅들의 교대 스택을 포함하는 얇은 층들의 스택을 구비하는, 투명한 유리 기재와 같은, 기재와 관련하는 것으로서, 여기서 n=1이며, 상기 코팅들은, 각 기능성 층(40)이 적어도 두 개의 유전성 코팅들(20, 60) 사이에 위치되는 식으로, 적어도 그 하나가 유전성 물질로 만들어진 하나 이상의 층들(22, 24, 62, 64)에 의해서 형성된다. 본 발명은 적어도 하나의 기능성 층(40)이 기능성 층과 직접 접촉하며 티타늄 산화물 TiO_x 가 주성분인 적어도 하나의 인터페이스 층(32, 52)으로 구성된 차단 코팅(30, 50)을 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

로이틀러 파스칼

프랑스 파리 에프-75010 22 뒤 페도넷

프티장 에릭

프랑스 르 리라스 에프-93260 4 뒤 드 로메인빌

슈나이더 조너든

프랑스 알포트빌 에프-94140 57 뒤 에두아르 베이
런트

특허청구의 범위

청구항 1

박-막 다층 코팅이 제공되는 기재(10)로서, 상기 박막-다층 코팅은, 은 또는 은을 함유하는 금속 합금을 포함하는 금속 기능성 층들인, 적외선 또는 태양 복사선에서 반사 특성을 갖는 n 개의 기능성 층(40)과 $(n+1)$ 개의 유전성 필름(20, 60)을 교대로 포함하며, 여기서 $n \geq 1$ 이며, 상기 필름들은, 유전성 물질로 만들어진 적어도 하나의 층을 포함하는 한 층 또는 다수의 층들(22, 24, 62, 64)로 구성되어, 각 기능성 층(40)이 적어도 두 개의 유전성 필름(20, 60) 사이에 위치되는, 박-막 다층 코팅이 제공되는 기재(10)에 있어서,

적어도 하나의 기능성 층(40)이 기능성 층과 직접 접촉하는 적어도 하나의 경계면 층(32, 52)으로 구성된 차단기 필름(30, 50)을 포함하며, 경계면 층이 티타늄 산화물(TiO_x)을 포함하고,

$TiO_x(1.5 \leq x \leq 1.98)$ 로 만들어진 경계면 층(32, 52)이 부분적으로 산화되는 것을 특징으로 하는, 박-막 다층 코팅이 제공되는 기재.

청구항 2

제 1항에 있어서, 다층 코팅이 3개의 필름(20, 60, 100)과 교대하는 두 개의 기능성 층(40, 80)을 포함하는 것을 특징으로 하는, 박-막 다층 코팅이 제공되는 기재.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 경계면 층(32, 52)이 5nm 미만의 기하학적 두께를 가지는 것을 특징으로 하는, 박-막 다층 코팅이 제공되는 기재.

청구항 5

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 경계면 층(32, 52)이 다음의 물질들: Ti, V, Mn, Co, Cu, Zn, Zr, Hf, Al, Nb, Ni, Cr, Mo, Ta 중 적어도 하나로부터, 또는 이들 물질들의 적어도 하나를 포함하는 합금으로부터 선택된 하나 이상의 다른 화학적 원소들을 포함하는 것을 특징으로 하는, 박-막 다층 코팅이 제공되는 기재.

청구항 6

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 경계면 층(32, 52)은, 비-산화 대기에서 세라믹 타깃을 사용하여 증착되는 것을 특징으로 하는, 박-막 다층 코팅이 제공되는 기재.

청구항 7

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 차단기 필름(30, 50)이 하나 이상의 다른 층들을 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 박-막 다층 코팅이 제공되는 기재.

청구항 8

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 차단기 필름(30, 50)이 적어도 두 개의 층들을 포함하는 경우 0.5 와 5nm 사이의 기하학적 두께를 가지는 것을 특징으로 하는, 박-막 다층 코팅이 제공되는 기재.

청구항 9

적어도 하나의 다른 기재와 결합되는, 제 1항 또는 제 2항에 따른 적어도 하나의 기재(10)를 병합하는 창유리.

청구항 10

제 9항에 있어서, 단일 창유리 또는 이중-창유리 타입, 또는 적층 창유리의 다중 창유리로서 장착되고,

다층 코팅을 지닌 기재가 휘어지거나 강화된 유리로 만들어지는 것을 특징으로 하는, 적어도 하나의 기재를 병

합하는 창유리.

청구항 11

제 1항 또는 제 2항에 따른 기재(10)를 제조하는 방법으로서,

박-막 다층 코팅이 스퍼터링의 진공 테크닉에 의해서 기재(10) 상에 증착되며, 경계면 층(32, 52)이 비-산화 대기에서 세라믹 타깃을 사용하여 증착되는 것을 특징으로 하는, 기재를 제조하는 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 투명한 기체들, 특히 유리나 같은 단단한 광물 물질로 만들어진 기체들과 관련한 것이며, 상기 기체는 장 파장의 태양 방사선 및/또는 적외선 방사선에 대해서 작용할 수 있는 금속 타입의 적어도 하나의 기능성 층을 포함하는 박막 다층으로 코팅된다.

[0002] 본 발명은 보다 특정적으로 단열 및/또는 태양 광선 차단 창유리 유닛에의 제조를 위해 이러한 기체의 사용방법과 관련한 것이다. 이들 창유리들은, 건물들과 차량 객실들의 창유리 표면의 계속해서 늘어나는 사용에 의해서 일어나는 에어컨 부하의 감소 및/또는 과도한 과열의 감소("태양 광선 제어" 창유리이라고 불리는 창유리) 및/또는 외부로 새어 나가는 에너지 양의 감소를 위해서{"저-E(low-E)" 또는 "저-방사율(low-emissivity)" 창유리라고 불리는 창유리}, 건물들과 차량 모두에 대해서 의도된다.

