

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

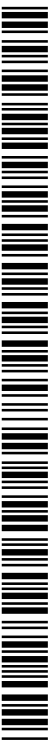
(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2017년 7월 20일 (20.07.2017)



(10) 국제공개번호  
WO 2017/122991 A1

- (51) 국제특허분류: C03C 17/36 (2006.01) C03C 17/22 (2006.01)  
C03C 17/23 (2006.01)
  - (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/000338
  - (22) 국제출원일: 2017년 1월 10일 (10.01.2017)
  - (25) 출원언어: 한국어
  - (26) 공개언어: 한국어
  - (30) 우선권정보: 10-2016-0003379 2016년 1월 11일 (11.01.2016) KR
  - (71) 출원인: 주식회사 케이씨씨 (KCC CORPORATION) [KR/KR]; 06608 서울시 서초구 사평대로 344, Seoul (KR).
  - (72) 발명자: 김상률 (KIM, Sanglul); 12650 경기도 여주시 세종로 204-22, 107동 1003호, Gyeonggi-do (KR). 강현민 (KANG, Hyunmin); 16543 경기도 수원시 영통구 효원로 363, 113동 503호, Gyeonggi-do (KR). 오영훈 (OH, Younghoon); 01707 서울시 노원구 덕릉로 77길 5, 101동 802호, Seoul (KR). 권승민 (KWON, Seung-min); 05679 서울시 송파구 삼학사로 12길 8, 302호, Seoul (KR).
  - (74) 대리인: 유수미 (YU, Su Mi); 06123 서울시 강남구 봉은사로 116, 5층 스카이특허법률사무소, Seoul (KR).
  - (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
  - (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:  
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))



WO 2017/122991 A1

(54) Title: LOW-EMISSIVITY GLASS

(54) 발명의 명칭 : 저방사 유리

(57) Abstract: The present invention provides a low-emissivity glass comprising: a glass substrate; and a first dielectric layer, a first sub dielectric layer, a reflective metal layer, a first metal protective layer, a second sub dielectric layer, a second dielectric layer, and the uppermost protective layer, which are sequentially stacked, beginning from the glass substrate.

(57) 요약서: 본 발명은 유리 기재, 및 상기 유리 기재로부터 순차적으로 적층된 제 1 유전층, 제 1 서브유전층, 반사금속층, 제 1 금속보호층, 제 2 서브유전층, 제 2 유전층, 및 최상부 보호층을 포함하는 저방사 유리를 제공한다.

# 명세서

## 발명의 명칭: 저방사 유리

### 기술분야

- [1] 본 발명은 저방사 유리에 관한 것이다.

