



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2007년06월14일
C03C 17/36 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0726878
	(24) 등록일자	2007년06월04일

(21) 출원번호	10-2000-7007620	(65) 공개번호	10-2001-0024843
(22) 출원일자	2000년07월10일	(43) 공개일자	2001년03월26일
심사청구일자	2004년11월10일		
변역문 제출일자	2000년07월10일		
(86) 국제출원번호	PCT/FR1999/002764	(87) 국제공개번호	WO 2000/29347
국제출원일자	1999년11월10일	국제공개일자	2000년05월25일

(81) 지정국                      국내특허 : 캐나다, 일본, 대한민국, 미국,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

(30) 우선권주장                      19852358.0                      1998년11월13일                      독일(DE)

(73) 특허권자                      썬-고벨 글래스 프랑스  
프랑스, 에프-92400 꾸르브르와, 아비뉴 달자스 18

(72) 발명자                      쉬크트,하인즈  
독일,베타우데-06925,도르프스트라췌72

슈미트,우베  
독일,팔켄베르그/엘스터 데-04895,오스트스트라췌7

카이저,빌프리에드  
독일,토르가우데-04860,스트라췌데스프리에텐스52

윈들러,헤르베르트  
독일,토르가우데-04860,파블로-네루다-링51

(74) 대리인                      문경진  
조현석

(56) 선행기술조사문헌                      EP0751099                      EP0877005A  
EP0824091A

심사관 : 고흥열

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 저 방사 층 스택을 구비한 창유리

## (57) 요약

본 발명은 특히 태양광선 또는 저 방사율 조절을 위한 열적 특성을 가진 다층 스택으로 만들어진 투명한 기관에 관한 것이다. 상기 스택은 기능성 층과 적어도 하나의 유전 물질 코팅 사이에 정교한 금속 층을 가진 알루미늄 합금인 AIM: 아연과 적어도 다른 금속의 산화물인 ZnM'O; 또는 적어도 금속 산화물 또는 실리콘 및 금속 질화물 또는 혼합된 실리콘과 금속 질화물의 층을 포함하는 층들의 중첩인 D<sub>1</sub> 과 D<sub>2</sub> 층의 D<sub>1</sub>/ZnO/Ag/AlM/D<sub>2</sub>/ZnM'O와 함께 두 개의 유전 물질 코팅으로 둘러싸인 은을 기초로 하는 기능적 층을 적어도 포함한다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1.

열적 특성을 갖는 다층 스택을 구비한 투명한 기관으로서,

상기 스택은 유전체 물질로 만들어진 두 장의 코팅으로 둘러싸인 은을 주성분으로 한 기능성 층을 포함하고,

상기 기능성 층과, 유전체 물질로 만들어진 코팅 사이에서 상기 기능성 층 위에 0.5 내지 5nm의 두께를 갖는 금속 박층이 존재하는, 투명한 기관에 있어서,

상기 스택은,

D<sub>1</sub> / ZnO / Ag / AlM / D<sub>2</sub> / ZnM'O를 순서대로 포함하고,

AlM은, Mg, Mn, Cu, Zn, Ni, Si를 포함하는 그룹으로부터 선택되는 원소를 포함하는 알루미늄 합금이고,

ZnM'O은, 아연과 다른 금속의 혼합 산화물이며,

D<sub>1</sub>과 D<sub>2</sub>는, SnO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO와 같은 금속 산화물로 만들어지거나, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN와 같은 규소 질화물 또는 금속 질화물로 만들어지거나, SiAlN 또는 SiZrN과 같이 규소와 금속이 혼합된 질화물로 만들어진 층을 포함하는, 층 또는 층의 중첩인 것을 특징으로 하는, 투명한 기관.

### 청구항 2.

제 1항에 있어서, D<sub>1</sub>, 또는 D<sub>2</sub>, 또는, D<sub>1</sub>과 D<sub>2</sub>는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN, SiAlN 및 SiZrN과 같이 굴절률이 1.9를 초과하고 2.5 이하인 두 개의 층과 접하고, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 또는 SiO<sub>2</sub>과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같이 굴절률이 0을 초과하고 1.75 미만인 낮은 굴절률을 갖는 층을 포함하는 세 개의 층의 중첩인 것을 특징으로 하는, 투명한 기관.