배경 기술

[0003] 이러한 성질을 기체에 부여하는 것으로 알려진 한 타입의 다층 코팅은 적어도 하나의 금속 기능성 층, 예를 들어 은 층으로 구성되며, 이는 금속 산화물 또는 질산화물 타입의 유전성 물질로 만들어진 두 개의 필름들 사이에 위치된다. 이 다층 코팅은 일반적으로, 자기적으로 강화된 또는 마그네트론 스퍼터링될 수 있는, 스퍼터링과 같은, 진공 테크닉을 사용하여 수행되는 연속적인 증착 작용에 의해서 얻어진다. 두 개의 매우 얇은 필름들이 또한 제공될 수 있으며, 이들은 은층의 각 측면에 위치되는데 - 아래 인접한 필름은 증착에 뒤이은 가능한 열 처리동안에의 보호를 위해서 결합(tie), 핵형성(nucleation), 및/또는 보호 층으로서, 아래 인접한 층은 만일 위에 놓인 산화물 층이 산소의 존재 하에 스퍼터링에 의해서 증착되거나 및/또는 다층 코팅이 증착에 뒤이어 열처리를 겪게되는 경우 은이 손상되는 것을 방지하기 위해 "희생(sacrificial)" 또는 보호 층으로서 제공된다.

[0004] 따라서, 하나 또는 두 개의 은-성분 금속 기능성 층들을 가진, 이러한 타입의 다층 코팅들은 유럽 특허 EP-0 611 213, EP-0 678 484 그리고 EP-0 638 528로부터 잘 알려져 있다.

[0005] 현재, 이런 저 방사율 또는 태양 광선-차단 창유리이, 특히 미적 특성(창유리가 휘어질 수 있는 특성), 기계적 특성(보다 강력할 특성) 또는 안전 특성(깨진 파편들이 부상을 야기하지 않을 특성)등의, 특성들이 기재 자체 내에 내재되게 하는 것에 대한 증가하는 요구가 있다. 이는 유리 기체들이 휨(bending), 어닐링(annealing), 또는 강화 타입의, 자체로 알려진(known per se) 열 처리들, 및/또는 적층 창유리의 제조와 연관된 처리들을 수행될 것을 요구한다.

[0006] 다음으로 다층 코팅은 은-층 타입의 기능성 층들의 무결성(integrity)을 보존하며, 특히 이들 층의 손상을 방지하기 위해 적합하게 되어야만 한다. 제 1 해결책은 기능성 층들을 감싸는 위에 언급된 얇은 금속 층들의 두께를 상당히 증가시키는 것이다: 따라서, 주위 대기로부터 확산하거나 및/또는 고온에서 유리 기체로부터 이주되기 쉬운 어떠한 산소도, 이들을 산화시키며, 이들 금속 층들에 의해서, 기능성 층(들)에 다다르지 못하게 하며, '포획(captured)'되어 있는 것을 보장하는 수단이 취해진다.

[0007] 이들 층들은 때로 "차단 층들" 또는 "차단기 층"이라고 불린다.

[0008] 주석 층과 니켈-크롬 층 사이에 위치된 은 층을 가진 "강화 가능한" 다층 코팅의 기술에 대해서 특허 출원 EP-A-0 506 507을 특히 참조할 수 있다. 그러나, 열처리 이전에 코팅된 기체는 단지 "반완성된(semifinished)" 제품으로 간주되었다 - 광학적 특성이 자주 이를 사실상 사용가능하지 못하게 만들어 놓았다 - 는 것이 명백하다. 따라서, 동시에, 비곡선/비강화 창유리를 위한 하나와 강화되고 휘어지도록 의도된 창유리를 위한 다른 하나인, 두 개의 타입들의 다층 코팅을 개발하고 제조하는 것이 필요하였으며, 이는, 특히 재고 관리와 제조의 측면에서, 복잡할 수 있다.

- [0009] 특허 EP-0 718 250에 제안된 개선은 이러한 제약을 극복할 수 있게 해주어 왔으며, 이 문서의 해결책은, 다층 코팅으로 코팅이 완료된 기체가 열 처리를 겪던지 않던지 간에, 그 광학적 및 열적 성질이 실질적으로 변경되지 않고 남아 있는 박막 다층 코팅을 고안해 내는 데 있다. 이러한 결과는 다음의 두 성질을 결합함에 의해서 얻어진다:
- [0010] - 한편으로, 고-온 산소 확산에 대한 장벽으로(barrier) 작용할 수 있는 물질로 만들어진 층이 기능성 층(들) 위에 제공되며, 이 물질은 그 자체가, 고온에서, 그 광학적 성질을 수정할 수 있는 화학적 또는 구조적 변화를 겪지 않는다. 따라서, 물질은 실리콘 질소화물(Si_3N_4)또는 알루미늄 질소화물(AlN)일 수 있다; 그리고
- [0011] - 다른 한편으로, 기능성 층(들)은 하부 인접 유전성, 특히 아연 산화물 ZnO , 코팅과 직접 접촉한다.
- [0012] 단일 차단기 층 {또는 단층(monolayer) 차단기 코팅}은 또한, 바람직하게, 기능성 층 또는 층들에 제공된다. 이 차단기 층은 니오브(Nb), 탄탈(Ta), 티타늄(Ti), 크롬(Cr) 또는 니켈(Ni) 또는 이들 금속들의 적어도 두 개를 주성분으로 하는 합금, 특히 니오브/탄탈(Nb/Ta) 합금, 니오브/크롬(Nb/Cr) 합금 또는 탄탈/크롬(Ta/Cr) 합금 또는 니켈/크롬(Ni/Cr) 합금으로부터 선택된 물질을 주성분으로 한다.
- [0013] 이 해결책이 실제로 기체가 열처리 후에 T_L 레벨과 상당히 일정한 외부 반사에 있어서 외관을 보존하는 것을 허용하지만, 이는 여전히 개선의 여지가 있다.
- [0014] 게다가, 다층 코팅의 더 나은 저항성, 즉 보다 낮은 저항성의 연구는 여전히 연구되고 있다.
- [0015] 기능성 층의 상태는, 물론, 기능성 층의 저항성에 있어서의 주요 인자(factor)이기 때문에 많은 연구들의 주제가 되어 왔다.
- [0016] 본 발명자들은 저항성의 개선을 위한 또 다른 접근법, 즉 기능성 층과 바로 근접한 차단기 층 간의 경계면(interface)의 성질을 탐구하기로 선택했다.
- [0017] 종래 기술은, 국제 특허 출원 WO 2004/058660으로부터, 차단기-위 필름이, 산화 그래디언트를 가질 수 있는, NiCrO_x 단층인 해결책을 제시한다. 이 문서에 따라서, 기능성 층과 접촉하는 차단기 층의 부분은 특정 증착 대기를 사용하여 기능성 층으로부터 더 멀리 떨어진 이 층의 부분보다 덜 산화된다.