### 배경기술

- [2] 저방사 유리는 여름철에는 태양열을 차단하고 겨울철에는 실내열을 보존하는 기능을 가진 저방사 층을 유리에 코팅한 것으로, 건물 외장재로 사용시 건축물의 에너지 절감 효과를 얻을 수 있다. 이러한 저방사 유리는 제조 공법에 따라 크게 두 가지로 분류할 수 있는데, 스퍼터링공법(Sputtering Process)에 의한 소프트로이(Soft Low-E) 유리와 상압화학기상증착법(Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition)에 의한 하드로이(Hard Low-E) 유리가 있다. 하드로이는 코팅막이 고온에서 생성된 산화막이기 때문에 후강화가 가능하고, 취급이 자유롭다는 장점이 있는 반면, 코팅막의 낮은 전기전도성으로 인해 소프트로이에 비해 단열 및 차폐성능이 떨어진다는 결정적인 단점이 있어 대규모 보급에는 한계가 있다. 한편, 스퍼터링 방식으로 제조된 소프트로이는 코팅막이 전기전도성이 가장 우수한 금속 Ag로 구성되어 있기 때문에 상대적으로 단열 및 차폐성능이 우수하고, 또한 여러 보조막들이 포함된 다층막으로 구성되기 때문에 박막간의 간섭 관계에 의해 소비자가 원하는 다양한 특성의 제품을 공급할 수 있는 장점을 가지고 있다. 하지만 고온, 심지어 상온에서조차도 산화해서 변형되기 쉬운 금속 Ag 막의 특성으로 인해 후강화가 불가능하며, 취급에 있어서도 제약이 많은 단점들을 안고 있었다. 이 중 후강화가 불가능하다는 특징은 선강화 후 코팅을 필요로 하기 때문에 제품의 유통적인 측면에서 치명적인 단점이 될 수 있는데, 이를 개선하기 위해 제안된 것이 바로 후강화가 가능한 로이유리(Temperable 로이유리)인 것이다. 이러한, Temperable 로이유리는 업계에서는 때때로 Heat Treatable Low-E 또는 Heatable Low-E 라고도 불리는데, 소프트로이 유리임에도 불구하고 강화조건 및 곡 가공 조건에서도 견딜 수 있기 때문에 강화/반강화 사양의 건축용 유리 및 자동차의 windshield 등 후열처리가 필요한 다양한 분야에 응용이 되어 왔다.
- [3] 이러한 목적으로 통상 로이유리는 구부리거나 응력을 가하는 600~700°C의 온도로 가열되는데, 이러한 열을 가하는 동안 유리 기판상의 기능성 반사 금속층(주로 Ag)은 종종 산화 및 확산 또는 뭉침 등의 현상으로 인해 결정구조학적인 변형을 거치게 된다. 이러한 변형, 즉 고온에서 열화되는 것을 막기 위한 방법 중에 하나가 금속 보호 필름을 사용하여 은 금속층을 샌드위치 구조로 적층하는 것이다. 그러나 이들 방법 역시 높은 가시광선 투과율을 유지하면서 원하는 열 저항성을 모두 만족시키는 데에 한계를 보여 왔다.
- [4] 미국 특허 제6,804,048호에는 유리/제1유전층/저방사

금속층/보호층/제2유전층의 구조를 갖는 열처리 가능한 저방사 유리가 기술되어 있다. 그러나, 이 저방사 유리는 열처리 혹은 굽힘 공정 중에 코팅막에 흐림 현상이 발생하고 이물질 등에 의해 스크래치가 발생하는 단점이 있었다.

### 발명의 상세한 설명

#### 기술적 과제

- [5] 본 발명은 열처리 후에도 투과율이 우수하고 목적하는 열 저항성을 나타내며, 동시에 내구성이 향상된 저방사 유리를 제공한다.

#### 과제 해결 수단

- [6] 본 발명의 저방사 유리는 유리 기재; 및 상기 유리 기재로부터 순차적으로 적층된 제 1 유전층, 제 1 서브유전층, 반사금속층, 제 1 금속보호층, 제 2 서브유전층, 제 2 유전층, 및 최상부 보호층을 포함한다.

#### 발명의 효과

- [7] 본 발명의 저방사 유리는 열처리 후에도 투과율이 우수하고 목적하는 열 저항성을 나타낼 뿐만 아니라, 흐림 현상 및 이물질 등에 의한 스크래치 발생의 감소 등 내구성이 우수하다.

#### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [8] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [9] 본 발명의 저방사 유리는, 유리 기재, 및 상기 유리 기재로부터 순차적으로 적층된 제 1 유전층, 제 1 서브유전층, 반사금속층, 제 1 금속보호층, 제 2 서브유전층, 제 2 유전층, 및 최상부 보호층을 포함할 수 있다. 상기 저방사 유리는 약 0.02 내지 0.04의 방사율, 및 약 50% 이상의 가시광선 투과율을 가질 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [10] 상기 유리 기재로서 건축용 또는 자동차용과 같이 당업계에서 사용될 수 있는 통상의 유리가 사용될 수 있으며, 예를 들어 소다라임 유리가 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 유리 기재의 두께는 사용 목적에 따라 당업자가 적절하게 선택할 수 있으며, 약 2 내지 12 mm의 두께를 가질 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [11] 본 발명의 저방사 유리에 포함되는 상기 제 1 유전층은 약 20 내지 50 nm의 두께를 가질 수 있으며, Sn, Nb, Al, Sb, Mo, Cr, Ti 및 Ni로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 함유하는 Si계 질화물 또는 Si계 산질화물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1 유전층은  $\text{SiAlN}_x$  ( $x=1.3\sim 1.5$ ) 기반 구조를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [12] 상기 제 1 유전체층은 강화 또는 굽힘 등의 열처리시 하부 유리 기재, 예를 들어 소다라임 유리로부터 확산되어 넘어오는  $\text{Na}^+$ 를 차단하고 및/또는 반사금속층으로 전달되는 산소 및/또는 이온을 차단하는 역할을 할 수 있다.
- [13] 본 발명의 저방사 유리에 포함되는 상기 제 1 서브유전층은 약 5 내지 10 nm의 두께를 가질 수 있으며, Sn, Nb, Al, Sb, Mo, Cr, Ti 및 Ni로 이루어지는 군으로부터