### 청구항 3.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 혼합 산화물 ZnM'O는 첨정석 구조 (spinel structure)인 것을 특징으로 하는, 투명한 기관.

### 청구항 4.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 알루미늄 합금 AIM은, 45 내지 99 중량부의 알루미늄과, Mg, Mn, Cu, Zn, Ni, Si을 포함하는 그룹으로부터 선택된 1 내지 55 중량부의 다른 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는, 투명한 기판.

#### 청구항 5.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 알루미늄 합금 AIM은, 80중량부를 초과하고 100중량부 미만인 알루미늄과, 2 내지 8 중량부의 아연과, 0을 초과하고 3중량부 이하인 마그네슘, 예를 들어, 약 94중량부의 Al과, 5중량부의 Zn과, 1중량부의 Mg를 포함하는 것을 특징으로 하는, 투명한 기판.

#### 청구항 6.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 금속 층은 상기 은층 아래의 ZnO 층과, 상기 은층 사이에 삽입되는 것을 특징으로 하는, 투명한 기판.

#### 청구항 7.

제 6항에 있어서, 상기 금속 층은 Zn로 만들어진 것을 특징으로 하는, 투명한 기판.

#### 청구항 8.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 혼합된 아연 산화물 ZnM'O는, Zn, Sn, Al, Sb를 포함하는 그룹으로부터 선택된 원소를 함유하는 금속 합금으로 만들어진 타겟을 이용한 반응 스퍼터링 (reactive sputtering)을 통해 얻어지는 것을 특징으로 하는, 투명한 기판.

#### 청구항 9.

제 8항에 있어서, 상기 혼합된 아연 산화물 ZnM'O는, 60 내지 80 중량부의 Zn, 20 내지 40 중량부의 Sn, 1 내지 5 중량부의 Al 또는 Sb의 금속 합금으로 만들어진 타겟을 이용한 반응 스퍼터링을 통해 얻어지는, 투명한 기판.

#### 청구항 10.

제 9항에 있어서, 상기 혼합된 아연 산화물 ZnM'O는, 68 중량부의 Zn, 30 중량부의 Sn, 2 중량부의 Al 또는 Sb의 금속 합금으로 만들어진 타겟을 이용한 반응 스퍼터링을 통해 얻어지는 것을 특징으로 하는, 투명한 기판.

#### 청구항 11.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 스택은, 다음 층 배열,

$\text{SnO}_2 / \text{ZnO} / \text{Zn} / \text{Ag} / \text{AlZnMg} / \text{SnO}_2 / \text{ZnSnAlO}$  또는  $\text{ZnSnSbO}$ 를 갖는 것을 특징으로 하는, 투명한 기판.

#### 청구항 12.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 스택은, 다음 층 배열,

$\text{SnO}_2 / \text{ZnO} / \text{Zn} / \text{Ag} / \text{AlZnMg} / \text{SnO}_2 / \text{SiO}_2 / \text{SnO}_2 / \text{ZnSnAlO}$  또는  $\text{ZnSnSbO}$ 를 갖는 것을 특징으로 하는, 투명한 기판.

### 청구항 13.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 스택은, 다음 층 배열,

$\text{SnO}_2 / \text{ZnO} / \text{Zn} / \text{Ag} / \text{AlZnMg} / \text{SnO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SnO}_2 / \text{ZnSnAlO}$  또는  $\text{ZnSnSbO}$ 를 갖는 것을 특징으로 하는, 투명한 기판.

### 청구항 14.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 550℃ 내지 650℃의 고온 열 처리를 거칠 수 있는 것을 특징으로 하는, 투명한 기판.

### 청구항 15.

제 1항 또는 제 2항에 기재된 코팅 기판을 결합시킨, 단일 창유리, 적층 창유리, 다중 창유리를 포함하는 그룹으로부터 선택된 창유리.

