

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 7월 3일 (03.07.2014)



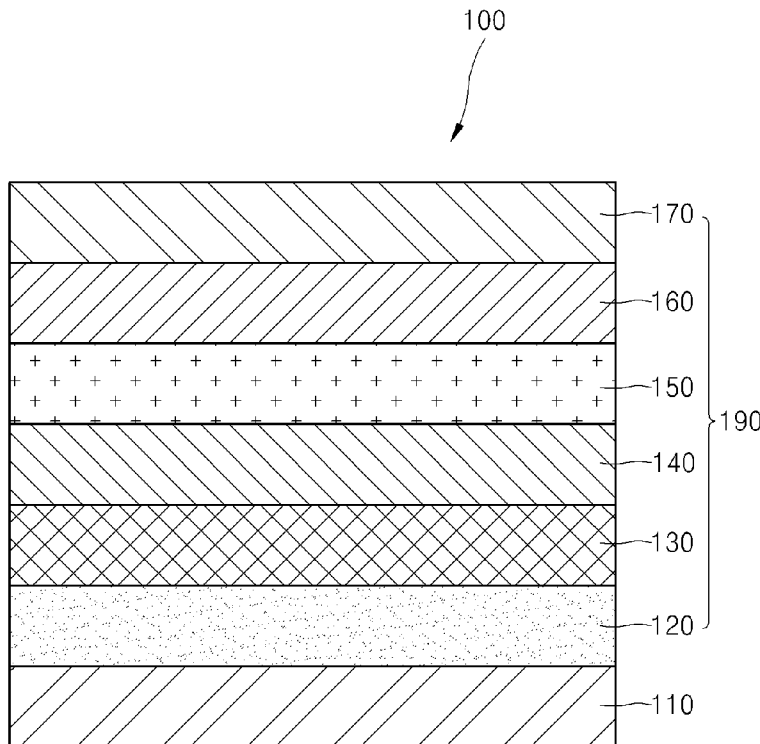
(10) 국제공개번호
WO 2014/104530 A1

- (51) 국제특허분류: *C03C 17/34* (2006.01) *E06B 3/66* (2006.01)
B32B 17/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/007481
- (22) 국제출원일: 2013년 8월 21일 (21.08.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2012-0151675 2012년 12월 24일 (24.12.2012) KR
- (71) 출원인: (주)엘지하우시스 (LG HAUSYS, LTD.)
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 국제금융로 10원 아이에프씨, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김웅길 (KIM, Ung Kil); 138-775 서울시 송파구 송파2동 미성아파트 2동 1002호, Seoul (KR). 권윤기 (JUN, Youn Ki); 427-739 경기도 과천시 원문동 래미안슈르아파트 322동 701호, Gyeonggi-do (KR). 권대훈 (KWON, Dae Hoon); 133-755 서울시 성동구 사근동 199 중앙하이츠아파트 101동 611호, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 대아 (DAE-A INTELLECTUAL PROPERTY CONSULTING); 135-936 서울시 강남구 역삼로 123 한양빌딩 3층, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: LOW-EMISSIVITY TRANSPARENT LAMINATE AND BUILDING MATERIAL CONTAINING SAME

(54) 발명의 명칭 : 저방사 투명 적층체 및 이를 포함하는 건축 자재



(57) Abstract: Provided is a low-emissivity transparent laminate comprising a transparent substrate and a coating layer placed on the transparent substrate, wherein the coating layer has a multilayered structure sequentially comprising a low-emissivity layer, a buffer layer comprising a ZnSe-based composite metal nitride, and a dielectric layer from the transparent substrate.

(57) 요약서: 투명 기재 및 상기 투명 기재 상에 위치하는 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층은 상기 투명 기재로부터 저방사층, ZnSn 계 복합금속 질화물을 포함하는 버퍼층 및 유전체층을 순차적으로 포함하는 다층 구조인 저방사 투명 적층체가 제공된다.

WO 2014/104530 A1

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))

명세서

발명의 명칭: 저방사 투명 적층체 및 이를 포함하는 건축 자재 기술분야

- [1] 저방사 투명 적층체 및 이를 포함하는 건축 자재에 관한 것이다.
[2]

배경기술

- [3] 저방사 유리(Low-Emissivity glass)는 은(Ag)과 같이 적외선 영역에서의 반사율이 높은 금속을 포함하는 저방사층이 박막으로 증착된 유리를 말한다. 이러한 저방사 유리는 여름에는 태양 복사열을 반사시키고 겨울에는 실내 난방기에서 발생하는 적외선을 보존해 줌으로써 건축물의 에너지 절감효과를 가져오는 기능성 소재이다.
- [4] 일반적으로 스퍼터로 증착한 로이유리는 소프트 코팅 로이 유리(soft low-e glass)로써, 하드 코팅 로이 유리에 비해 내구성 (ex. 내마모성, 내산성)이 떨어지는 문제로 인해, 복층단열유리 제작에 있어서 코팅면을 외부로 노출해서 사용할 수 없다는 단점이 있고, 복층단열유리 제작 과정에서의 코팅면 손상을 쉽게 발생할 수 있기 때문에 생산 공정에 있어서도 특별한 주의가 요구되는 상황이다. 또한, 코팅 유리 생산 후 복층단열유리 제작까지의 보관기간 제약 등이 소프트 코팅 로이 유리에 있어서 앞으로 해결되어야 할 문제점으로 남아있다.