선택되는 하나 이상의 원소를 함유하는 Zn계 산화물 또는 Zn계 산질화물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 제 1 서브유전층은 반사금속층의 결정화도에 영향을 주어 저방사 유리의 열성능을 향상시킬 수 있다.

- [14] 상기 제 1 서브유전층은 반사금속층의 결정화가 잘 이루어질 수 있도록 유도하는 동시에, 반사금속층 열처리시 산소 기체가 상하부 유전막으로 확산되는 것을 방지하고, 뭉침과 같은 광학적 결함이 발생하는 것을 억제하는 역할을 할 수 있다. 바람직하게는, 상기 제 1 서브유전층은 Al을 함유하는 Zn계 산화물일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [15] 본 발명의 저방사 유리에 포함되는 상기 반사금속층은 약 5 내지 20nm의 두께를 가질 수 있으며, Ag, Cu, Au, Al, 및 Pt로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 반사금속층은 적외선 영역의 빛 (태양열선)을 선택적으로 투과 반사시키는 역할을 할 수 있다.
- [16] 본 발명의 저방사 유리에 포함되는 상기 제 1 금속보호층은 약 0.5 내지 2 nm의 두께를 가질 수 있으며, Ni, Cr, Ni-Cr 합금, 및  $\text{NiCrN}_x(x=0.8\sim 1)$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 금속 보호층으로 인하여 본 발명의 저방사 유리의 내구성이 강화될 수 있으며, 열처리시 상기 금속 보호층이 상기 반사금속층을 보호하는 기능을 할 수 있다.
- [17] 상기 제 1 금속보호층은 강화 및/또는 굽힘 등을 위한 열처리시에 공기 중의  $\text{O}_2$ 의 이동을 방해하는 장벽 역할을 함과 동시에, 반사금속층이 높은 열처리 조건에서도 안정적인 거동이 가능하도록 돕는 역할을 할 수 있다.
- [18] 본 발명의 저방사 유리에 포함되는 상기 제 2 서브유전층은 약 5 내지 10 nm의 두께를 가질 수 있으며, Sn, Nb, Al, Sb, Mo, Cr, Ti 및 Ni로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 함유하는 Zn계 산화물 또는 Zn계 산질화물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 제 2 서브유전층은 반사금속층의 결정화도에 영향을 주어 저방사 유리의 열성능을 향상시킬 수 있다.
- [19] 상기 제 2 서브유전층은 반사금속층의 결정화가 잘 이루어질 수 있도록 유도하는 동시에, 반사금속층 열처리시 산소 기체가 상하부 유전막으로 확산되는 것을 방지하고, 뭉침과 같은 광학적 결함이 발생하는 것을 억제하는 역할을 할 수 있다. 바람직하게는, 상기 제 2 서브유전층은 Al을 함유하는 Zn계 산화물일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [20] 본 발명의 저방사 유리에 포함되는 상기 제 2 유전층은 약 20 내지 50 nm의 두께를 가질 수 있으며, Sn, Nb, Al, Sb, Mo, Cr, Ti 및 Ni로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 함유하는 Si계 질화물, Si계 산화물, 또는 Si계 산질화물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [21] 상기 제 2 유전층은 강화 또는 굽힘 등의 열처리시 하부 유리 기재, 예를 들어 소다라임 유리로부터 확산되어 넘어오는  $\text{Na}^+$ 를 차단하고 및/또는 반사금속층으로 전달되는 산소 및/또는 이온을 차단하는 역할을 할 수 있다.
