



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0109899
 (43) 공개일자 2008년12월17일

(51) Int. Cl.
C03C 17/06 (2006.01) *C03C 17/22* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-7026836
 (22) 출원일자 2008년10월31일
 심사청구일자 없음
 번역문제출일자 2008년10월31일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2007/053116
 국제출원일자 2007년03월30일
 (87) 국제공개번호 WO 2007/113259
 국제공개일자 2007년10월11일
 (30) 우선권주장
 RM2006A000181 2006년03월31일 이탈리아(IT)

(71) 출원인
필킹톤 그룹 리미티드
 영국 더블유에이10 3티티 머세이사이드 세인트헬렌스 프레스콧 로드
필킹톤 이탈리아 에스.피.에이.
 이탈리아 아이-66050 산 살보 키에티 초나 인두스트리알레
 (72) 발명자
가글리아르디 지오반니
 이탈리아 아이-66054 바스토 키에티 99 비아 텔레크로디
우드 데이빗 엘리스테어
 영국 워링톤 체셔 더블유에이5 7엑스에이 웨스트브룩 캐슬 그린 34
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
장훈

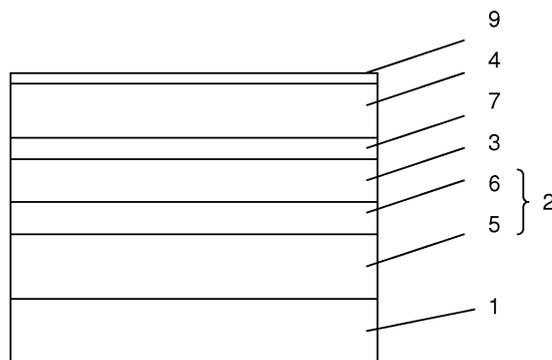
전체 청구항 수 : 총 28 항

(54) 피복 판유리

(57) 요약

본 발명은 투명층들인, - 하부 반사방지층, - IR-반사층 및 - 상부 반사방지층을 적어도 포함하는 하나 이상의 층 순서를 포함하는 저-방사율 및/또는 일광 조절 피복물을 갖는 피복 판유리에 관한 것이다. 반사방지층들 중의 적어도 하나는 Si 및/또는 Al의 (옥시)질화물과 ZnO와의 혼합물을 함유하는 하나 이상의 화합물 층을 포함한다. 본 발명의 피복 판유리는 바람직하게는 열처리 가능하며, 예를 들면, 강화될 수 있고/있거나 굴곡 가능하다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

시들 존 로버트

영국 사우쓰포트 머세이사이드 피알9 0에이취더블
류 노우슬리 로드 25

론치 마르코

이탈리아 아이-66050 산 살보 마린 키에티 100 비
아 마겔라노

특허청구의 범위

청구항 1

투명 층들인

- 하부 반사방지층,
- IR 반사층 및

- 상부 반사방지층을 적어도 포함하는 하나 이상의 층 순서를 포함하는 저-방사율(low-e) 및/또는 일광 조절 피복물을 갖는 피복 판유리로서,

상기 반사방지층들 중의 적어도 하나가 Si 및/또는 Al의 (옥시)질화물과 ZnO와의 혼합물을 함유하는 하나 이상의 화합물 층을 포함함을 특징으로 하는, 피복 판유리.

청구항 2

제1항에 있어서, 화합물 층이 본질적으로 균일한 층임을 특징으로 하는, 피복 판유리.

청구항 3

제1항에 있어서, 화합물 층이, Si 및/또는 Al의 (옥시)질화물 대 ZnO의 비가 이의 두께 전반에 걸쳐 상당히 상이하도록, 구배를 갖는 조성(graded composition)을 가짐을 특징으로 하는, 피복 판유리.

청구항 4

제3항에 있어서, Si 및/또는 Al의 (옥시)질화물 대 ZnO의 비가 화합물 층의 두께 전반에 걸쳐 반복적으로 증가 및 감소함을 특징으로 하는, 피복 판유리.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, Si 및/또는 Al 원자 대 Zn 원자의 비로 표현되는, 화합물 층에서의 Si 및/또는 Al의 (옥시)질화물 대 ZnO의 평균 원자비가 20:1 내지 1:20, 바람직하게는 10:1 내지 1:10, 가장 바람직하게는 5:1 내지 1:5임을 특징으로 하는, 피복 판유리.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, Si 및/또는 Al의 (옥시)질화물과 ZnO와의 혼합물을 함유하는 화합물 층의 두께가 10 내지 60nm, 보다 바람직하게는 15 내지 50nm, 보다 더 바람직하게는 25 내지 40nm임을 특징으로 하는, 피복 판유리.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 IR 반사층 아래에, 성장 촉진층이 상기 하부 반사방지층의 상부 부분으로서 제공됨을 특징으로 하는, 피복 판유리.