[5]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명의 일 구현예에는 단열 성능 및 광학 성능을 확보하면서도, 내구성이 향상되어 내마모성 및 내스크래치성이 우수한 저방사 투명 적층체를 제공한다.
- [7] 본 발명의 다른 구현예에는 상기 저방사 투명 적층체를 포함하는 건축 자재를 제공한다.

[8]

과제 해결 수단

- [9] 본 발명의 일 구현예에서, 투명 기재 및 상기 투명 기재 상에 위치하는 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층은 상기 투명 기재로부터 저방사층, ZnSn계 복합금속 질화물을 포함하는 버퍼층 및 유전체층을 순차적으로 포함하는 다층 구조인 저방사 투명 적층체를 제공한다.
- [10] 상기 저방사층의 양면 중 적어도 어느 하나에 저방사 보호 금속층이 적층되어 포함할 수 있다.
- [11] 상기 코팅층은 상기 저방사층의 상기 투명 기재 쪽 면에 Al 도핑된 Zn계 산화물을 포함하는 시드(seed)층을 포함할 수 있다.

- [12] 상기 코팅층은 상기 유전체층을 최상부 유전체층으로 포함하고, 상기 투명 기재와 접하는 면에 최하부 유전체층을 포함할 수 있다.
- [13] 상기 저방사층은 방사율이 약 0.01 내지 약 0.3일 수 있다.
- [14] 상기 저방사층은 Ag, Au, Cu, Al, Pt, 이온 도핑 금속 산화물, 및 이들의 조합을 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [15] 상기 저방사층의 두께가 약 6nm 내지 약 25nm 일 수 있다.
- [16] 상기 저방사 보호 금속층은 가시광선 영역의 소멸 계수가 약 1.5 내지 약 3.5 일 수 있다.
- [17] 상기 저방사 보호 금속층은 Ni, Cr, Ni과 Cr의 합금, Ti 및 이들의 조합을 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [18] 상기 저방사 보호 금속층의 두께가 약 1nm 내지 약 5nm 일 수 있다.
- [19] 상기 버퍼층은 $ZnSnN_x$ (여기서, 약 $1.5 \leq x \leq 2.5$ 임)로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.
- [20] 상기 버퍼층의 두께가 약 1nm 내지 약 10nm 일 수 있다.
- [21] 상기 유전체층의 두께가 약 5nm 내지 약 60nm 일 수 있다.
- [22] 상기 투명 기재는 약 90 내지 약 100% 가시광선 투과율을 갖는 투명 기재 일 수 있다.
- [23] 상기 투명 기재는 유리 또는 투명 플라스틱 기판 일 수 있다.
- [24] 상기 코팅층은 상기 버퍼층을 제1 버퍼층으로 포함하고, 상기 유전체층 상부에 ZnSn계 복합금속 질화물을 포함하는 제2 버퍼층을 더 포함할 수 있다.
- [25] 본 발명의 다른 구현예에서, 상기 저방사 투명 적층체를 포함하는 건축 자재를 제공한다.

[26]

발명의 효과

- [27] 상기 저방사 투명 적층체는 단열 성능 및 광학적 특성을 확보하면서도, 내마모성 및 내스크래치성이 향상되어 소프트 로이 유리의 가공 성능이 향상된다.

[28]

도면의 간단한 설명

- [29] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 저방사 투명 적층체의 개략적인 단면도이다.

[30]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [31] 이하, 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

- [32] 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 참조 부호를 붙이도록 한다.
- [33] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다. 그리고 도면에서, 설명의 편의를 위해, 일부 층 및 영역의 두께를 과장되게 나타내었다.
- [34] 이하에서 기재의 “상부 (또는 하부)” 또는 기재의 “상 (또는 하)”에 임의의 구성이 형성된다는 것은, 임의의 구성이 상기 기재의 상면 (또는 하면)에 접하여 형성되는 것을 의미할 뿐만 아니라, 상기 기재와 기재 상에 (또는 하에) 형성된 임의의 구성 사이에 다른 구성을 포함하지 않는 것으로 한정하는 것은 아니다.
- [35] 이하, 도 1을 참조하여 본 발명의 일 구현예에 따른 저방사 투명 적층체(100)을 설명한다.
- [36] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 투명 기재(110) 및 코팅층(190)을 포함하는 저방사 투명 적층체(100)의 단면도이다. 상기 코팅층(190)은 상기 투명 기재(110)로부터, 저방사층(140), ZnSn계 복합금속 질화물을 포함하는 버퍼층(160) 및 ZnSn계 복합금속 산화물을 포함하는 유전체층(170)을 순차적으로 포함하는 다층 구조이다.
- [37] 상기 저방사 투명 적층체(100)은 상기 버퍼층(160)이 상기 저방사층(140)과 상기 유전체층(170) 사이에 버퍼층으로 작용하여 상기 유전체층(170)의 내구성을 향상시킨다.
- [38] 상기 코팅층(190)은 태양광 중 선택적으로 원적외선을 반사하는 저방사층(140)을 기반으로 하는 다층 박막 구조로서, 방사율을 낮추어 상기 저방사 투명 적층체(100)에 로이(Low-e: low emissivity) 효과에 의한 단열 성능을 부여한다. 상기 저방사 투명 적층체(100)은 상기와 같은 구조를 형성하여 여름에는 태양 복사열을 반사시키고 겨울에는 실내 난방기에서 발생하는 적외선을 보존해 줌으로써 건축물의 에너지 절감 효과를 가져오는 기능성 소재이다.
- [39] '방사율(Emissivity)'이란 물체가 임의의 특정 파장을 갖는 에너지를 흡수, 투과 및 반사하는 비율을 의미하는 것이다, 즉, 본 명세서에서 방사율은 적외선 파장 영역에 있는 적외선 에너지의 흡수 정도를 나타내는 것으로서, 구체적으로는, 강한 열 작용을 나타내는 약 $5\mu\text{m}$ 내지 약 $50\mu\text{m}$ 의 파장영역에 해당하는 원적외선이 인가되었을 때, 인가되는 적외선 에너지에 대하여 흡수되는 적외선 에너지의 비율을 의미한다.
- [40] 키르히호프의 법칙에 의하면 물질에 흡수된 적외선 에너지는 다시 방사되어 나오는 에너지와 동일하므로 흡수율은 방사율과 동일하다.
- [41] 또한, 흡수되지 않은 적외선 에너지는 물질 표면에서 반사되므로 방사율은 적외선 에너지 반사가 높을수록 낮은 값을 갖게 된다. 이를 수치적으로 나타내면, (방사율 = 1 - 적외선 반사율)의 관계를 갖는다.