- [22] 본 발명의 저방사 유리에 포함되는 상기 최상부 보호층은 약 2 내지 15 nm의 두께를 가질 수 있으며,  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  ( $x=0.9\sim 0.98$ ,  $y=0.02\sim 0.1$ ,  $y/x < 1$ )인 Ti계 산질화물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 최상부 보호층으로 인해 본 발명의 저방사 유리의 내구성이 강화될 수 있다. 상기 최상부 보호층은 저방사 유리 표면의 거칠기를 감소시키고, 내스크래치성을 증대시키며, 코팅막의 기계적·화학적 내구성을 증대시키는 역할을 할 수 있다. 상기 최상부 보호층의 두께가 약 2nm 미만이면 내구성이 저하될 우려가 있고, 약 15 nm를 초과하면 저방사 유리의 투과율이 저하되거나 흐림을 발생시키는 원인이 될 수 있다. 바람직하게는, 상기 최상부 보호층의 두께는 약 2 내지 7 nm일 수 있다.
- [23] 본 발명의 최상부 보호층에 포함되는 상기 Ti계 산질화물은 W, Zr, 및 Si로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 더 함유할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [24] 본 발명의 저방사 유리는 상기 제 1 서브유전층과 상기 반사금속층 사이에 1.5 내지 5 nm 두께의 제 2 금속보호층을 더 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 제 2 금속보호층은 강화 및/또는 굽힘 등을 위한 열처리 시에 공기 중의  $\text{O}_2$ 의 이동을 방해하는 장벽 역할을 함과 동시에, 반사금속층이 높은 열처리 조건에서도 안정적인 거동이 가능하도록 돕는 역할을 할 수 있다.
- [25] 본 발명의 저방사 유리에 포함되는 상기 제 2 금속보호층은 Ni, Cr, Ni-Cr 합금, 및  $\text{NiCrN}_x$  ( $x=0.8\sim 1$ )로 이루어지는 균으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [26] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [27]
- [28] [실시예]
- [29]
- [30] 저방사 유리의 제조 1 - 실시예 1
- [31] 6 mm 두께의 투명 유리에 먼저 제 1 유전층으로  $\text{SiAlN}_x$  ( $x=1.3\sim 1.5$ )층을 질소/아르곤 분위기 하에서 두께 25 nm로 코팅하였다. 이어서 제 1 서브유전층으로  $\text{ZnAlO}$  층을 아르곤/산소 분위기 하에서 10 nm로 코팅하였다. 이어서 반사금속층으로 Ag를 아르곤 분위기 하에서 약 10 nm로 코팅하였다. 제 1 금속보호층으로 NiCr 층을 0.8 nm 두께로 코팅하였고, 이어서 아르곤/산소 분위기 하에서 제 2 서브유전층으로  $\text{ZnAlO}$  층을 10 nm 두께로, 그리고 제 2 유전층으로  $\text{SiAlN}_x$  ( $x=1.3\sim 1.5$ )층을 질소/아르곤 분위기 하에서 25 nm 두께로 코팅하였다. 마지막으로 최상부 보호층으로  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  ( $x=0.9\sim 0.98$ ,  $y=0.02\sim 0.1$ ,  $y/x <$