청구항 8

제7항에 있어서, 성장 촉진층이 ZnO, 금속-도핑된 ZnO, 금속-도핑된 인듐 산화물, Al의 (옥시)질화물과 ZnO와의 혼합물, Zn-Si 산화물 중의 하나 이상을 포함함을 특징으로 하는, 피복 판유리.

청구항 9

제8항에 있어서, 성장 촉진층이 Al-도핑된 및/또는 Sn-도핑된 ZnO 또는 Sn-도핑된 인듐 산화물(ITO)을 포함함을 특징으로 하는, 피복 판유리.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중의 어느 한 항에 있어서, 성장 촉진층의 두께가 2 내지 20nm, 바람직하게는 4 내지 18nm임을 특징으로 하는, 피복 판유리.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중의 어느 한 항에 있어서, 배리어층(barrier layer)이 IR 반사층과 상부 반사방지층 사이에 제공됨을 특징으로 하는, 피복 판유리.

청구항 12

제11항에 있어서, 배리어층이 Ti, TiO_x , 금속-도핑된 ZnO, Sn-도핑된 인듐 산화물(ITO), Zn-Si 산화물 중의 하나 이상을 포함함을 특징으로 하는, 피복 판유리.

청구항 13

제12항에 있어서, 배리어층이 TiO_x 의 층 및 후속하는 금속-도핑된 ZnO의 층을 포함하거나, TiO_x 와 금속-도핑된 ZnO 둘 다를 포함하는 혼합층을 포함함을 특징으로 하는, 피복 판유리.

청구항 14

제13항에 있어서, 금속-도핑된 ZnO가 Al-도핑된 ZnO로 필수적으로 이루어짐을 특징으로 하는, 피복 판유리.

청구항 15

제11항 내지 제14항 중의 어느 한 항에 있어서, 배리어층의 두께가 0.5 내지 15nm, 바람직하게는 1 내지 10nm임을 특징으로 하는, 피복 판유리.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중의 어느 한 항에 있어서, 반사방지층이 각각 Si 및/또는 Al의 (옥시)질화물과 ZnO와의 혼합물을 함유하는 화합물 층을 포함함을 특징으로 하는, 피복 판유리.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중의 어느 한 항에 있어서, 반사방지층들 중의 적어도 하나가 Zn-Si 산화물, Zn-Sn 산화물 (예를 들면, 주석산 아연), Si (옥시)질화물, Al (옥시)질화물, In-Sn 산화물(ITO), Bi 산화물, Sn-Si 산화물, Bi-Sn 산화물, Ti 산화물(TiO_2) 중의 하나 이상을 포함하는 하나 이상의 층을 포함함을 특징으로 하는, 피복 판유리.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중의 어느 한 항에 있어서, IR 반사층이 은 또는 은계 합금을 포함함을 특징으로 하는, 피복 판유리.

청구항 19

제18항에 있어서, IR 반사층의 두께가 6 내지 20nm, 바람직하게는 6 내지 15nm임을 특징으로 하는, 피복 판유리.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 층들의 순서가 적어도 두 개 제공되고, 이때, 층들의 순서들의 두 개의 IR 반사층 사이에 스페이서 층을 제공하기 위해, 층의 한 순서의 임의의 배리어층과 상기 상부 반사방지층이, 후속 층들의 순서의, 성장 촉진층을 임의로 포함하는 상기 하부 반사방지층과 조합되어 있음을 특징으로 하는, 피복 판유리.

청구항 21

제20항에 있어서, 스페이서 층이 Si 및/또는 Al의 (옥시)질화물과 ZnO와의 혼합물을 함유하는 화합물 층을 포함하고, 두께가 10 내지 120nm, 보다 바람직하게는 15 내지 100nm, 보다 더 바람직하게는 25 내지 90nm임을 특징으로 하는, 피복 판유리.

청구항 22

제20항 또는 제21항에 있어서, 반사방지층 및 스페이서 층(들)이 각각 Si 및/또는 Al의 (옥시)질화물과 ZnO와의 혼합물을 함유하는 화합물 층을 포함함을 특징으로 하는, 피복 판유리.