## 명세서

### 기술분야

본 발명은 열적 특성, 특히 태양광선-조절 또는 저-방사율 특성을 갖는 박층 스택 (stacks of thin layers)에 관한 것으로, 상기 스택은 건물 및 자동차용 창을 만들기 위하여 투명한 기판에 놓여진다. 이들은 폴리아크릴레이트나 폴리메틸메타크릴레이트 종류의 유기 기판이거나, 바람직하게는 유리 기판이다. 보다 구체적으로, 본 발명은, 예를 들어 적어도 500 내지 550℃의 고온에서의 열 처리를 견딜 수 있는 다층 스택에 관한 것으로, 이는 유리를 굽히고, 어닐링(annealing)하고/하거나 강화할 목적으로 유리를 처리하는데 사용된다.

### 배경기술

관련 스택은, 유전 물질 (특히, 광 반사를 줄이기 위한)로 만들어진 코팅으로 둘러싸인 은 주성분의 기능성 층을 사용하고, 선택적으로, 기능성 층과 유전 물질로 만들어진 코팅 중 적어도 하나의 코팅 사이에, 소위 "차단제 (blocker)" 또는 "손실성 (sacrificial)" 금속 층이 있다.

저 방사율 다층 스택을 구비한 창유리는 단열성을 증가시킬 수 있다. 단열 창유리의 경우, 중간 가스 층으로 향한 면 위에, 방사율이  $\epsilon \leq 0.1$ 인 유리를 사용하여, 유리 표면 사이의 방사 교환 (radiative exchange)을 거의 완전하게 제거할 수 있다.

결과적으로, K 값이  $1.1 \text{ W/m}^2\text{K}$ 인 단열 창유리를 제조할 수 있게 된다. 또한, 최적의 저 방사율 다층 스택을 갖는 창유리는, 에너지 예산 안에서 태양 에너지를 사용할 수 있도록 하기 위해서, 가능한 높은 전체 에너지 투과, 즉 가능한 한 높은 g 값을 가져야만 한다. 광학적인 관점에서, 창유리의 반사 컬러 (reflection colour)는, 종래의 단열 창유리와 유사하게, 비교적 중성 컬러이어야만 하고, 또한 가능한 높은 광 투과를 얻고자 시도된다.

이러한 조건을 적어도 부분적으로 만족시키는 다층 스택은, 여러 가지 다른 형태로 이미 연구되어 왔고, 원칙적으로 앞에서 명시한 일반 구조를 갖는다.

이 명세서 전반에서, "투명 기판"이란 용어는, 유리로 불릴 것이지만, 이 용어는 또한 유기 중합체로 만들어진 기판을 포함하는 것으로 이해된다. 상기 기판은, 이것만이 견딜 수 있는 열처리 (약 550 내지 650℃에서의 굽힘, 강화)가 명시될 경우, 글자 그대로의 의미로 유리일 뿐이다.

이러한 종류의 저 방사율 다층 스택을 갖는 창유리 제품을 개발할 필요성이 점차 증가하고 있으며, 이는 유리의 굽힘 강도 (flexural strength)를 증가시키고, 유리에 안정 특성을 부여하기 위해, 프리스트레싱 열처리 (prestressing heat treatment)를 거칠 수 있다. 이러한 목적을 위하여, 창유리는 550 내지 650℃의 온도, 즉 이들의 연화 온도까지 가열된 다

음, 강화 작업이 필요한 경우에는, 급속하게 냉각되어야만 한다. 이 경우, 층은, 알려진 저 방사율 스택이 변형하지 않고서는 항상 견딜 수 없는 특히 매우 높은 응력에 노출된다. 열 응력의 경우, 층의 변형이 특히 자주 일어나는데, 이는 특히, 여러 층 사이의 접촉면에서 산화 및/또는 확산 현상으로부터 일어난다.