1)층을 아르곤 질소 분위기 하에서 약 5 nm두께로 코팅하여 실시예 1의 저방사 유리를 제조하였다. 제조된 실시예 1의 저방사 유리의 막구조는 다음과 같다: 제 1 유전층 / 제 1 서브유전층 / 반사금속층 (Ag) / 제 1 금속보호층 / 제 2 서브유전층 / 제 2 유전층 / 최상부 보호층.

[32]

[33] 저방사 유리의 제조 1 - 비교예 1

[34] 반사금속층의 코팅 전에 제 2 금속보호층을 하나 더 포함하고 최상부 보호층을 포함하지 않는다는 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건으로 저방사 유리를 제조하였다. 제 2 금속보호층은 NiCr을 아르곤 분위기에서 코팅하여 형성되었다. 제조된 비교예 1의 저방사 유리의 막구조는 다음과 같다: 제 1 유전층 / 제 1 서브유전층 / 제 2 금속보호층 / 반사금속층 (Ag) / 제 1 금속보호층 / 제 2 서브유전층 / 제 2 유전층.

[35]

[36] 저방사 유리의 제조 1 - 비교예 2

[37] 제 1 및 제 2 서브유전층, 및 최상부 보호층을 포함하지 않는다는 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건으로 저방사 유리를 제조하였다. 제조된 비교예 2의 저방사 유리의 막구조는 다음과 같다: 제 1 유전층 / 반사금속층 (Ag) / 제 1 금속보호층 / 제 2 유전층.

[38]

[39] 저방사 유리의 제조 1 - 비교예 3

[40] 최상부 보호층을 포함하지 않는다는 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건으로 저방사 유리를 제조하였다. 제조된 비교예 3의 저방사 유리의 막구조는 다음과 같다: 제 1 유전층 / 제 1 서브유전층 / 반사금속층 (Ag) / 제 1 금속보호층 / 제 2 서브유전층 / 제 2 유전층.

[41]

[42] 저방사 유리의 제조 1 - 물성 평가

[43] 상기 제조된 실시예 1 및 비교예 1 내지 3의 저방사 유리 샘플들은, 강화 유리 생산시 사용되는 일반적인 강화로에서 상 하부 온도를 약 600~700°C의 온도로 유지한 상태에서 상기 저방사 유리 샘플을 통과시켜 약 5 분 동안 가열한 뒤 급냉하는 조건으로 열처리 되었다.

[44]

열처리 전 후 각 380~780 nm의 파장 범위에서 D65 표준 광원 10도 KS L 2514 규격에 따라 가시광 투과율을 측정하였고, 표면 저항 측정기 (비접촉식 면저항 측정기)를 통해 면저항을 측정하였다. 방사율은 적외선분광기 (FTIR)을 사용하여 KS L 2525 규격에 따라 측정하였다. 방사율은 반사금속층인 Ag에 의해 측정되는 값으로, 저방사 유리로서의 성능을 가늠할 수 있는 물성 중 하나이다. 스크래치는 Elcometer 1720 장비를 사용하여 측정하였으며, 구체적으로는 유리시편을 측정기 위에 놓고 물을 뿌린 후 (세척조건과 일치) 브러쉬의 왕복운동을 통해 브러쉬가 지나간 시편 중앙 브러쉬 중첩 부위의 스크래치의 폭

및 개수를 확인하여 레벨(Lv)로 평가하였다. Haze는 저방사 유리를 열처리 후 코팅막이 흐려지는 정도를 평가하는 방법으로, 육안 관찰로 레벨(Lv)을 평가하였다.

[45]

[46] 상기 항목들에 대한 측정 결과를 아래 표 1에 나타내었다.

[47] [표1]

샘플	비교	가시광선	면저항	방사율	스크래치	Haze
		투과율(%)	( $\Omega/\text{sq}$ )		Lv.	Lv.
실시예 1	열처리 전	81.7	6.8	0.06	2	X
	열처리 후	86.8	4.8	0.04	2	2
비교예 1	열처리 전	74.6	6.82	0.06	3	X
	열처리 후	81.4	4.35	0.04	3	2
비교예 2	열처리 전	82.3	7.5	0.07	2	X
	열처리 후	87.1	5.5	0.05	4	4
비교예 3	열처리 전	80.4	6.81	0.06	3	X
	열처리 후	85.8	4.8	0.04	3	2

[48] X: 흐림이 없는 상태

[49]

[50] 상기 [표 1]에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 저방사 유리는 열처리 전후의 가시광 투과율이 우수하고, 면저항, 스크래치 성능 및 haze 성능도 매우 우수하여 건축용 유리 등에 사용하기에 적합하다. 반면 비교예 1 내지 3에 따른 저방사 유리는 높은 투과 성능과 동시에 내구성 및 열저항 성능을 유지하기에는 다소 부족한 것으로 확인된다.