발명의 상세한 설명

- [0018] 본 발명의 목적은 따라서, 위에 기술된 것들의 타입의 하나 이상의 기능성 층들을 포함하는 새로운 타입의 다층 코팅을 개발함에 의해서, 종래 기술의 단점을 해결하는 것이며, 이 다층 코팅은, 그 광학적 성질 및 그 기계적 무결성을 보존하며 향상된 저항성을 가지는 동시에, 휨(bending), 강화 또는 어닐링 타입의 고-온 열 처리들을 겪을 수 있다.
- [0019] 본 발명은 특히 의도된 응용의 통상적 문제점들에 대한 적합한 해결책을 만들어 주며 박-막 다층 코팅의 열적 성질 및 광학적 성질간의 절충을 개발해내는 데에 있다.
- [0020] 사실상, 저항성, 적외선 영역에서 반사 특성, 그리고 다층의 방사율의 향상은 보통 광 투과성의 손상 및 이 다층 코팅의 회미한 색깔 반사를 야기한다.
- [0021] 따라서, 본 발명의 주제는, 그 광의에 있어서, 적외선 및/또는 태양 복사선의 반사 성질을 가지는 n 개의 기능성 층들, 특히 은 또는 은을 함유하는 금속 합금을 주성분으로 하는 기능 층들과 $(n+1)$ 유전성 필름들을 교대로 포함하는 박-막 다층 코팅이 제공되는, 기체, 특히 투명한 유리 기재로서, 여기서 $n \geq 1$ (n 은 물론 정수)이며, 상기 필름들은 유전성 물질로 만들어진 적어도 하나의 층을 포함하며, 층 또는 다수의 층들로 구성되어 각 기능성 층이 적어도 두 개의 유전성 필름들 사이에 위치되는 기재인데, 이러한 기재로 적어도 하나의 기능성 층이 상기 기능성 층과 직접 접촉하는 적어도 하나의 경계면 층으로 구성되는 차단기 필름을 포함하며, 이 경계면 층은 티타늄 산화물 TiO_x 을 주성분으로 하는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 본 발명은 따라서 적어도 하나의 층을 가진 기능성 층에 차단기 필름을 제공하는 것으로 성립되며, 이 차단기 필름은 기능성 층("차단기-아래" 필름) 아래 및/또는 기능성 층("차단기-위" 필름) 상에 위치된다.
- [0023] 본 발명가들은 따라서 기능성 층과 직접 접촉하는 층의 산화의 상태, 그리고 심지어 산화의 정도가 층의 저항성에 주요 영향을 가질 수 있다는 사실을 고려했다.

- [0024] 본 발명은 단지 두 개의 필름들 사이에 위치한 단일 "기능성" 층을 포함하는 다층 코팅들에만 적용되는 것이 아니다. 본 발명은 또한 다수의 기능성 층들을 가지는 다층 코팅들, 특히 세 개의 필름들과 교대하는 두 개의 기능성 층들, 또는 4개의 필름들과 교대하는 세 개의 기능성 층들, 또는 심지어 5개의 필름들과 교대하는 4개의 기능성 필름들에도 적용된다.
- [0025] 다수의 기능성 층들을 가지는 다층 코팅의 경우, 적어도 하나의 기능성 층은, 그리고 바람직하게 각 기능성 층은, 본 발명에 따라서 차단층-아래 필름 및/또는 차단층-위 필름이, 즉 적어도 두 개의 분리된 층들을 포함하는 차단기 필름이, 제공된다.
- [0026] 한 특정 실시모드에서, 경계면 층은 부분적으로 산화된다. 따라서 이는 화학량론적 형태가 아닌 비-화학량론적 형태로, 바람직하게, MO_x 타입의, 부-화학량론적 형태로 증착되며, 여기서 M은 물질을 나타내며, x는 티타늄 산화물 TiO_2 의 화학량론과 다른, 즉 2와 다른 그리고 바람직하게 2 보다 작은, 특히 산화물의 규정 화학량론의 0.75 배와 0.99배 사이의 수이다. TiO_x 는 특히 $1.5 \leq x \leq 1.98$ 또는 $1.5 < x < 1.7$ 또는 심지어 $1.7 \leq x \leq 1.95$ 와 같을 수 있다.
- [0027] 경계면 층은 바람직하게 5nm 보다 작은, 바람직하게 0.5와 2 nm 사이의 기하학적 두께를 가지며, 차단기 필름을 따라서 바람직하게 5nm 보다 작은 그리고 바람직하게 0.5 그리고 2nm 사이의 기하학적 두께를 가진다. 이 두께는 그러나 다른 층이 차단기 필름에 제공될 경우 경계면 층의 두께보다 더 크거나 특히 두 배가 될 수 있다.
- [0028] 본 발명의 기초가 되는 효과는 전자 에너지 손실 분광기(EELS)와 함께 투과 전자 현미경(TEM)을 사용하여 기능성 층 및 차단기 필름과 접촉하여 수행되는 로컬 화학 분석에 의해서 확증될 수 있다.
- [0029] 본 발명에 따른 경계면 층은 다음의 물질들 Ti, V, Mn, Co, Cu, Zn, Zr, Hf, Al, Nb, Ni, Cr, Mo, Ta의 적어도 하나로부터 또는 이들 물질들의 적어도 하나를 주성분으로 하는 합금으로부터 선택된 하나 이상의 다른 화학적 원소들을 포함할 수 있다.
- [0030] 더 나아가, 본 발명에 따른 차단기 필름은, TiO_x 경계면 층보다 기능성 층에서 더 멀리 떨어진, 예를 들어 금속 층, 그리고 특히 티타늄 금속 Ti 층인, 하나 이상의 층들을 더 포함할 수 있다.
- [0031] 본 발명에 따른 창유리는, 선택적으로 하나의 다른 기재와 결합된, 본 발명에 따른 다층 코팅을 탑재한 적어도 기재를 병합한다. 각 기재는 투명하거나 색조를 띌 수 있다. 기재들 중 적어도 하나는 특히 전체적으로 색조를 띠는 유리로 만들어질 수 있다. 색조 타입의 선택은 그 제조가 완료된 후의 창유리에 대해서 원해지는 광 투과성 레벨 및/또는 색도계적 외관에 의존한다.
- [0032] 따라서, 차량들에 설비되는 창유리의 경우, 표준은 바람막이가 일부 표준에 따라서 약 75%의 또는 다른 표준에 따라서 70%의 T_L 광 투과율을 가지도록 부과되며, 이러한 레벨의 투과율은 예를 들어 사이드 윈도우나 선풍에는 요구되지 않는다. 사용될 수 있는 색조를 띠는 유리는 예를 들어, 4mm의 두께에 대해서, 65%에서 95%의 T_L , 40%에서 80%의 에너지 투과율 T_E , 광원 D_{65} 하에서 0.4%에서 6%의 투과 순도와 연관되어 470nm에서 525nm의 투과 주 파장(dominant wavelength in transmission)을 가지는 것으로서, (L, a^* , b^*) 색도계 시스템에서, 각각에 -9에서 0 사이의 그리고 -8에서 +2 사이의 투과에 있어서 a^* 및 b^* 값들의 "결과"를 줄 수 있다.
- [0033] 건물들에 설비되도록 의도되는 창유리에 대해서, 이는 바람직하게 "저-E" 응용들의 경우에서 적어도 75% 이상의 광 투과율 T_L 을 그리고 "태양 제어" 응용들의 경우에서 적어도 40% 이상의 투과율 T_L 을 가진다.
- [0034] 본 발명에 따른 창유리는, 유리/박-막 다층 코팅/시트(들)/유리 타입의 구조를 가지도록, 특히 적어도 한 시트(sheet)의 열가소성 폴리머를 가진 유리 타입의 적어도 두 개의 단단한 기재들을 결합시키는, 적층 구조를 가질 수 있다. 폴리머는 특히 폴리비닐 부티릴(PVB), 에틸렌/비닐 아세테이트(EVA), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 또는 폴리비닐 클로라이드(PVC)를 주성분으로 할 수 있다.
- [0035] 창유리는 또한 소위 비대칭 적층 창유리 구조를 가질 수 있으며, 이는 유리 타입의 단단한 기재를, 선택적으로 "자가 복원(self-healing)" 특성을 가지는 또 다른 폴리머 층과 결합되어, 에너지-흡수 특성을 가지는 폴리우레탄의 적어도 하나의 폴리머 시트와 결합시킨다. 이런 타입의 창유리에 관한 보다 상세한 설명으로, 독자는 특히 특허 EP-0 132 198, EP-0 131 523 그리고 EP-0 389 354를 참조할 수 있다. 창유리는 따라서 유리/박-막 다층 코팅/폴리머 시트(들) 타입의 구조를 가질 수 있다.