이러한 종류의 열 처리 동안, 은 층에 인접한 두 개의 손실성 금속 층에 특별한 중요성이 더해진다. 문헌 DE 19,632,788 A1은, 구부러지고/구부러지거나 프리스트레싱을 받은 (강화된) 유리에 적합한 다층 스택을 보여주는데, 여기서 은층 위 아래의 손실성 금속층은 항상 AlMgMn 합금으로 이루어지고, 5 내지 10nm의 두께를 갖는다. 유전체 반사방지 층 (dielectric and tireflexion layers) 중 적어도 하나는 Sn, Zn, Ti, Si 및 Bi 금속의 여러 다른 산화물로부터 형성될 수 있다. 이러한 알려진 다층 시스템의 경우, 은층은 열 처리의 높은 온도에서 두 개의 특별한 차단제 층에 의하여 부식 및 변형이 되지 않도록 명백하게 보호되지만, 만족스러운 방식으로, 매우 높은 광 투과와, 매우 낮은 방사율과, 바람직한 컬러 중성 (colour neutrality)을 동시에 이루기는 불가능하다.

## 발명의 상세한 설명

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

본 발명의 목적은, 높은 전체 광 투과, 매우 낮은 방사율 및 중성 반사 컬러를 갖는 다층 스택을 개발하는 것으로, 이러한 다층 스택은, 스택을 지지하는 유리를 구부리고/강화하거나 어닐링하기 위해, 스택이 적절하거나 매우 높은 온도, 특히 550°C 이상에서 열 처리를 거친 후 이루어진다.

본 발명의 주제는, 열적 특성, 특히 태양광선 조절 또는 저 방사율 특성을 갖는 다층 스택을 구비한 투명 기관, 특히 유리 기관으로서, 이는 특히 앞에서 명시한 열 처리를 거칠 수 있고, 기능성 층과 두 개의 코팅 중 적어도 하나의 코팅 사이에 (얇은) 금속층이 존재하면서, 유전 물질로 만들어진 두 개의 코팅으로 둘러싸인 은을 주성분으로 하는 적어도 하나의 기능성 층을 포함한다. 본 발명의 스택은,  $D_1 / \text{ZnO} / \text{Ag} / \text{AlM} / D_2 / \text{ZnM}'\text{O}$ 의 순서를 특징으로 하는데,

AlM은, Mg, Mn, Cu, Zn, Ni, Si의 원소 중 적어도 하나의 원소를 포함하는 알루미늄 합금이고,

ZnM'O은, 아연과, 적어도 하나의 다른 금속, 바람직하게는 침정석 (spinel) 구조를 갖는 다른 금속과의 혼합 산화물이며,

$D_1$ 과  $D_2$ 는,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , ZnO와 같은 금속 산화물로 만들어지거나,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 와 같은 규소 질화물 또는 AlN과 같은 금속 질화물로 만들어지거나, SiAlN 또는 SiZrN과 같은 혼합된 규소/금속 질화물로 만들어진 적어도 하나의 층을 포함하는 층 또는 층의 중첩이다.

삭제

삭제

(본 발명에서, 화학식 AlM, ZnM'O, SiAlN 및 SiZrN은 각 원소의 화학양론에 대해 가정하지 않고, 명세서를 단순화하기 위해 적용되었다.  $\text{Al}_z\text{M}_y$ ,  $\text{Zn}_x\text{M}'_y\text{O}_z$ , 등은 물론 포함되어야 한다). "박"층은 필수적으로 금속 형태에서 증착되고, 두께는 실

질적으로 은층의 두께보다 작은, 예를 들어 약 0.5 내지 5nm의 두께를 갖는 층을 의미하는 것으로 이해해야 하고, 이들 층은, 증착하는 동안 또는 증착 후 열 처리하는 동안 부분적으로 산화/변형될 수 있다. 이러한 층을 흔히 "손실성" 층 (은 위의) 또는 "차단제" 층 (은 위 및/또는 아래)이라는 용어로 지칭된다.