[51]

[52] 저방사 유리의 제조 2 - 실시예 2

[53] 6 mm 두께 투명 유리에 먼저 제 1 유전층으로  $\text{SiAlN}_x$  ( $x=1.3\sim 1.5$ )층을 질소/아르곤 분위기 하에서 두께 25 nm로 코팅하였다. 이어서 제 1 서브유전층으로  $\text{ZnAlO}$ 층을 아르곤/산소 분위기 하에서 10 nm로 코팅하였다. 이어서 제 2 금속보호층으로  $\text{NiCr}$  층을 3 nm 두께로 코팅하고, 반사금속층  $\text{Ag}$ 를 아르곤 분위기 하에서 약 10 nm로 코팅하였다. 이후 제 1 금속보호층으로  $\text{NiCr}$  층을 1.5 nm 두께로 코팅하고, 이어서 아르곤/산소 분위기 하에서 제 2 서브유전층으로  $\text{ZnAlO}$  층을 10 nm 두께로, 그리고 제 2 유전층으로  $\text{SiAlN}_x$  ( $x=1.3\sim 1.5$ )층을 질소/아르곤 분위기 하에서 25 nm 두께로 코팅하였다. 마지막으로 최상부 보호층으로  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  ( $x=0.9\sim 0.98, y=0.02\sim 0.1, y/x < 1$ )층을 아르곤/질소 분위기 하에서 약 5 nm 두께로 코팅하여 실시예 2의 저방사 유리를

제조하였다. 제조된 실시예 2의 저방사 유리의 막구조는 다음과 같다: 제 1 유전층 / 제 1 서브유전층 / 제 2 금속보호층 / 반사금속층 (Ag) / 제 1 금속보호층 / 제 2 서브유전층 / 제 2 유전층 / 최상부 보호층.

[54]

[55] 저방사 유리의 제조 2 - 비교예 4

[56] 제 1 및 제 2 서브유전층을 포함하지 않는다는 점을 제외하고는 실시예 2와 동일한 조건으로 저방사 유리를 제조하였다. 제조된 비교예 4의 저방사 유리의 막구조는 다음과 같다: 제 1 유전층 / 제 2 금속보호층 / 반사금속층 (Ag) / 제 1 금속보호층 / 제 2 유전층 / 최상부 보호층.

[57]

[58] 저방사 유리의 제조 2 - 비교예 5

[59] 제 1 및 제 2 서브유전층 및 최상부 보호층을 포함하지 않는다는 점을 제외하고는 실시예 2와 동일한 조건으로 저방사 유리를 제작하였다. 제조된 비교예 5의 저방사 유리의 막구조는 다음과 같다: 제 1 유전층 / 제 2 금속보호층 / 반사금속층 (Ag) / 제 1 금속보호층 / 제 2 유전층.

[60]

[61] 저방사 유리의 제조 2 - 물성 평가

[62] 상기 제조된 실시예 2 및 비교예 4 내지 5의 저방사 유리 샘플들은, 강화 유리 생산시 사용되는 일반적인 강화로에서 상 하부 온도를 약 600~700°C의 온도로 유지한 상태에서 상기 저방사 유리 샘플을 통과시켜 약 5 분 동안 가열한 뒤 급냉하는 조건으로 열처리 되었다.

[63]

열처리 전 후 각 380~780 nm의 파장 범위에서 D65 표준 광원 10도 KS L 2514 규격에 따라 가시광 투과율을 측정하였고, 표면 저항 측정기 (비접촉식 면저항 측정기)를 통해 면저항을 측정하였다. 방사율은 적외선분광기 (FTIR)을 사용하여 KS L 2525 규격에 따라 측정하였다. 방사율은 반사금속층인 Ag에 의해 측정되는 값으로, 저방사 유리로서의 성능을 가늠할 수 있는 물성 중 하나이다. 스크래치는 Elcometer 1720 장비를 사용하여 측정하였으며, 구체적으로는 유리시편을 측정기 위에 놓고 물을 뿌린 후 (세척조건과 일치) 브러쉬의 왕복운동을 통해 브러쉬가 지나간 시편 중앙 브러쉬 중첩 부위의 스크래치의 폭 및 개수를 확인하여 레벨(Lv)로 평가하였다. Haze는 저방사 유리를 열처리 후 코팅막이 흐려지는 정도를 평가하는 방법으로, 육안 관찰로 레벨(Lv)을 평가하였다.

[64]

[65] 상기 항목에 대한 측정 결과를 아래 표 2에 나타내었다.