- [42] 이와 같은 방사율은 이 분야에서 통상적으로 알려진 다양한 방법을 통하여 측정될 수 있으며, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들면, KSL2514 규격에 의해 푸리에 변환 적외선 분광기(FT-IR) 등의 설비로 측정할 수 있다.
- [43] 이와 같은 강한 열 작용을 나타내는 원적외선에 대한 흡수율, 즉 방사율이 단열 성능의 정도를 측정하는데 있어서, 매우 중요한 의미를 나타낼 수 있다.
- [44] 상기 저방사 투명 적층체(100)은 유리 등과 같은 투명 기재(110)에 전술한 바와 같은 코팅층(190)을 형성함으로써, 가시광선 영역에서는 소정의 투과 특성을 유지시키면서 방사율을 낮추어 우수한 단열 효과를 제공할 수 있는 에너지 절약형 기능성 건축 자재로 사용될 수 있다.
- [45] 상기 저방사층(140)은 낮은 방사율을 가질 수 있는 전기전도성 재료, 예를 들어 금속으로 형성된 층으로, 즉, 낮은 면저항을 가지고, 그에 따라 낮은 방사율을 갖는다. 예를 들어, 상기 저방사층(140)은 방사율은 약 0.01 내지 약 0.3일 수 있고, 구체적으로 약 0.01 내지 약 0.2일 수 있고, 보다 구체적으로 약 0.01 내지 약 0.1일 수 있으며, 보다 더 구체적으로 약 0.01 내지 약 0.08일 수 있다. 상기 저방사층(140)이 상기 범위의 방사율을 가지는 경우, 저방사 투명 적층체(100)의 단열 효과 및 가시광 투과율 측면을 동시에 고려하여 적절할 수 있다. 상기와 같은 방사율을 갖는 상기 저방사층(140)은 박막으로 구성된 재료의 면저항이 약 $0.78 \Omega/\text{sq}$ 내지 약 $6.42 \Omega/\text{sq}$ 일 수 있다.
- [46] 상기 저방사층(140)은 태양 복사선을 선택적으로 투과 및 반사시키는 기능을 수행한다. 상기 저방사층(140)은 Ag, Au, Cu, Al, Pt, 이온 도핑 금속 산화물 및 이들의 조합을 포함하는 균으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있고, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 이온 도핑 금속 산화물은 예를 들어, 인듐주석산화물(ITO), 불소 도핑된 주석산화물(FTO), Al 도핑된 아연산화물(AZO), 갈륨아연산화물(GZO) 등을 포함한다. 일 구현예에서, 상기 저방사층(140)은 은(Ag)일 수 있고, 이로써 상기 저방사 투명 적층체(100)은 높은 전기전도도, 가시광선 영역에서의 낮은 흡수율, 우수한 내구성 등을 구현할 수 있다.
- [47] 상기 저방사층(140)의 두께는, 예를 들어, 약 6nm 내지 약 25nm일 수 있다. 상기 범위의 두께를 갖는 저방사층(140)은 낮은 방사율 및 높은 가시광선 투과율을 동시에 구현하기에 적합하다.
- [48]
- [49] 상기 ZnSn계 복합금속 질화물을 포함하는 버퍼층(160)은 상기 저방사층(140) 및 상기 ZnSn계 복합금속 산화물을 포함하는 유전체층(170) 사이에 개재되어 상기 유전체층(170)에 포함되는 산화물의 산소의 영향으로부터 상기 저방사층(140)을 보호하는 보호막으로서 작용하여, 금속과 유전체층 사이의 계면을 안정화시키는 작용을 한다.
- [50] 또한, 상기 저방사 투명 적층체(100)은 전술한 바와 같이 상기 저방사층(140) 상부에 상기 유전체층(170)을 증착하기 전에 상기 버퍼층(160)을 적용한

것으로서, 상기 버퍼층(160)의 상부에 적층되는 상기 유전체층(170)의 내마모성을 향상시킬 수 있다.