- [0036] 적층 구조에서, 다층 코팅을 탑재한 기체는 바람직하게 폴리머 시트와 접촉한다.
- [0037] 본 발명에 따른 창유리는 박-막 다층 코팅을 손상하지 않으며 열 처리 견딜 수 있다. 창유리는 따라서 가능하게 휘거나 뒤틀/또는 강화된다.
- [0038] 창유리는, 다층 코팅이 제공되는, 단일 기체로 구성될 때 휘거나 뒤틀/또는 강화될 수 있다. 이러한 창유리는 다음으로 "모노리식(monolithic)" 창유리로 지칭된다. 특히, 차량의 창문을 만들 목적으로, 휘어질 때, 박-막 다층 코팅은 바람직하게 적어도 부분적으로 비-평면 면(face) 상에 있게된다.
- [0039] 창유리는 또한, 특히 이중-창유리 유닛인, 다중 창유리 유닛일 수 있으며, 적어도 다층 코팅을 탑재하는 기체가 휘거나 뒤틀/또는 강화된다. 다층 코팅을 위한 다중 창유리 구성은 중간 개스로 채워진(gas-filled) 공간을 마주하도록 위치되는 것이 바람직하다.
- [0040] 창유리가 모노리식 또는 이중-창유리의 다중 창유리의 형태 또는 적층 창유리 타입일 때, 적어도 다층 코팅을 탑재한 기체는 휘거나 또는 강화된 유리로 만들어질 수 있으며, 휘거나 강화될 기체가 다층 코팅 전 또는 후에 증착되는 것이 가능하다.
- [0041] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 기체들을 제조하는 방법에 관한 것이며, 이는, 특히 유리로 만들어진, 기체들 상에 박-막 다층 코팅을 스퍼터링, 선택적으로 마그네트론 스퍼터링, 타입의 진공 테크닉으로 증착하는 것으로 이루어진다. 다음으로 코팅된 기체 상에 휨, 강화, 또는 어닐링 열 처리를 광학적 및/또는 기계적 품질을 저하시키지 않으며 수행하는 것이 가능하다.
- [0042] 그러나, 제 1 층 또는 제 1 층들이 다른 테크닉에 의해, 예를 들어 열분해(pyrolysis) 또는 CVD 타입의 열 분해(decomposition) 테크닉에 의해, 증착될 수 있다는 것도 배제되지 않는다.
- [0043] 경계면 층은 바람직하게 불활성 개스(들)(He, Ne, Xe, Ar, 또는 Kr)로 구성된 비-산화 대기(즉, 의도적인 산소의 주입없이)에서 세라믹 타깃을 사용하여 증착된다.
- [0044] 본 발명의 상세사항과 이점적인 특성들은 이들에 대한 도면을 사용하여 설명되는 다음의 비제한적 예들로부터 분명해 질 것이다.

실시예

- [0051] 도면들의 다층 코팅들의 다양한 층들의 두께들은 이들을 보다 쉽게 읽히게 하기 위해서 비례적으로 도시되지 않았다.
- [0052] 도 1 및 도 2는, 각각, 기능성 층에 차단기-위 필름이 제공될 때 그리고 기능성 층에 차단기-아래 필름이 제공될 때, 단일 기능성 층을 포함하는 다층 코팅들의 다이어그램들을 도시한다.
- [0053] 예 1에서 예 5 그리고 뒤따르는 예 11에서 예 13에서, 다층 코팅은 기체(10) 상에 증착되며, 기체는 투명한 2.1mm 두께의 소다-라임-실리카(soda-lime-silica) 유리로 만들어진 기체이다. 다층 코팅은 단일 은-주성분 기능성 층(40)을 포함한다.
- [0054] 기능성 층(40) 아래에 다수의 중첩된(superposed) 유전체-주성분 층들(22, 23, 24)로 구성된 유전성 필름(20)이 있으며 기능성 층(40) 상에 다수의 중첩된(superposed) 유전체-주성분 층들(62, 64)로 구성된 유전성 필름(60)이 있다.
- [0055] 예 1 에서 예 3 그리고 예 11에서 예 13에서:
- [0056] - 층들(22)은 Si_3N_4 를 주성분으로 하고 20nm의 물리적 두께를 가진다.
- [0057] - 층들(24)은 ZnO 를 주성분으로 하고 8nm의 물리적 두께를 가진다.
- [0058] - 층들(62)은 ZnO 를 주성분으로 하고 8nm의 물리적 두께를 가진다.
- [0059] - 층들(64)은 Si_3N_4 를 주성분으로 하고 20nm의 물리적 두께를 가진다.
- [0060] - 층들(40)은 은을 주성분으로 하고 10nm의 물리적 두께를 가진다.
- [0061] 다양한 예 1에서 예 3 그리고 예 11에서 예 13에 있어서, 오직 차단기 필름의 성질과 두께가 변한다.