[66] [표2]

샘플	비교	가시광선	면저항	방사율	스크래치	Haze
		투과율(%)	( $\Omega$ /sq)		Lv.	Lv.
실시예 2	열처리 전	52.0	4.2	0.04	1	X
	열처리 후	59.0	2.6	0.02	1	1
비교예 4	열처리 전	53.0	5.0	0.04	2	X
	열처리 후	56.0	3.8	0.03	3	3
비교예 5	열처리 전	52.4	5.02	0.05	2	X
	열처리 후	55.8	3.85	0.03	3	2

[67] X: 흐림이 없는 상태

[68]

[69] 상기 [표 2]에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 저방사 유리는 열처리 전후의 가시광 투과율이 우수하고, 면저항, 스크래치 성능 및 haze 성능도 매우 우수하여 건축용 유리 등에 사용하기에 적합하다. 반면 비교예 4 내지 5에 따른 저방사 유리는 높은 투과 성능과 동시에 내구성 및 열저항 성능을 유지하기에는 다소 부족한 것으로 확인된다.

## 청구범위

- [청구항 1] 유리 기재; 및 상기 유리 기재로부터 순차적으로 적층된,  
제 1 유전층;  
제 1 서브유전층;  
반사금속층;  
제 1 금속보호층;  
제 2 서브유전층;  
제 2 유전층; 및  
최상부 보호층  
을 포함하는, 저방사 유리.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,  
상기 제 1 유전층은 20 내지 50 nm의 두께를 가지며, Sn, Nb, Al, Sb, Mo,  
Cr, Ti 및 Ni로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를  
함유하는 Si계 질화물 또는 Si계 산질화물을 포함하는 것인, 저방사 유리.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,  
상기 제 1 서브유전층은 5 내지 10 nm의 두께를 가지며, Sn, Nb, Al, Sb,  
Mo, Cr, Ti 및 Ni로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를  
함유하는 Zn계 산화물 또는 Zn계 산질화물을 포함하는 것인, 저방사  
유리.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,  
상기 반사금속층은 5 내지 20 nm의 두께를 가지며, Ag, Cu, Au, Al, 및 Pt로  
이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하는 것인,  
저방사 유리.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,  
상기 제 1 금속보호층은 0.5 내지 2 nm의 두께를 가지며, Ni, Cr, Ni-Cr  
합금, 및  $\text{NiCrN}_x(x=0.8\sim 1)$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나  
이상을 포함하는 것인, 저방사 유리.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,  
상기 제 2 서브유전층은 5 내지 10 nm의 두께를 가지며, Sn, Nb, Al, Sb,  
Mo, Cr, Ti 및 Ni로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를  
함유하는 Zn계 산화물 또는 Zn계 산질화물을 포함하는 것인, 저방사  
유리.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서,  
상기 제 2 유전층은 20 내지 50 nm의 두께를 가지며, Sn, Nb, Al, Sb, Mo,  
Cr, Ti 및 Ni로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를  
함유하는 Si계 질화물, Si계 산화물, 또는 Si계 산질화물을 포함하는 것인,  
저방사 유리.

- [청구항 8] 제 1 항에 있어서, 상기 최상부 보호층은 2 내지 15 nm의 두께를 가지며,  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  ( $x=0.9\sim 0.98$ ,  $y=0.02\sim 0.1$ ,  $y/x < 1$ )인 Ti계 산질화물을 포함하는 것인, 저방사 유리.
- [청구항 9] 제 8 항에 있어서, 상기 Ti계 산질화물은 W, Zr, 및 Si로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 더 함유하는 것인, 저방사 유리.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서, 상기 제 1 서브유전층과 상기 반사금속층 사이에 1.5 내지 5 nm 두께의 제 2 금속보호층을 더 포함하는, 저방사 유리.
- [청구항 11] 제 10 항에 있어서, 상기 제 2 금속보호층은 Ni, Cr, Ni-Cr 합금, 및  $\text{NiCrN}_x$  ( $x=0.8\sim 1$ )로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 저방사 유리.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2017/000338**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C03C 17/36(2006.01)i, C03C 17/23(2006.01)i, C03C 17/22(2006.01)i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C03C 17/36; C03C 4/02; C03C 27/08; C03C 17/34; C03C 17/22; C03C 17/23; C03C 17/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above  
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) &amp; Keywords: low-emissivity glass, low-E glass, dielectric layer, sub-dielectric layer, reflective metal layer, uppermost barrier layer