청구항 23

제20항 내지 제22항 중의 어느 한 항에 있어서, IR 반사층이 각각 은 또는 은계 합금을 포함하고, 두께가 6 내지 15nm임을 특징으로 하는, 피복 판유리.

청구항 24

헤이즈 값이 0.5% 미만, 바람직하게는 최대 0.3%인, 제1항 내지 제23항 중의 어느 한 항에 따르는 일광 조절 및/또는 저-방사율 피복물을 갖는, 열처리된 피복 판유리.

청구항 25

제1항 내지 제24항 중의 어느 한 항에 따르는 하나 이상의 열처리된 피복 판유리, 하나 이상의 접착제 플라스틱 중간층 및 임의로 하나 이상의 추가의 유리 또는 플라스틱 판을 포함하며, 열처리된 피복 판유리의 피복물이 중간층과 대향하고 있는, 적층 판유리.

청구항 26

자동차 글레이징을 위한, 제1항 내지 제25항 중의 어느 한 항에 따르는 판유리의 용도.

청구항 27

건물에서의 글레이징을 위한, 제1항 내지 제25항 중의 어느 한 항에 따르는 판유리의 용도.

청구항 28

제1항 내지 제23항 중의 어느 한 항에 따르는 피복 판유리를 580 내지 690℃에서 1 내지 10분 동안 열처리한 다음 굴곡 및/또는 강화시키는, 열처리된 피복 판유리의 제조방법.

명세서

- <1> 본 발명은 저-방사율(low-e) 및/또는 일광 조절 피복물을 갖는 피복 판유리에 관한 것이다. 이러한 가시적으로 투명한 피복물은 당업계에 널리 공지되어 있으며, 일반적으로, 투명한 하부 유전체 반사방지층과 상부 유전체 반사방지층과의 사이에 매봉된 하나 이상의 IR-반사층을 포함한다.
- <2> 열처리 가능한 상기 피복 판유리에 대한 요구가 점점 커지고 있다. 강화되어 안전성을 부여하고/하거나 굴곡된 열처리된 판유리가 다수의 적용 분야, 예를 들면, 건축 또는 자동차 글레이징에서 요구되고 있다. 열 강화(thermally toughening) 및/또는 굴곡 판유리를 위해서는, 사용되는 유리의 연화점 근처 또는 그 이상의 온도에서 열처리하여 판유리를 가공한 다음, 신속하게 냉각시켜 이들을 강화시키거나 굴곡 수단의 도움으로 이들을 굴곡시키는 것이 필요하다는 것은 공지되어 있다. 소다 석회 실리카 유형의 표준 플로트 유리에 대한 관련 온도 범위는 전형적으로 약 580 내지 690℃이며, 실제 강화 및/또는 굴곡 공정을 개시하기 전에 수 분 이하 동안 판유리를 이 온도에서 유지시켜야 한다.
- <3> 하기 설명부 및 청구의 범위에서 용어 "열처리", "열처리된" 및 "열처리 가능한"은 상기한 바와 같은 열 굴곡 및/또는 강화 공정, 및 피복 판유리가 수 분 이하의 시간 동안 약 580 내지 690℃의 온도에 이르도록 하는 기타의 열 공정을 나타낸다.
- <4> 예를 들면, 일광 조절 및/또는 저-방사율 특성을 부여하여 특정 스펙트럼 영역에서 피복 판유리를 통한 에너지 전달을 감소시키기 위해 이러한 판유리에 피복물, 특히 하나 이상의 은계 IR-반사 층을 포함하는 피복층을 제공하는 경우 어려움이 야기될 수 있다. 이러한 피복물은 자체로는 열 처리할 수 없다.
- <5> 평편 판유리에 적용할 수 있고 이후에 피복물 및 구체적으로 IR-반사층을 손상시키지 않으면서 열처리할 수 있는 하나 이상의 IR-반사층을 포함하는 가시적으로 투명한 피복물을 제공하는 방법에 대해 여태까지 다수의 제안들이 이루어졌다. 이것은 특히, 열처리 동안 광학 특성을 단지 약간만 개질시키는 피복물을 제공하는 것을 목

적으로 하였다.