- [51] 상기 버퍼층(160)에 포함되는 ZnSn계 복합금속 질화물과 상기 유전체층(170)에 포함되는 ZnSn계 복합금속 산화물은 같은 ZnSn계 복합금속을 사용함으로써 전술한 바와 같이 작용하여 상기 저방사층(140) 및 상기 유전체층(170)을 보호할 수 있다.
- [52] 일 구현예에서, 상기 버퍼층(160)은 $ZnSnN_x$ (여기서, $1.5 \leq x \leq 2.5$)로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.
- [53] 상기 버퍼층(160)의 두께는, 예를 들어, 약 1nm 내지 약 10nm일 수 있다. $ZnSnN_x$ 와 같은 ZnSn계 복합금속 질화물의 흡수 계수가 다른 유전체층에 비해서 높기 때문에, 두께가 10 nm 이상으로 두꺼워지면 투과율이 저하되는 문제점이 있을 수 있다.
- [54] 상기 유전체층(170)은 굴절률이 약 1.5에서 약 2.3 사이에 있는 ZnSn계 복합금속 산화물을 포함할 수 있고, 굴절률의 값에 따라, 투과율, 반사율, 투과 및 반사색상을 원하는 목표 수준으로 구현하도록 상기 유전체층(170)의 두께를 조절할 수 있다.
- [55] 상기 유전체층(170)은 두께는, 예를 들어, 약 5nm 내지 약 60nm일 수 있다. 유전체층의 두께는 전체 다층박막의 광학 성능(투과율, 반사율, 색지수)을 목표 성능에 맞게 구현하기 위해, 구성되는 위치 및 물질에 따라 다양하게 조절될 수 있고, 상기 두께 범위를 갖는 상기 유전체층(170)을 포함하여 유전체층(170)에 의한 광학 성능 제어를 효과적으로 할 수 있고, 또한, 생산 속도 측면에서도 바람직할 수 있다.
- [56] 또한, 상기 유전체층(170)은 광 소멸 계수가 0에 가까운 물질로 구성될 수 있는데, 소멸 계수가 0 보다 큰 것은 입사 광이 광흡수 금속층에 도달하기 전에 유전체층에서 흡수되는 것을 의미하며, 이것은 투명한 시야확보를 저해하는 요인이 되어 바람직하지 않다. 따라서 유전체층(170)의 소멸 계수는 가시광선 영역 (약 380nm 내지 약 780nm 파장 범위)에서 약 0.1 미만을 가질 수 있다.
- [57] 일반적으로 저방사층(140)으로 사용되는 금속은 산화가 잘되므로, 상기 유전체층(170)은 상기 저방사층(140)의 산화방지막으로서 작용할 수 있고, 또한 이러한 유전체층(170)은 가시광 투과율을 증가시키는 역할도 한다.
- [58] 상기 유전체층(170)은 ZnSn계 복합금속 산화물 이외에 추가적으로 다양한 금속 산화물, 금속 질화물 등을 포함할 수 있다.
- [59] 상기 유전체층(170)의 재료와 물성을 적절히 조절하여 상기 저방사 투명 적층체(100)의 광학 성능을 조절할 수 있다. 또한, 상기 유전체층(170)은 2층 이상의 복수의 층으로 구성될 수도 있다.
- [60] 상기 코팅층(190)은 상기 각 층 사이에 공지된 물질로 이루어진 층을 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 저방사 투명 적층체(100)는 상기 저방사층(140)의 양면 중 적어도 어느 하나에 저방사 보호 금속층을 적층하여 포함할 수 있다.

- [61] 상기 저방사 보호 금속층(150)은 광흡수 성능이 뛰어난 금속으로 이루어져 태양광을 조절하는 기능을 하고, 상기 저방사 보호 금속층(150)의 재료, 두께 등을 조절하여 상기 저방사 투명 적층체(100)이 구현하는 색상을 조절할 수 있다.
- [62] 일 구현예에서, 상기 저방사 보호 금속층(150)은 가시광선 영역에서의 소멸 계수(extinction coefficient)가 약 1.5 내지 약 3.5일 수 있다. 상기 소멸 계수는 소재의 물질 고유의 특성인 광학 상수에서 도출되는 값으로서, 상기 광학 상수는 수식으로는 $n-ik$ 로 표기된다. 이때 실수 부분은 n 은 굴절률이고, 허수 부분인 k 는 소멸 계수 (흡수 계수, 흡광 계수, 소광 계수 등으로도 명명됨)라고 한다. 소멸 계수는 파장(λ)의 함수이며, 금속의 경우 소멸 계수가 0보다 큰 것이 일반적이다. 소멸 계수, k 는 흡수 계수, α 와 $\alpha=(4\pi k)/\lambda$ 의 관계를 갖으며, 흡수 계수, α 는 빛이 통과하는 매질의 두께가 d 일 때, $I=I_0\exp(-\alpha d)$ 의 관계로 매질에 의한 빛의 흡수로 인해 통과한 빛의 세기(I)가 입사한 빛의 세기(I_0)에 비해 감소하게 된다.
- [63] 상기 저방사 보호 금속층(150)은 상기 범위의 가시광선 영역의 소멸 계수는 갖는 금속을 사용하여, 가시광선의 일정 부분을 흡수하여, 상기 저방사 투명 적층체(100)이 소정의 색상을 갖도록 한다.
- [64] 예를 들어, 상기 저방사 보호 금속층(150)은 Ni, Cr, Ni과 Cr의 합금, Ti 및 이들의 조합을 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있고, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [65] 상기 저방사 보호 금속층(150)의 두께는, 예를 들어, 약 1nm 내지 약 5nm일 수 있다. 상기 저방사 투명 적층체(100)은 상기 두께 범위의 저방사 보호 금속층(150)을 포함하여 저방사 보호층으로써의 역할을 수행하면서 소정의 투과율 및 반사율을 갖도록 조절할 수 있다.
- [66] 상기 투명 기재(110)는 가시광선 투과율이 높은 투명 기재일 수 있고, 예를 들어, 약 90 내지 약 100% 가시광선 투과율을 갖는 유리 또는 투명 플라스틱 기판이 사용될 수 있다. 상기 투명 기재(110)는, 예를 들어, 건축용으로 사용되는 유리가 제한 없이 사용될 수 있고, 사용 목적에 따라서, 예를 들어, 약 2mm 내지 약 12mm의 두께일 수 있다.
- [67] 전술한 바와 같이, 상기 코팅층(190)은 전술한 층들 이외에도 필요에 따라, 예를 들어, 사용 목적에 맞는 광학 스펙트럼을 구현하기 위하여 추가적인 층을 더 포함하는 다층 구조일 수 있다.
- [68] 일 구현예에서, 상기 코팅층(190)은 상기 저방사층(140)의 상기 투명 기재(110) 쪽 면에 Al 도핑된 Zn계 산화물을 포함하는 시드(seed)층(130)을 포함할 수 있다. 상기 시드층(130) 상부에 상기 저방사층(140)을 증착하여 형성함으로써 상기 저방사층(140)이 잘 융착되도록 도와줄 수 있다.
- [69] 다른 구현예에서, 상기 코팅층(190)은 상기 유전체층(170)을 최상부 유전체층으로서 포함하고, 상기 투명 기재(110)과 접하는 면에 최하부 유전체층(120)을 더 포함할 수 있다. 상기 최하부 유전체층(120)의 상세한 설명은 전술한 유전체층(170)에 대한 설명에서와 같다.