D<sub>1</sub> 및/또는 D<sub>2</sub>는 단일, 이중, 삼중 층인 것이 유리하다. 이것은 바람직한 실시예에서, 상술한 물질인 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN, SiAlN 및 SiZrN과 같이, 굴절률이 더 큰, 예를 들어 1.9보다 큰 (2 - 2.5) 두 개의 층과 접한, SiO<sub>2</sub> 및/또는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같이 1.75미만이고 심지어 1.65미만의 (1.45 - 1.63) 낮은 굴절률을 갖는 층을 포함하는 세 개의 층의 중첩일 수 있다.

알루미늄 합금인 AIM은, 45 내지 99 중량부의 알루미늄과, 55 내지 1 중량부의 하나 이상의 다른 금속이나 규소와 같은 유사 물질을 포함하는 것이 유리하다. 상기 합금은, 특히 적어도 80중량부의 Al, 특히 90 내지 98중량부의 Al, 2 내지 3중량부의 Zn 및 0 내지 3중량부의 Mg를 포함하는 합금일 수 있다. 약 94중량부의 Al, 5중량부의 Zn 및 1중량부의 Mg를 포함하는 합금이 예이다.

은층 아래의 ZnO 층과 상기 은층 사이에 금속층이 삽입되는 것이 바람직하다. 금속층은 Zn으로 만들어지는 것이 바람직하다. 이는 또한 Sn, Ti 및 NiCr과 같은 다른 금속으로도 만들어질 수 있다.

혼합된 아연 산화물인 ZnM'O는, Zn, Sn 및 Al 및/또는 Sb를, 특히 다음 중량비, 즉

60 내지 80중량부, 특히 68중량부의 Zn,

20 내지 40중량부, 특히 30중량부의 Sn,

1 내지 5중량부, 특히 2중량부의 Al 또는 Sb

로 함유하는 금속 합금으로 만들어진 타겟 (target)을 사용하여 반응 스퍼터링 (reactive sputtering)에 의해 얻어지는 것이 바람직하다.

일반적으로, 이러한 비율은, 이렇게 얻어진 혼합 산화물 층에서 다소 유지되는 것으로 생각될 수 있다. 층에서 다른 금속에 대한 Zn의 비율은 적어도 50중량부이고, 바람직하게는 최대 75중량부 내지 80중량부로서, 침정석 구조 (spinel structure)가 얻어질 수 있도록 하는 것이 바람직하다. 아연의 양이 너무 많으면, ZnO 입자를 형성하고 층의 화학 내구성에 영향을 줄 위험이 있다. 제 3 원소인 Al 또는 Sb는, ZnO 입자가 "도핑(doped)" 되도록 해서, 방습성이 있도록 한다. 본 발명의 층은 특히 단단해서, 스택의 나머지 부분을 보호하는 단단한 상부층(overlayer)으로 작용하는 것이 사실이다.

본 발명은, 특히 유리 위에, 세 가지 비제한적인 스택의 실시예를 제안한다.

(1) - SnO<sub>2</sub> / ZnO / Zn / Ag / AlZnMg / SnO<sub>2</sub> / ZnSnAlO

(2) - SnO<sub>2</sub> / ZnO / Zn / Ag / AlZnMg / SnO<sub>2</sub> / SiO<sub>2</sub> / SnO<sub>2</sub> / ZnSnAlO

(3) - SnO<sub>2</sub> / ZnO / Zn / Ag / AlZnMg / SnO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / SnO<sub>2</sub> / ZnSnAlO

AlZnMg와 ZnSnAlO은, 두 가지 유형의 층 각각의 여러 원소 사이의 상대비에 관한 어떤 가정도 하지 않는다. 혼합된 아연 산화물 층에서, Al을 Sb로 치환하는 것이 가능하다는 것을 알아야 한다.

또한, 본 발명의 주제는, 앞에서 기술한 코팅 기판을 결합시킨, 단일층 (하나의 단단한 기판), 적층식 또는 다층 창유리이다.

그러므로, 본 발명은 다음 층 구조를 갖는 다층 스택에 관한 것이다.