- [0062] 서로 반대 예들인, 예 1과 예 11의 경우에 있어서, 각기 차단기 필름(50, 30)은 단일 각기 금속 층을 포함하며, 여기서 산화 또는 질화 모두 되지 않은 티타늄 금속으로 만들어진, 이 층은 순수한 아르곤 대기에서 증착된다.
- [0063] 본 발명에 따른 예들인, 예 2 및 예 12의 경우에 있어서, 각기 차단기 필름(50, 30)은 경계면 층을 포함하며, 이들 각각(52,32)은 세라믹 캐소드를 사용하여 순수 아르곤 대기에서 증착된, 여기서 1nm 두께의 부-화학량론적 티타늄 산화물 TiO_x 인, 산화물로 만들어진다.
- [0064] 본 발명에 따른 예들인, 예 3 과 예 13의 경우에 있어서, 각기 차단기 필름(50, 30)은 각기 산화물 경계면 층을 포함하며, 이들 각각(52,32)은 세라믹 캐소드를 사용하여 순수 아르곤 대기에서 증착된, 여기서 2nm 두께의 부-화학량론적 티타늄 산화물 TiO_x 인, 산화물로 만들어진다.
- [0065] 이들 예들 모두에서, 다층 코팅의 연속적 층들은 마그네트론 스퍼터링에 의해서 증착되지만, 층들이 잘-제어되는 두께들로 잘-제어되는 방식으로 증착된다면 어떠한 다른 증착 테크닉도 고려될 수 있다.
- [0066] 증착 설비는, 그 아래로 기재(1)가 연속적으로 지나가는, 적합한 물질들로 만들어진 타깃들이 설비된 캐소드들이 제공되는 적어도 하나의 스퍼터링 챔버를 포함한다. 층들의 각각에 대한 이들 증착 조건들은 다음과 같다:
- [0067] - 은-주성분 층들(40)은 은 타깃을 사용하여, 순수 아르곤 대기에서 0.8 Pa의 압력 하에, 증착된다;
- [0068] - ZnO-주성분 층들(24, 62)은 아연 타깃을 사용하여 반응 스퍼터링에 의해서, 아르곤/산소 대기에서 0.3 Pa의 압력 하에, 증착된다;
- [0069] - Si_3N_4 -주성분 층들(22, 64)은 알루미늄-도핑된(doped) 실리콘 타깃을 사용하여 반응 스퍼터링에 의해, 아르곤/질소 대기에서 0.8 Pa의 압력 하에, 증착된다.
- [0070] 전력 밀도와 기재의 진행 속도(run speeds)(10)는 원하는 층 두께들을 얻기 위해서 알려진 방식으로 조정된다.
- [0071] 예들의 각각에 대해서, 각 다층 코팅의 저항은, 열 처리 전(BHT) 그리고 열 처리 후(AHT)에, 측정된다.
- [0072] 적용된 열 처리는 매번 620°C에서 5분간 가열하고 이후 대기(약 25°C)에서 냉각하는 것으로 성립된다.
- [0073] 저항 측정들의 결과는 단위 면적 당 옴 단위의 저항성(R)으로 변환되고 다음의 표에 주어진다.
- [0074] [표 1]
- [0075] 차단기-위 필름(50)
- | | R_{BHT} (ohms/ \square) | R_{AHT} (ohms/ \square) |
|-----|------------------------------|------------------------------|
| 예 1 | 8.3 | 4.8 |
| 예 2 | 5.1 | 4 |
| 예 3 | 5 | 4 |
- [0076]
- [0077] TiO_x 경계면 층의 경우에서, 예 1의 열 처리 전 저항성 값들과 예 2 및 예 3의 열 처리 전 저항성 값들의 비교는, 저항성 값들이 예 1의 것들 보다 훨씬 아래에 있는, 예 2 그리고 예 3의 저항성에 있어서의 향상을 명확하게 보여준다.
- [0078] 티타늄 금속 층 대신 은-주성분 금속 기능성 층 상에 증착된 TiO_x 의 존재는 따라서 열 처리 이전 또는 열 처리 없이 저항성을 향상시킨다.
- [0079] 예 1의 열 처리 후 저항성 값들과 예 2 및 예 3의 열 처리 후 저항성 값들의 비교는 또한, 저항성 값들이 예 1로 얻어진 것들 보다 아래에 있는, 예 2 그리고 예 3의 경우에서 저항성의 향상을 명확하게 보여준다.
- [0080] 이들 결과들은 차단기-위 필름에서 은-주성분 기능성 금속 층을 가진 경계면에서 산화의 상태가 강한 영향을 끼친다는 것을 증명한다.
- [0081] 따라서, 차단기-위 필름의 경우에서, 은-주성분 층을 가진 이 경계면에서 티타늄의 산화 상태는 저항성을 향상시키나, 반면 금속 상태는 저항성의 손상을 가져온다.
- [0082] 이것이 옳다는 것을 보장하기 위해서, 다음으로 우리는, TiO_x 로 만들어진 경계면 층(52)을 증착하기 위한 대기

가 수정되었다는 것을 제외하고, 예 3의 것과 동일한 방식으로 증착이 수행되었다: 비-산화 대기로부터, 우리는 150 sccm 아르곤 플럭스에 대해 1 sccm 산소 플럭스로 약간 산화 대기로 수정했다.

[0083] 우리는, 매우 약간 산화시키는 상태로, 다층 코팅의 저항성이 예 1의 경우보다 훨씬 더 높다는 것을 관찰했다.

[0084] 은을 가진 경계면에서 저항성의 이러한 감소를 위한 근본적인 메커니즘은 완전히 이해되지 않는다. 가능하게 산소의 화학적 반응 및/또는 확산이 있을 수 있다.

[0085] 전자 에너지 손실 분광기(EELS)를 사용하여, 차단기 필름의 단면 프로파일이 예 3의 이 반례(counterexample)로부터 얻어졌다. 이 실험은 기능성 층 근처에서 산소 시그널이 이 반례에 대해서 검출된다는 것을 보인다.