- [70] 상기 저방사 투명 적층체(100)의 상기 코팅층(190)의 각 층을 공지된 방법에 따라 상기 투명 기재(110) 상부에 순차적으로 적층하여 제조될 수 있다. 상기 각 층은 예를 들어, 증착 방법에 의해 적층될 수 있고, 상기 증착 방법은 특별히 제한되지 아니하고, 공지된 방법에 따라 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 각 층은 마그네트론 스퍼터 증착기를 이용하여 증착할 수 있다.
- [71] 상기 저방사 투명 적층체(100)는 증착 방법으로 형성된 소프트 로이 유리로서 형성되어 다양한 광 특성 제어가 가능하고 우수한 단열 성능을 확보할 수 있으면서, 동시에, 특히 상기 최상부 유전체층(170)의 내구성이 우수하여 소프트 로이 유리의 내구성 문제를 개선한 것이다.
- [72] 다른 구현예에서, 상기 코팅층(190)은 상기 버퍼층(160)을 제1 버퍼층으로 포함하고, 상기 유전체층(170) 상부에 ZnSn계 복합금속 질화물을 포함하는 제2 버퍼층(미도시)을 더 포함할 수 있다. 이와 같이 버퍼층을 2층 이상 포함하여 상기 유전체층(170)의 내구성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [73] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상기 저방사 투명 적층체(100)를 포함하는 건축 자재를 제공한다. 상기 건축 자재는 상기 저방사 투명 적층체(100)를 적용함으로써 로이 효과에 의한 우수한 단열 성능 및 광 특성을 확보하면서도, 전술한 바와 같이 우수한 내구성을 갖고, 그에 따라 내열 성능이 향상된다. 상기 건축 자재는, 예를 들어 내풍압 성능을 향상시키기 위한 열처리 가공된 것일 수 있고, 고층 빌딩용 건축 자재로 사용될 수 있다.
- [74] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [75] (실시예)
- [76] 실시예 1
- [77] 마그네트론(C-Mag) 스퍼터링 증착기(Selcos, Cetus-S)를 사용하여, 하기 표 1에 나타낸 바와 같은 조성 및 두께를 갖는 다층 구조를 갖는 저방사 코팅층이 형성된 저방사 투명 적층체를 제조하였다.
- [78] 먼저, 6mm 두께 투명 유리 기재 상에 ZnSnO_x 최하부 유전체층을 산소/아르곤 (산소 50부피%, 아르곤 50부피%) 분위기 하에서 두께 6nm로 증착하였다. 이어서 ZnAlO_x 시드층을 산소/아르곤 (산소 25부피%, 아르곤 75부피%) 분위기 하에서 3nm 두께로 증착하였다. 상기 시드층 상부에 Ag 저방사층과 NiCr 저방사 보호 금속층을 아르곤 100부피% 분위기 하에서 각각 19nm, 1.5nm 두께로 증착한 후에, ZnSnN_x 버퍼층을 질소/아르곤 (질소 83부피%, 아르곤 17부피%) 분위기 하에서 10nm 를 증착하였다. 마지막으로 ZnSnO_x 최상부 유전체층을 상기 ZnSnO_x 층의 증착 조건과 똑같은 조건에서 두께 62nm로 증착하여 실시예 1의 저방사 유리를 증착하였다.
- [79] 실시예 2
- [80] 실시예 1에 최상부에 ZnSnN_x 층 10nm 를 추가적으로 적용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 조건으로 저방사 투명 적층체를 증착하였다.

[81] 비교예 1

[82] 실시예 1과 같은 다층 구조의 코팅층에서 ZnSnN_x 층을 제외한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 조건으로 저방사 투명 적층체를 제작하였다.

[83] 비교예 2

[84] 실시예 1과 같은 다층 구조의 코팅층에서 ZnSnN_x 층 대신에 SiAlN_x 층을 질소/아르곤 (질소 20부피%, 아르곤 80부피%) 분위기 하에서 10nm 두께로 증착한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 조건으로 저방사 투명 적층체를 제작하였다.

[85] 비교예 3

[86] 실시예 2와 같은 다층 구조의 코팅층에서 ZnSnN_x 층 대신에 SiAlN_x 층을 증착한 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 조건으로 저방사 투명 적층체를 제작하였다.