유리 - MO - ZnO - Zn - Ag - AIM - MO - ZnMO, 여기서, MO는  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  또는 ZnO 같은 금속 산화물이고, AIM은 합금 성분으로 Mg, Mn, Cu, Zn 및 Si을 하나 이상 포함하는 알루미늄 합금이며, ZnMO는 ZnO를 포함하는 첨정석 형태의 복합 산화물 (composite oxide)이다.

이들 실시예에서, 여러 층들의 상호작용, 즉 하부 손실성 금속층인 Zn 금속층 (선택적인)과, 상부 손실성 금속층인 Al 합금과, 유리하계는 ZnO를 함유하고 첨정석 구조를 갖는 혼합 산화물로 만들어진 부분층을 구비한 상부 반사방지 층의 상호작용을 통해서만 굽힘/강화를 거칠 수 있는 다층 스택이 제조되고, 이 스택은, 매우 낮은 방사율과, 광 투과와, 반사시 중성 컬러 (colour neutrality in reflection)에 관한 모든 요건을 충족하고, 또한, 기술적인 문제가 전혀 없이 경제적인 방법으로 산업 증착 플랜트 (industrial deposition plant)에서 제조될 수 있다.

예를 들어, 특허 문서 DE 19,607,611 C1으로부터, 유전체 반사방지 층이 ZnO로 이루어져 있는 다층 스택은 높은 열 응력을 거칠 수 있고, 유리에 프리스트레싱을 가하는데 적합하다는 것이 명백하게 알려져 있다. ZnO를 스퍼터링하는 것은 스퍼터링 챔버에서 실제 작업을 하는 동안 흔히 문제를 일으킨다. 즉, 다른 금속 산화물보다 더 많은 증착이 형성되고, 이 증착은 스퍼터링 공정을 방해해서, 결합층이 생기게 한다. 이러한 단점은 본 발명에 따른 다층 스택의 경우 최소화되는데, 이는, 반사방지 층을 형성하기 위하여, 부분층을 형성하는 ZnO가 더 적게 사용되는 반면, 다른 부분층은 예를 들어  $\text{SnO}_2$ 와 같이 스퍼터링 공정 동안 훨씬 더 나은 작용을 나타내는 다른 산화물로부터 형성된다는 사실 때문이다. (본 명세서에서 "부분"이라는 용어는, ZnO가 은층의 어느 한 면에서 유전체 코팅의 전체 두께를 이루지 않는다는 것을 나타낸다).

상부 손실성 금속층을 형성하는 알루미늄 합금을 위해, Al 함량이 45 내지 99 중량부인 합금이 사용되는 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 첨정석 유형의 혼합 아연 산화물의 바람직한 조성물은, 35 내지 70 중량부의 Zn과, 29 내지 64.5 중량부의 Sn과, 0.5 내지 6.5 중량부의 다음 원소, 즉 Al, Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Bi, Ce, Ti, Zr, Nb 및 Ta 중 적어도 하나의 원소를 포함한다.

유리한 개선사항은, 비제한적인 예시적인 예를 이용해서, 아래에서 상세히 설명될 것이다.

## 실시예

### 비교예와 실시예

다층 시스템을 구비한 유리에 열적 프리스트레싱을 가할 필요가 있고, 코팅된 유리는 프리스트레싱 후, 해당 열 처리를 거치지 않는 경우, 유리 / 25nm의  $\text{SnO}_2$  / 8nm의 ZnO / 13.3nm의 Ag / 2nm의 CrNi / 44nm의  $\text{SnO}_2$  다층 시스템 (비교예)과 동일한 광학 특성을 가져야 한다. 프리스트레싱을 받은 코팅 유리는, 사실상 앞에서 명시한 다층 시스템으로 코팅된 유리나 나란한 면에 사용될 수 있어야만 하는데, 광 투과와 광 반사에 관해서 이들의 방사율과 광학 특성에 큰 차이가 없을 필요가 있다.