- <6> 피복 판유리의 열처리능을 달성하기 위해서는, IR-반사층(들)의 아래 및 위의 층들을 주의해서 선택할 필요가 있다. 예를 들면, 피복물을 통해 IR-반사층(들)으로 확산되는 산소에 대한 배리어 또는 포획/흡수 기능 및/또는 피복물 또는 유리 기판의 성분들의 확산에 대한 배리어 기능을 제공하거나, IR-반사층(들)을 응집으로부터 안정화시키거나, 기타의 수단에 의해 열처리 동안 IR-반사층(들)을 보호할 수 있는 층을 사용하는 것은 공지되어 있다.
- <7> 이러한 기능은, 예를 들면, 단지 몇 가지만 언급하자면, 유럽 공개특허공보 제0 233 003 A1호, 제0 229 921 A1호, 제0 761 618 A1호, 제1 089 947 A1호, 제1 140 721 A1호, 제1 385 798 A1호에 기재된 바와 같이, 얇은 보조 층을 피복물에 부가함으로써 제공될 수 있다.
- <8> 저-방사율 및/또는 일광 조절 피복물의 열처리능을 제공하는 또 다른 제안에서는 반사방지층이 다소 자체적으로 상기한 기능을 제공하도록 반사방지층의 재료를 주의해서 선택하는 것이 교시되어 있다. 구체적으로 반사방지층으로서 또는 적어도 이의 주요 부분으로서 배리어(barrier) 기능을 갖는 규소 및/또는 알루미늄의 (옥시)질화물 또는 특정 규소 화합물을 사용하는 것이 제안되어 있으며(예를 들면, 유럽 특허공보 제0 718 250 B1호 참조), 상기 및 하기에서 (옥시)질화물은 옥시질화물 및 본질적으로 산소를 함유하지 않는 질화물 둘 다를 포함한다.
- <9> 추가로, 열처리 가능한 피복물의 반사방지층을 위해 Zn-Sn 산화물(예를 들면, 주석산 아연)을 사용하는 것이 제안되었다(예를 들면, 유럽 특허공보 제1 140 721 B1호, 국제 공개공보 제WO 00/76930 A1호, 유럽 특허공보 제0 275 474 B1호 참조).
- <10> 본 발명의 발명자들은 이전에 기재된 피복 판유리 중 몇 가지는 열처리 전후에 피복 판유리의 저장, 운반 및 사용 동안 통상의 환경적인 영향을 시뮬레이션하는 시험 및 통상의 취급 및 가공 단계 동안 피복 판유리에 대해 작용하는 기계적 및 화학적 조건을 견디지 못한다는 것을 밝혀냈다. 공지된 피복물 중의 몇 가지는 열처리 후에 높은 결함 수준을 나타내어 대부분의 자동차 또는 건축 용도에서 사용하기에 허용될 수 없었다.
- <11> 특히, Zn-Sn 산화물 반사방지층을 갖는 피복물은 650°C를 초과하는 온도에서 열처리 동안 상당히 높은 헤이즈 값을 나타내는 반면, Si (옥시)질화물 반사방지층을 갖는 피복물은 기계적 및 화학적 영향에 대해 보다 덜 바람직한 강건성(robustness)을 나타내는 것으로 밝혀졌다.
- <12> 본 발명은 우수한 저-방사율 및/또는 일광 조절 성능, 높은 광 투과율, 낮은 헤이즈 및 높은 기계적 및 화학적 강건성을 나타내는, 상기한 바와 같은 피복 판유리를 제공하는 것을 주 목적으로 한다.
- <13> 특정 양태에서, 본 발명의 저-방사율 및/또는 일광 조절 피복물은, 임의로 열처리 후, 낮은 시트 저항을 제공하는 동시에 높은 광 투과율(T_L) 및 낮은 헤이즈 값을 나타내야 한다.
- <14> 본 발명의 저-방사율 및/또는 일광 조절 피복물은 바람직하게는 적어도 몇몇 양태에서 열처리 가능해야 하고 열처리 후에 낮은 헤이즈 값을 나타내야 한다. 보다 구체적으로, 본 발명에 따르는 피복 판유리 중의 몇 가지는 이들의 광학 특성, 특히 광 투과율 및/또는 반사색을 상당히 개선시키지 않으면서 열처리할 수 있어야 한다.
- <15> 피복 판유리는 추가로 열처리 전 및 후 둘 다에서 피복 판유리의 저장, 운반 및 사용 동안의 통상의 환경적인 영향을 견뎌내고 통상의 취급 및 가공 단계 동안 상당한 손상없이 피복 판유리에 작용하는 기계적 및 화학적 조건을 견뎌내야 한다.
- <16> 추가로, 본 발명은 높은 광 투과율 및 낮은 방사율(낮은 시트 저항에 상응함) 및/또는 우수한 일광 조절 특성, 즉 낮은 일광 에너지 투과율과 조합된 높은 광 투과율을 갖는 열처리 가능한 피복 판유리를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <17> 보다 구체적으로, 본 발명은 반사방지층에 주로 질화규소를 사용하는 피복물에 비해 개선된 특성을 갖는 저-방사율 및/또는 일광 조절 피복물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <18> 상기한 하나 이상의 문제점의 해결책이 청구항 제1항의 주제이다. 바람직한 양태가 제품 청구항 제2항 내지 제19항에 기재되어 있다.
- <19> 상기한 제품 청구항에 따르는 피복 판유리로부터 제조된 열처리된 피복 판유리가 청구항 제22항에 기재되어 있다.