[0086] [표 2]

[0087] 차단기-아래 필름(30)

	R_{BHT} (ohms/□)	R_{AHT} (ohms/□)	$T_{\text{L, BHT}}$ (%)	$T_{\text{L, AHT}}$ (%)
예 11	8	4.8	81.4	84.5
예 12	7.7	5		
예 13	6.7	4.7	82.9	87.3

[0089] 차단기-아래 필름의 경우는 차단기-위의 것보다 더 복잡하며, 이는 이 필름이, 이 경우 아연 산화물을 주성분으로 하는, 하부 산화물 층 상의 헤테로에피택시(heteroepitaxy)에 영향을 끼치기 때문이다.

[0090] 차단기-위 필름과 달리, 차단기-아래 필름은 일반적으로 산소-함유 플라즈마 대기에 노출되지 않는다. 이는 차단기-아래 필름이 비-산화된 및/또는 비-질화된 티타늄 금속으로 만들어질 때, 이는 물론 은-주성분 기능성 층을 가진 경계면에서 산화 또는 질화 모두 되지 않을 것이라는 것을 의미한다.

[0091] 금속 차단기 층과 금속 기능성 층 사이의 산화물 경계면의 증착은 따라서 차단기-아래 필름과 기능성 금속 층 사이의 경계면에서 산소 함량을 제어하는 유일한 방법이다.

[0092] TiO_x 경계면 층의 경우에서, 예 11의 열 처리 이전 저항성 값들과 예 12와 예 13의 열 처리 이전 저항성 값들 사이의 비교는, 저항성 값들이 예 11의 것들 훨씬 아래에 있는, 예 12 와 예 13의 저항성의 향상을 명확하게 보여준다.

[0093] 티타늄 금속 층 대신 그리고 은-주성분 금속 기능성 층 아래에 증착된 TiO_x 층의 존재는 따라서 열 처리 이전 또는 열 처리 없이 저항성을 향상시킨다.

[0094] 예 11의 열 처리 이후 저항성 값들과 예 12와 예 13의 열 처리 이후 저항성 값들 사이의 비교는, 저항성 값들이 예 11에서 얻어진 것들과 비슷한, 예 12 와 예 13의 경우에서 저항성의 향상을 보여주지 않는다.

[0095] 이들 결과들은 또한 차단기-아래 필름에서 은-주성분 기능성 금속 층을 가진 경계면에서 산화 상태가 강한 영향을 끼친다는 것을 증명한다.

[0096] 따라서, 차단기-아래 필름의 경우에서 또한, 은-주성분 층을 가진 이 경계면에서 티타늄의 산화 상태가 저항성을 향상시키지만, 반면 금속 상태는 저항성의 손상을 가져온다.

[0097] 더 나아가, TiO_x 경계면 층(32)의 존재는, 열 처리 이전 그리고 이 처리 이후 모두에서, 광 투과성을 향상시킨다.

[0098] 마지막으로, 다층 코팅 면 상에서의 반사의 색도계(colorimetry) 측정들은, 예 13의 경우에서, Lab 시스템에서 a^* 와 b^* 의 값들이 바람직한 "색 팔레트(color palette)" 내에 남아있다는 것, 즉 a^* 값들이 대략 0이며 b^* 값들이 대략 -3.5라는 것을 보여주었으며, 반면 예 11의 경우에서, a^* 값들은 대략 1.2 이며 b^* 값들은 대략 -6.8 이었다.

[0099] 보통 박-막 다층 코팅들에 대해서 수행되는 다양한 테스트들{테이버 테스트(Taber test), 에릭슨 브러쉬 테스트(Erichsen brush test) 등}에 대한 기계적 저항의 결과들은 그다지 우수하지 않으나, 이들 결과들은 다층 코팅의 상부(top) 상의 보호 층의 존재에 의해서 향상되었다.

[0100] 본 발명에 따른 예 4와 예 5에서, 도 1의 것과 유사한 구성이, 다음의 순서로, 기재들 상에 사용되었다:

- [0101] - SnO₂-주성분 층(22);
- [0102] - TiO₂-주성분 중간 층(23) (도 1에서 도시되지 않음);
- [0103] - ZnO-주성분 층(24);
- [0104] - 은-주성분 기능성 금속 층(40);
- [0105] - 2nm의 물리적 두께의, 부-화학량론적 티타늄 산화물 TiO_x로 만들어진 경계면 층(52);
- [0106] - ZnO-주성분 층(62);
- [0107] - Si₃N₄-주성분 층(64); 그리고
- [0108] - 3nm 물리적 두께의 주석 아연 혼합 산화물을 주성분으로 하는 보호층.

[0109] 본 발명에 따른 예들인, 예 4와 예 5의 경우에서, 각기 차단기 필름(50)은, 세라믹 캐소드를 사용하여 순수 아르곤 대기에서 증착된, 2nm 두께의, 여기서 부-화학량론적 티타늄 산화물 TiO_x인, 산화물 경계면 층(52)을 포함한다.

[0110] 층들(24, 40, 52, 62 그리고 64)은 이전과 같이 증착된다.

[0111] SnO₂-주성분 층(22)은 0.3 Pa의 압력하에 그리고 아르곤/산소 대기에서, 금속 주석 타깃을 사용하여 반응 스퍼터링에 의해서 증착되었으며, TiO₂-주성분 층(23)은 0.3 Pa의 압력하에 그리고 아르곤/산소 대기에서, 금속 주석 타깃을 사용하여 반응 스퍼터링에 의해서 증착되었다.

[0112] 표 3은 본 발명에 따른 예 4 그리고 예 5 모두의 층들의 나노미터 단위 물리적 두께를 요약하며 표 4는 이들 예들의 근본적인 특성을 요약한다.

[0113] [표 3]

층	예 4	예 5
22	9	12
23	11	12
24	5	6
40	14	10.5
52	2	2
62	8	7
64	40	32

[0114]

[0115] 더 나아가, 예 5의 반례는 층(52)이 2nm 두께의 티타늄 산화물의 형태로 증착되지 않으며, 0.5 nm 두께의 금속 티타늄의 형태로, 비활성 (아르곤) 대기에서 증착되었다는 것을 제외하고 예 5의 것과 동일한 다층 코팅을 증착함에 의해서 제조되었다.