이들의 특성을 측정하기 위하여, 앞에서 명시한 비교예의 다층 시스템을 구비한 6mm 두께의 플로트 유리를 사용해서, 다음 측정이 이루어진다.

550nm에서 광 투과( $T_L$ ) 측정,

$L$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  시스템에서 반사시 컬러 특성의 측정,

전기 표면 저항의 측정, 및

방사율의 측정.

앞에서 명시한 알려진 다층 스택은 6mm 두께의 프리스트레싱을 받지 않은 플로트 유리에 증착되고, 유리 표면 전체에 분포된 세 개의 지점에서 앞에서 명시한 측정을 수행한다. 다음 평균값을 얻는다.

$$T_{550} = 81.49\%$$

$$a^* = -0.32$$

$$b^* = -7.81$$

$$R = 4.44 \Omega/?$$

$$\varepsilon = 4.9\%$$

CrNi 손실성 금속층 두께를 2nm에서 약 5nm로 증가시킴으로써, 상술한 다층 구조는, 다층 시스템이 약 680℃까지의 가열을 견디고, 은층이 파괴되지 않으면서 이후의 프리스트레싱 처리를 견딜 수 있을 정도로 변형될 수 있다. 열 처리 전에는, 더 두꺼운 손실성 금속층 때문에, 광 투과는 단지 약  $T_L = 69\%$  이다.

열 처리와 프리스트레싱 처리 후, 상기 특성이 다시 측정되고, 평균으로 다음 값이 얻어진다.

$$T_{550} = 80.2\%$$

$$a^* = +2.1$$

$$b^* = -4.98$$

$$R = 3.4 \Omega/?$$

$$\varepsilon = 3.95\%$$

광 투과와 컬러 값 (colour values), 특히  $a^*$  값은 허용 가능한 한계 값 밖에 있다. 또한, 유리는 창유리 광 반사시 비교적 강한 적색 블룸 (red bloom)을 나타낸다.

## 실시예 1

본 발명에 따른 이러한 예시적인 예에서, 6mm 두께의 플로트 유리가 다음의 다층 시스템을 구비한다.

유리 / 25nm의  $\text{SnO}_2$  / 8nm의  $\text{ZnO}$  / 4nm의  $\text{Zn}$  / 13.5nm의  $\text{Ag}$  / 3nm의  $\text{AlZnMg}$  / 40nm의  $\text{SnO}_2$  / 4nm의  $\text{Zn}_X\text{Sn}_Y\text{Al}_Z\text{O}_N$ :

$\text{AlZnMg}$  손실성 층을 제공하기 위하여 스퍼터링된 타겟은, 94 중량부의 Al, 6 중량부의 Zn, 1 중량부의 Mg를 포함하는 합금을 주성분으로 하고, 이렇게 얻어진 층은 타겟과 매우 유사한 조성을 갖는다.

68 중량부의 Zn, 30 중량부의 Sn, 2 중량부의 Al을 포함하는 타겟은, 아연 산화물 혼합층을 제조하는데 사용된다.

층 위 세 개의 서로 다른 지점에서 열 처리를 하기 전 이루어진 측정은 다음 평균값을 갖는다.

$$T_{550} = 83.1\%$$

$$a^* = -0.4$$

$$b^* = -7.2$$

$$R = 4.2 \Omega/?$$



$$\varepsilon = 4.69\%$$

측정값은 미리 결정된 한계값 내에 있다. 이러한 다층 구조를 갖는 유리는, 이후의 열 처리 없이, 비교예의 다층 시스템을 구비한 유리 옆에 위치할 수 있다 (상기 다층 구조를 갖는 유리가 상기 비교예의 다층 시스템을 구비한 유리와 시각적으로 구분될 수 없도록 하면서).