[87] 표 1

[Table 1]

구분	다층 구조(막 두께, nm)
실시예 1	투명 유리 기재 / ZnSnO _x (6) / ZnAlO _x (3) / Ag(19) / NiCr(1.5) / ZnSnN _x (10) / ZnSnO _x (62)
실시예 2	투명 유리 기재 / ZnSnO _x (6) / ZnAlO _x (3) / Ag(19) / NiCr(1.5) / ZnSnN _x (10) / ZnSnO _x (62) / ZnSnN _x (10)
비교예 1	투명 유리 기재 / ZnSnO _x (6) / ZnAlO _x (3) / Ag(19) / NiCr(1.5) / ZnSnO _x (62)
비교예 2	투명 유리 기재 / ZnSnO _x (6) / ZnAlO _x (3) / Ag(19) / NiCr(1.5) / SiAlN _x (10) / ZnSnO _x (62)
비교예 3	투명 유리 기재 / ZnSnO _x (6) / ZnAlO _x (3) / Ag(19) / NiCr(1.5) / SiAlN _x (10) / ZnSnO _x (62) / SiAlN _x (10)

[88]

[89] 평가

[90] 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 3에서 제작된 저방사 투명 적층체에 대하여 아래와 같은 방법으로 내마모성 테스트를 하였다.

[91] 테이버 마모시험기 (Taber Abraser, Erichsen社, 5135 Rotary Platform abraser 모델)를 이용하여 내마모성 테스트를 진행하였다. 마모 휠 추의 하중은 0.5Kg이고, Erichsen社에서 나오는 마모 천(DIN 68861 기준)을 추에 장착하여 코팅층의 코팅면 위에 올려 놓았다. 이 상태에서 500 회 회전시켰다. 내마모성 테스트가 완료된 시료를 코팅면 표면에 형성된 마모 스크래치의 양상을 육안으로 관찰하고, 스크래치의 폭을 깊이 측정기 (depth profiler, Bruker社, Dektak XT 모델) 및 광학현미경(X50, X100, X200, X500, X1000)으로 관찰하여

하기 표 2에 기재하였다. 하기 표 2에 나와있는 개수는 스크래치 중에서 육안으로 구분 가능한 최소 크기인 50 μm 이상의 폭을 가지는 것을 체크하였다.

[92] 표 2

[Table 2]

구분	스크래치 개수
실시예 1	30
실시예 2	30
비교예 1	200
비교예 2	300
비교예 3	100

[93]

[94] 표 2에서, ZnSnNx층을 ZnSnOx층에 대한 버퍼층으로 사용한 실시예 1-2가 사용하지 않았을 경우의 비교예 1 보다 ZnSnOx층의 내마모성이 증가한다는 것을 볼 수 있다. 또한, 강화 공정시 일어날 수 있는 금속층의 산화를 방지하기 위해서 SiAlNx층을 버퍼층으로 적용한 비교예 2는 오히려 버퍼층을 사용하지 않았을 경우보다 ZnSnOx층의 내마모성이 저하된다는 것을 알 수 있다.

[95] 상기 결과로부터, NiCr층 위에 ZnSnOx층을 증착하기 전에 버퍼층으로서 ZnSnNx층을 적용하면 상부에 쌓이는 ZnSnOx층의 내마모성을 향상시킬 수 있다는 것을 확인할 수 있다.

[96]

[97] [부호의 설명]