[0116] [표 4]

	R _{BHT} (ohms/□)	T _{L, BHT} (%)	a*	b*
예 4	2	78.5	1	-5
예 5	3.5	88	1.5	-6.5
반례 5	3.8	88	2.5	-6

[0117]

- [0118] (색들은 다층 면 상에서의 반사시에 관찰된 것들이다.)
- [0119] 이 반례의 특성은 본 발명에 따른 경계면 층의 다층 코팅의 저항성에 대한 그리고 또한 색도계에 대한 긍정적인 영향을 명확하게 보여준다.
- [0120] 이 영향이 훨씬 더 잘 이해되게 하기 위해서, 일련의 시행들이, 경계면 층의 두께를 0.5에서 3 나노미터 사이로 변화시킴에 의해서, 예 5를 기반으로 하여 수행되었다.
- [0121] 얻어진 저항성은 도 4에 주어진다. 이 도면은 따라서 얻어진 저항성이, 약 3.5에서 3.7 Ω / 사이에 놓이는, 테스트된 범위 내에서 경계면 층의 두께에 상관없이 상당히 일정하다는 것을 보여준다.
- [0122] 반례 5의 경우에서와 같이, 동일한 타입의 다층 코팅을 사용하나 경계면 층 대신 금속 Ti 차단기 층을 사용하며, 동일한 두께 범위에 걸쳐 금속 Ti 차단기 층의 두께를 변화시킴에 의해서, 몇 Ω (ohm)의 변화가 범위의 한 끝에서 다른 끝까지 관찰된다는 것이 발견되었다.
- [0123] 차단기-아래 필름(30)과 차단기-위 필름(50)
- [0124] 도 3은, 그 기능성 층(40)에 차단기-아래 필름(30)과 차단기-위 필름(50)이 제공되는, 단일 기능성 층(40)을 포함하는 다층 코팅에 대응하는 본 발명의 실시모드를 도시한다.
- [0125] 한편으로 예 2, 예 3 그리고 다른 한 편으로 예 12, 예 13의 다층 코팅들에 대해서 얻어지는 효과들은 누적적이며 다층 코팅의 저항성이 더 향상되었다는 것이 발견되었다.
- [0126] 기계적 저항을 향상시키기 위해, 다층 코팅은, 혼합 주석 아연 산화물과 같은, 혼합 산화물을 주성분으로 하는 보호 층(200)으로 커버된다.
- [0127] 몇 개의 기능성 층들을 포함하는 예들이 또한 만들어진다. 이들은 이전과 동일한 결론의 결과를 가져다준다.
- [0128] 도 5는 따라서 두 개의 은-주성분 기능성 금속 층들(40, 80) 그리고 세 개의 유전성 필름들(20, 60, 100)을 가지는 실시모드를 도시하며, 상기 필름들은 다수의 층들(22, 24; 62, 64, 66; 102, 104) 각각으로 구성되어, 각 기능성 층이 적어도 두 개의 유전성 필름들 사이에 위치된다.
- [0129] - 은-주성분 층들(40, 80)은, 순수 아르곤 대기에서 0.8 Pa 압력 하에, 은 타깃을 사용하여 증착된다;
- [0130] - 층들(24; 62, 66; 102)은 ZnO를 주성분으로 하며, 0.3 Pa의 압력 하에 그리고 아르곤/산소 대기에서, 아연 타깃을 사용하여 반응 스퍼터링에 의해 증착된다; 그리고
- [0131] - 층들(22, 64, 그리고 104)은 Si_3N_4 를 주성분으로 하며, 0.8 Pa의 압력 하에 아르곤/질소 대기에서, 알루미늄-도핑된 실리콘 타깃을 사용하여 반응 스퍼터링에 의해서 증착된다.
- [0132] 다층 코팅은, 혼합 주석 아연 산화물과 같은, 혼합 산화물을 주성분으로 하는 보호 층(200)으로 커버된다.
- [0133] 각 기능성 층(40, 80)은 상기 기능성 층과 직접 접촉하는 티타늄 산화물 TiO_x 로 만들어진 경계면 층(32, 72)으로, 각기, 구성된 차단기-아래 필름(30, 70) 상에 증착된다.
- [0134] 도 6은 또한 한 실시모드를 도시하는데, 이번에는 은-주성분 기능성 금속 층들(40, 80, 120, 160)과 5개의 유전성 필름들(20, 60, 100, 140, 180)을 가지며, 상기 필름들은 각 기능성 층이 적어도 2개의 유전성 필름들 사이에 위치되도록 다수의 층들(22, 24; 62, 64, 66; 102, 104, 106; 142, 144, 146; 182, 184)로 각기 구성된다:
- [0135] - 은-주성분 층들(40, 80, 120, 160)은 순수 아르곤 대기에서 0.8 Pa의 압력 하에, 은 타깃을 사용하여 증착된다;
- [0136] - 층들(24; 62, 66; 102, 106; 142, 146; 182)은 ZnO를 주성분으로 하며, 0.3 Pa의 압력 하에 그리고 아르곤/산소 대기에서, 아연 타깃을 사용하여 반응 스퍼터링에 의해서 증착된다; 그리고
- [0137] - 층들(22, 64, 104, 144, 그리고 184)은 Si_3N_4 를 주성분으로 하며, 아르곤/질소 대기에서 0.8 Pa의 압력하에, 붕소-도핑된 또는 알루미늄-도핑된 실리콘 타깃을 사용하여 반응 스퍼터링에 의해서 증착된다.
- [0138] 다층 코팅은 또한, 혼합 주석 아연 산화물과 같은, 혼합 산화물을 주성분으로 하는 보호 층(200)으로 커버된다.

[0139] 각 기능성 층(40, 80, 120, 160)은 상기 기능성 층과 직접 접촉하는 티타늄 산화물 TiO_x 로 만들어진 경계면 층(32, 72, 112, 152)으로, 각기, 구성된 차단기-아래 필름(30, 70, 110, 150)상에 증착된다.

[0140] 본 발명은 위에서 예(example)의 방식으로 기술되었다. 당업자들이 청구사항에 의해서 정의된 것으로서의 특허의 범위로부터 벗어나지 않으면서 본 발명의 다양한 대안적 실시모드들을 만들어 낼 수 있다는 것이 이해되어야만 한다.