이러한 다층 시스템을 구비한 유리가 열적 프리스트레싱을 거쳐야만 할 때, AlZnMg 손실성 금속층의 두께는, 다층 시스템의 투과가 70%의 값으로 감소될 정도로 증가해야만 하고, 그래서 그 두께는 약 7nm이다. 다층 구조의 나머지는 변하지 않고 남아있다. 더 두꺼운 손실성 금속층에 의해, 컬러 값은, 세 개의 서로 다른 지점에서 측정하기 위해, 평균적으로 다음과 같이 변형된다.

$$a^* = 0.31$$

$$b^* = -12.37$$

더 두꺼운 손실성 금속 층을 구비한 유리는 비교예의 다층 시스템과 동일한 열 처리와 동일한 프리스트레싱 처리를 받는다. 그리고 나서, 서로 다른 시험편에서 상술한 특성이 다시 측정된다. 측정된 평균값은 다음과 같다.

$$T_{550} = 83.5\%$$

$$a^* = -0.4$$

$$b^* = -7.0$$

$$R = 2.9 \Omega/?$$

$$\varepsilon = 3.36\%$$

프리스트레싱 후, 광학 값 (optical value)은 미리 결정된 한계값 내에 있게 된다. 다층 스택은 결점을 나타내지 않는다. 창 유리 광 (grazing light)에서는, 어려운 조건에서도 적색 블룸은 볼 수 없다. 전기 표면 저항과 방사율은 매우 낮다.

## 실시예 2

이후 열처리하고자 하는 6mm의 플로트 유리는 다음 다층 스택을 구비한다.

유리 / 20nm의 SnO<sub>2</sub> / 16nm의 ZnO / 4nm의 Zn / 13.5nm의 Ag / 7nm의 AlZnMg / 25nm의 SnO<sub>2</sub> / 15nm의 SiO<sub>2</sub> / 8nm의 SnO<sub>2</sub> / 4nm의 ZnSnAlO

AlZnMg와 ZnSnAlO 층을 제조하기 위해 예 1과 동일한 타겟이 사용된다.

SiO<sub>2</sub> 층을 생산하기 위해 약간의 Al이나 Ni를 함유할 수 있는 규소 타겟이 사용된다. 예를 들어, 층은 6 내지 10 중량부의 Al 또는 6 내지 9 중량부의 Ni를 함유할 수 있다. 이러한 첨가는, 바람직하게는 회전 음극을 사용해서 수행되는 스퍼터링 방법에 유리하다.

열처리 전, 세 지점에서 광 투과 측정인, a\*와 b\*는 다음과 같다.

$$T_{550} = 70\%$$

$$a^* = +2.64$$

$$b^* = -0.11$$

다음으로, 코팅된 유리는 굽혀지도록 연화 온도까지 가열된다. 서로 다른 지점에서 다시 측정해서, 다음 결과를 나타낸다.

$$T_{550} = 84.5\%$$

$$a^* = -0.86$$

$$b^* = -2.9$$

표면 저항과 방사율의 값은 제 1 실시예와 실질적으로 동일하다.

측정된 비색 값 (colorimetric values)은 반사시 컬러 강도가 더 감소하고, 반사시 컬러 중성은 훨씬 더 커지는 것을 나타낸다.

일반적으로, 은층 아래의 손실성 층의 두께를 1nm 내지 6nm, 특히 3nm 내지 5nm가 되도록 하는 것이 유리한 것으로 간주될 수 있다.

같은 방법으로, 은 위의 알루미늄 합금 주성분의 손실성 층의 두께를 적어도 1 또는 2nm, 특히 적어도 3nm 내지 최대 10nm가 되도록 선택하는 것이 유리하다.

혼합된 산화물 상부층에 대해서, 만족스러운 두께 범위는 적어도 2nm, 특히 3nm 내지 8nm, 예를 들면 3 내지 6nm이다.

### 산업상 이용 가능성

상술한 바와 같이, 본 발명은, 높은 전체 광 투과, 매우 낮은 방사율 및 중성 반사 컬러를 갖는 다층 스택을 개발하는 것으로, 이러한 다층 스택은, 스택을 지지하는 유리를 구부리고/강화하거나 어닐링하기 위해, 스택이 적절하거나 매우 높은 온도, 특히 550℃ 이상에서 열 처리를 거친 후 이루어진다.