[98] 100, 200: 지방사 투명 적층체

[99] 110, 210: 투명 기재

[100] 140, 240: 지방사층

[101] 150, 250: 지방사 보호 금속층

[102] 160, 260: 버퍼층

[103] 220: 최하부 유전체층

[104] 230: 시드층

[105] 270: 최상부 유전체층

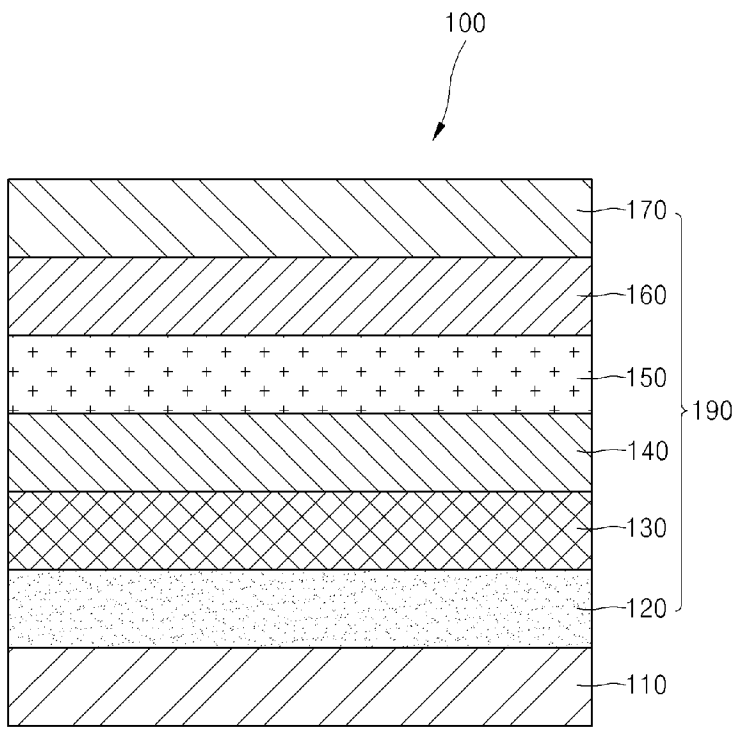
[106] 190, 290: 코팅층

청구범위

- [청구항 1] 투명 기재 및 상기 투명 기재 상에 위치하는 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층은 상기 투명 기재로부터 저방사층, ZnSn계 복합금속 질화물을 포함하는 버퍼층 및 ZnSn계 복합금속 산화물을 포함하는 유전체층을 순차적으로 포함하는 다층 구조인 저방사 투명 적층체.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 저방사층의 양면 중 적어도 어느 하나에 저방사 보호 금속층이 적층되어 포함하는 저방사 투명 적층체.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 코팅층은 상기 저방사층의 상기 투명 기재 쪽 면에 Al 도핑된 Zn계 산화물을 포함하는 시드(seed)층을 포함하는 저방사 투명 적층체.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 코팅층은 상기 유전체층을 최상부 유전체층으로 포함하고, 상기 투명 기재와 접하는 면에 최하부 유전체층을 더 포함하는 저방사 투명 적층체.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 저방사층은 방사율이 0.01 내지 0.3이고, 저방사 투명 적층체.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 저방사층은 Ag, Au, Cu, Al, Pt, 이온 도핑 금속 산화물, 및 이들의 조합을 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 저방사 투명 적층체.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 저방사층의 두께가 6nm 내지 25nm인 저방사 투명 적층체.
- [청구항 8] 제2항에 있어서, 상기 저방사 보호 금속층은 가시광선 영역의 소멸 계수가 1.5 내지 3.5인 저방사 투명 적층체.
- [청구항 9] 제2항에 있어서, 상기 저방사 보호 금속층은 Ni, Cr, Ni과 Cr의 합금, Ti 및 이들의 조합을 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 저방사 투명 적층체.

- [청구항 10] 제2항에 있어서,
상기 저방사 보호 금속층의 두께가 1nm 내지 5nm인
저방사 투명 적층체.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 버퍼층은 $ZnSnN_x$ (여기서, $1.5 \leq x \leq 2.5$)로 표시되는
화합물을 포함하는
저방사 투명 적층체.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 버퍼층의 두께가 1nm 내지 10nm인
저방사 투명 적층체.
- [청구항 13] 제1항에 있어서,
상기 유전체층의 두께가 5nm 내지 60nm인
저방사 투명 적층체.
- [청구항 14] 제1항에 있어서,
상기 투명 기재는 90 내지 100% 가시광선 투과율을 갖는 투명
기재인
저방사 투명 적층체.
- [청구항 15] 제1항에 있어서,
상기 투명 기재는 유리 또는 투명 플라스틱 기판인
저방사 투명 적층체.
- [청구항 16] 제1항에 있어서,
상기 코팅층은 상기 버퍼층을 제1 버퍼층으로 포함하고, 상기
유전체층 상부에 ZnSn계 복합금속 질화물을 포함하는 제2
버퍼층을 더 포함하는
저방사 투명 적층체.
- [청구항 17] 제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 저방사 투명 적층체를
포함하는 건축 자재.

[Fig. 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/007481

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C 17/34(2006.01)i, B32B 17/00(2006.01)i, E06B 3/66(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 17/34; B32B 15/082; C03C 4/02; C03C 27/08; C03C 17/36; B32B 15/04; C03C 17/23; G02B 1/10; G02B 5/20; B32B 17/06; B32B 17/00; E06B 3/66

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) & Keywords: low emissivity, ZnSn-based composite metal nitride, buffer layer, ZnSn-based composite metal oxide, dielectric layer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2011-0062566 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY et al.) 10 June 2011 See abstract; claims 1-20; paragraph [0024].	1-17
A	KR 10-2007-0022009 A (AFC INDUSTRIES, INC.) 23 February 2007 See abstract; claim 1; page 9, line 10-page 10, line 8.	1-17
A	JP 2011-173764 A (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 08 September 2011 See abstract; claims 1-7; paragraphs [0027]-[0030].	1-17
A	KR 10-1996-0004255 A (HANKOOK GLASS INDUSTRIES INC.) 23 February 1996 See abstract; claims 20-25.	1-17
A	JP 2011-131574 A (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 07 July 2011 See abstract; claims 1-4; paragraph [0030].	1-17
A	KR 10-2008-0106952 A (SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE) 09 December 2008 See abstract; claims 1-10.	1-17
A	KR 10-2008-0015002 A (AGC FLAT GLASS NORTH AMERICA, INC.) 15 February 2008 See abstract; claims 46, 51, 52.	1-17



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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 OCTOBER 2013 (28.10.2013)

Date of mailing of the international search report

28 OCTOBER 2013 (28.10.2013)

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. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/007481

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	KR 10-2013-0020029 A (LG HAUSYS, LTD.) 27 February 2013 See abstract; claims 1-11.	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/007481