산업상 이용 가능성

[0141] 본 발명은 투명한 기재들, 특히 유리나 같은 단단한 광물 물질로 만들어진 기재들과 관련한 것이며, 상기 기재는 장 파장의 태양 방사선 및/또는 적외선 방사선에 대해서 작용할 수 있는 금속 타입의 적어도 하나의 기능성 층을 포함하는 박막 다층으로 코팅됨으로써 산업 상 이용 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0045] 도 1은, 본 발명에 따라 그 기능성 층이 차단기 필름으로 코팅되는, 단일 기능성 층을 가지는 다층 코팅을 도시하는 도면.

[0046] 도 2는, 본 발명에 따라 그 기능성 층이 차단기 필름 상에 증착되는, 단일 기능성 층을 가지는 다층 코팅을 도시하는 도면.

[0047] 도 3은, 본 발명에 따라 그 기능성 층이 차단기-위 필름 상에 그리고 본 발명에 따라 차단기-아래 필름 아래에 증착되는, 단일 기능성 층을 포함하는 다층 코팅을 도시하는 도면.

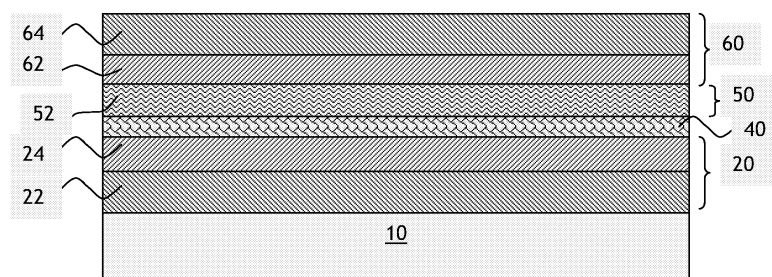
[0048] 도 4는 본 발명에 따라 경계면 층의 옹스트롬(angstroms) 단위의 두께의 함수로 예 5에 따른 다층 코팅의 단위 면적 당 옴(ohms per square)으로 표시된 저항성을 도시하는 도면.

[0049] 도 5는, 각 기능성 층이 본 발명에 따라 차단기-아래 필름 상에 증착되는, 두 개의 기능성 층들을 포함하는 다층 코팅을 도시하는 도면.

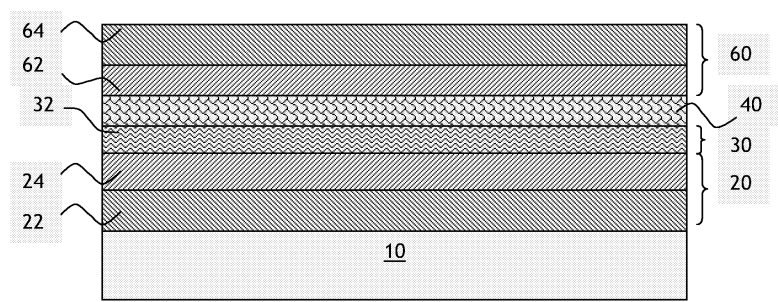
[0050] 도 6은, 각 기능성 층이 본 발명에 따라 차단기-아래 필름 상에 증착되는, 4개의 기능성 층들을 포함하는 다층 코팅을 도시하는 도면.

도면

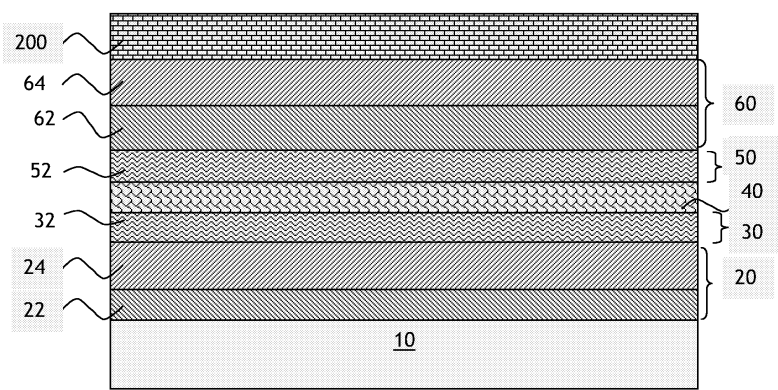
도면1



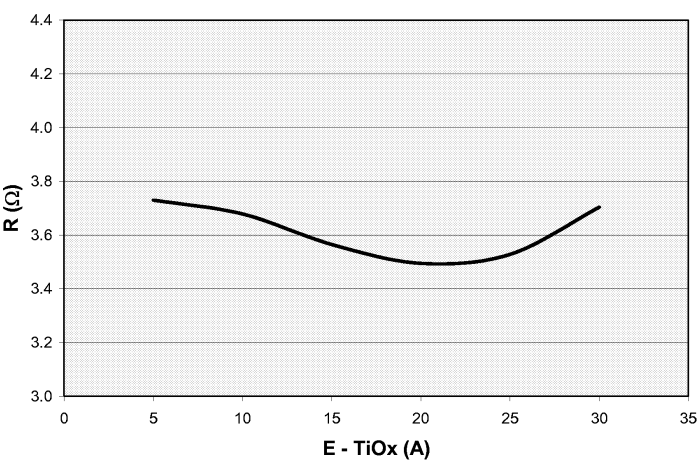
도면2



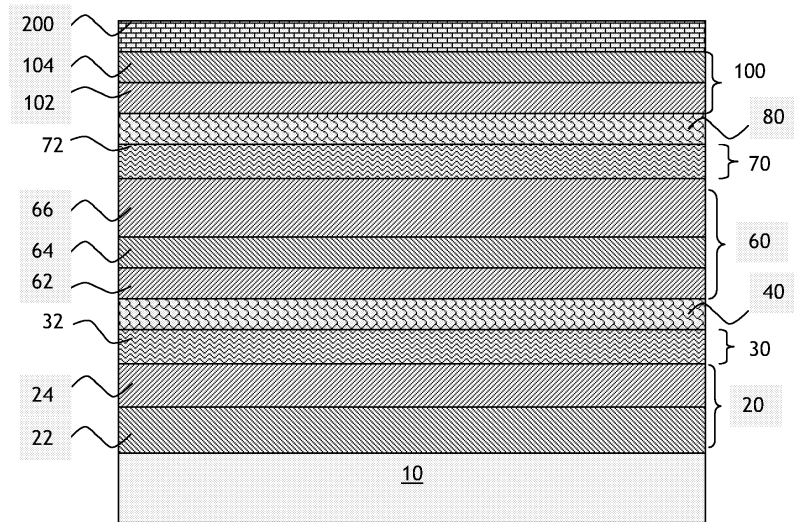
도면3



도면4



도면5



도면6