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-1015072 B1 (KCC CORPORATION) 16 February 2011 See claims 1-6; paragraphs [0033], [0034]; figure 1.	1-11
Y	KR 10-2011-0062566 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY et al.) 10 June 2011 See claims 1, 12, 13; figure 1.	1-11
A	KR 10-2009-0099364 A (KCC CORPORATION) 22 September 2009 See claims 1-8; figure 1.	1-11
A	KR 10-2001-0024843 A (SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE) 26 March 2001 See claims 1-10.	1-11
A	KR 10-1047177 B1 (KCC CORPORATION) 07 July 2011 See claims 1-4; figure 1.	1-11

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 APRIL 2017 (21.04.2017)

Date of mailing of the international search report

**21 APRIL 2017 (21.04.2017)**

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office  
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,  
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2017/000338**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1015072 B1	16/02/2011	KR 10-2010-0098199 A	06/09/2010
KR 10-2011-0062566 A	10/06/2011	NONE	
KR 10-2009-0099364 A	22/09/2009	NONE	
KR 10-2001-0024843 A	26/03/2001	AT 231480 T	15/02/2003
		CA 2318304 A1	25/05/2000
		DE 19852358 C1	25/05/2000
		DK 1047644 T3	12/05/2003
		EP 1047644 A1	02/11/2000
		EP 1047644 B1	22/01/2003
		ES 2190288 T3	16/07/2003
		JP 2002-529367 A	10/09/2002
		KR 10-0726878 B1	14/06/2007
		US 6432545 B1	13/08/2002
		WO 00-29347 A1	25/05/2000
KR 10-1047177 B1	07/07/2011	KR 10-2006-0077827 A	05/07/2006

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**  
C03C 17/36(2006.01)i, C03C 17/23(2006.01)i, C03C 17/22(2006.01)i

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)  
C03C 17/36; C03C 4/02; C03C 27/08; C03C 17/34; C03C 17/22; C03C 17/23; C03C 17/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌  
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC  
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))  
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 지방사유리, 로이유리, 유전층, 서브유전층, 반사급속층, 최상부 보호층

**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-1015072 B1 (주식회사 케이씨씨) 2011.02.16 청구항 1-6; 단락 [0033], [0034]; 도면 1 참조.	1-11
Y	KR 10-2011-0062566 A (현대자동차주식회사 등) 2011.06.10 청구항 1, 12, 13; 도면 1 참조.	1-11
A	KR 10-2009-0099364 A (주식회사 케이씨씨) 2009.09.22 청구항 1-8; 도면 1 참조.	1-11
A	KR 10-2001-0024843 A (생-고뱅 비트라쥬) 2001.03.26 청구항 1-10 참조.	1-11
A	KR 10-1047177 B1 (주식회사 케이씨씨) 2011.07.07 청구항 1-4; 도면 1 참조.	1-11

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.  대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

\* 인용된 문헌의 특별 카테고리:  
 “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌  
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌  
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌  
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌  
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌  
 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌  
 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.  
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.  
 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2017년 04월 21일 (21.04.2017)	국제조사보고서 발송일 2017년 04월 21일 (21.04.2017)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 이기철 전화번호 +82-42-481-3353
---	------------------------------------

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1015072 B1	2011/02/16	KR 10-2010-0098199 A	2010/09/06
KR 10-2011-0062566 A	2011/06/10	없음	
KR 10-2009-0099364 A	2009/09/22	없음	
KR 10-2001-0024843 A	2001/03/26	AT 231480 T CA 2318304 A1 DE 19852358 C1 DK 1047644 T3 EP 1047644 A1 EP 1047644 B1 ES 2190288 T3 JP 2002-529367 A KR 10-0726878 B1 US 6432545 B1 WO 00-29347 A1	2003/02/15 2000/05/25 2000/05/25 2003/05/12 2000/11/02 2003/01/22 2003/07/16 2002/09/10 2007/06/14 2002/08/13 2000/05/25
KR 10-1047177 B1	2011/07/07	KR 10-2006-0077827 A	2006/07/05