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0062566 A	10/06/2011	NONE	
KR 10-2007-0022009 A	23/02/2007	AU 2005-216954 A1 AU 2005-216954 B2 CA 2556730 A1 CN 1960860 A CN 1960860 B CN 1960860 C0 EP 1722970 A1 JP 2007-524132 A JP 2012-093771 A KR 10-0968907 B1 US 2005-0186482 A1 US 2008-0011408 A1 US 2009-0181245 A1 US 7507478 B2 US 7993744 B2 US 8137742 B2 WO 2005-082610 A1	09/09/2005 18/03/2010 09/09/2005 09/05/2007 27/06/2012 09/05/2007 22/11/2006 23/08/2007 17/05/2012 14/07/2010 25/08/2005 17/01/2008 16/07/2009 24/03/2009 09/08/2011 20/03/2012 09/09/2005
JP 2011-173764 A	08/09/2011	NONE	
KR 10-1996-0004255 A	23/02/1996	KR 10-1997-0000383 B1	09/01/1997
JP 2011-131574 A	07/07/2011	NONE	
KR 10-2008-0106952 A	09/12/2008	CA 2647412 A1 CN 101415652 A CN 101415652 B EP 2001813 A2 JP 2009-531266 A US 2010-0178492 A1 US 8043707 B2 WO 2007-110552 A2 WO 2007-110552 A3	04/10/2007 22/04/2009 13/03/2013 17/12/2008 03/09/2009 15/07/2010 25/10/2011 04/10/2007 15/11/2007
KR 10-2008-0015002 A	15/02/2008	AU 2006-247708 A1 CA 2608172 A1 CN 101237990 A CN 101237990 C0 EP 1881893 A2 JP 2008-540320 A KR 10-2013-0080870 A US 2007-0281171 A1 US 7659002 B2 WO 2006-124503 A2 WO 2006-124503 A3	23/11/2006 23/11/2006 06/08/2008 06/08/2008 30/01/2008 20/11/2008 15/07/2013 06/12/2007 09/02/2010 23/11/2006 29/11/2007
KR 10-2013-0020029 A	27/02/2013	WO 2013-024996 A2	21/02/2013

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/007481

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		WO 2013-024996 A3	11/04/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C03C 17/34(2006.01)i, B32B 17/00(2006.01)i, E06B 3/66(2006.01)i

B. 조사된 분야
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C03C 17/34; B32B 15/082; C03C 4/02; C03C 27/08; C03C 17/36; B32B 15/04; C03C 17/23; G02B 1/10; G02B 5/20; B32B 17/06; B32B 17/00; E06B 3/66

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: 지방사, ZnSn계 복합금속 질화물, 버퍼층, ZnSn계 복합금속 산화물, 유전체층

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2011-0062566 A (현대자동차주식회사 외 2) 2011.06.10 요약; 청구항 1-20; 단락 [0024] 참조.	1-17
A	KR 10-2007-0022009 A (에이에프지 인터스트리즈, 인크.) 2007.02.23 요약; 청구항 1; 페이지 9, 라인 10-페이지 10, 라인 8참조.	1-17
A	JP 2011-173764 A (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 2011.09.08 요약; 청구항 1-7; 단락 [0027]-[0030] 참조.	1-17
A	KR 10-1996-0004255 A (한국유리공업 주식회사) 1996.02.23 요약; 청구항 20-25 참조.	1-17
A	JP 2011-131574 A (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 2011.07.07 요약; 청구항 1-4; 단락 [0030] 참조.	1-17
A	KR 10-2008-0106952 A (썬-고벨 글래스 프랑스) 2008.12.09 요약; 청구항 1-10 참조.	1-17
A	KR 10-2008-0015002 A (에이지씨 플랫 글래스 노스 아메리카, 인코퍼레이티드) 2008.02.15 요약; 청구항 46, 51, 52 참조.	1-17

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 2013년 10월 28일 (28.10.2013)	국제조사보고서 발송일 2013년 10월 28일 (28.10.2013)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 홍성란 전화번호 +82-42-481-5405
---	------------------------------------



C (계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
PX	KR 10-2013-0020029 A (주엘지하우시스) 2013.02.27 요약; 청구항 1-11 참조.	1-17

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0062566 A	2011/06/10	없음	
KR 10-2007-0022009 A	2007/02/23	AU 2005-216954 A1 AU 2005-216954 B2 CA 2556730 A1 CN 1960860 A CN 1960860 B CN 1960860 C0 EP 1722970 A1 JP 2007-524132 A JP 2012-093771 A KR 10-0968907 B1 US 2005-0186482 A1 US 2008-0011408 A1 US 2009-0181245 A1 US 7507478 B2 US 7993744 B2 US 8137742 B2 WO 2005-082610 A1	2005/09/09 2010/03/18 2005/09/09 2007/05/09 2012/06/27 2007/05/09 2006/11/22 2007/08/23 2012/05/17 2010/07/14 2005/08/25 2008/01/17 2009/07/16 2009/03/24 2011/08/09 2012/03/20 2005/09/09
JP 2011-173764 A	2011/09/08	없음	
KR 10-1996-0004255 A	1996/02/23	KR 10-1997-0000383 B1	1997/01/09
JP 2011-131574 A	2011/07/07	없음	
KR 10-2008-0106952 A	2008/12/09	CA 2647412 A1 CN 101415652 A CN 101415652 B EP 2001813 A2 JP 2009-531266 A US 2010-0178492 A1 US 8043707 B2 WO 2007-110552 A2 WO 2007-110552 A3	2007/10/04 2009/04/22 2013/03/13 2008/12/17 2009/09/03 2010/07/15 2011/10/25 2007/10/04 2007/11/15
KR 10-2008-0015002 A	2008/02/15	AU 2006-247708 A1 CA 2608172 A1 CN 101237990 A CN 101237990 C0 EP 1881893 A2 JP 2008-540320 A KR 10-2013-0080870 A US 2007-0281171 A1 US 7659002 B2 WO 2006-124503 A2 WO 2006-124503 A3	2006/11/23 2006/11/23 2008/08/06 2008/08/06 2008/01/30 2008/11/20 2013/07/15 2007/12/06 2010/02/09 2006/11/23 2007/11/29
KR 10-2013-0020029 A	2013/02/27	WO 2013-024996 A2	2013/02/21

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

WO 2013-024996 A3

2013/04/11