- <20> 상기한 제품 청구항에 따르는 하나 이상의 열처리된 피복 판유리를 포함하는 적층 판유리가 청구항 제23항에 기재되어 있다.
- <21> 본 발명에 따르는 피복 판유리의 바람직한 용도가 청구항 제22항 및 제23항의 주제이다.
- <22> 제품 청구항에 명시된 바와 같은 열처리된 피복 판유리의 제조방법이 청구항 제26항에 기재되어 있다.
- <23> 놀랍게도, 보다 우수한 기계적 및 화학적 내구성을 갖고, 몇몇 양태에서는 열처리 가능한, 저-방사율 및/또는 일광 조절 피복물은, 피복물의 반사방지층의 적어도 하나가 Si 및/또는 Al의 옥시(질화물)과 ZnO와의 혼합물을 함유하는 하나 이상의 화합물 층을 포함하는 경우에 제공될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 이러한 혼합물은 미시적 수준에서 상이한 형태를 취할 수 있는 것으로 인지될 것이다. 본 발명의 문맥에서, 층은 Si 및/또는 Al, Zn, O 및 N의 원자가 이들이 미시적 수준에서 서로 어떻게 결합하는지와는 무관하게 층에서 검출될 수 있다면 광범위한 의미에서 화합물 층이다. 그러나, 대부분의 실질적인 양태에서, 본 발명의 화합물 층은 실제로 한편으로는 실제 화합물 Si 및/또는 Al의 (옥시)질화물과 다른 한편으로는 ZnO와의 혼합물을 미시적으로 포함하는 것으로 추정된다.
- <24> 본 발명의 제1 양태에 따르면, 화합물 층은 본질적으로 균일한 층이다. 이러한 본질적으로 균일한 층은, 예를 들면, 질소 함유 스퍼터링 대기에서 Si 및/또는 Al과 ZnO와의 혼합물을 포함하는 혼합된 표적으로부터의 화합물 층을 스퍼터 증착시킴으로써 달성될 수 있다. 경계 또는 표면 영역을 제외한 층의 코어가 본질적으로 균일하다면, 층은 "본질적으로 균일한" 것으로 간주된다. 이러한 균일한 층에서조차, 증착 조건 및/또는 후속되는 층 또는 바로 앞의 층에 사용되는 재료에 따라 표면 또는 경계에 접근함에 따라 이들의 조성은 다를 수 있음을 인지할 것이다.
- <25> 본 발명의 제2 양태에 따르면, 화합물 층은 Si 및/또는 Al의 (옥시)질화물 대 ZnO의 비(Si 및/또는 Al 원자 대 Zn 원자의 비로 표현함)가 이의 코어 부분에서도 두께 전반에 걸쳐 상당히(즉, 평균 조성에 대해 약 +/- 5% 이상까지) 변화도록 구배를 갖는 조성(graded composition)을 갖는다. 이러한 구배를 갖는 층은 한편으로는 Si 및/또는 Al(임의로 도핑됨) 그리고 다른 한편으로는 ZnO(임의로 도핑됨)로 구성된 표적 쌍을 질소 함유 스퍼터링 대기에서 동시-스퍼터링함으로써 그리고 피복시키고자 하는 판유리를 표적 쌍에 대해 소정의 속도로 이동시켜 이로 인해 상이한 표적들에 대한 다양한 거리에 기인하여 화합물 층이 이의 두께 전반에 걸쳐 점진적으로 개질되는 조성으로 증착되도록 함으로써 달성될 수 있다.
- <26> 마지막에 언급한 양태의 바람직한 변형에 따르면, Si 및/또는 Al의 (옥시)질화물 대 ZnO의 비(Si 및/또는 Al 원자 대 Zn 원자로 표현함)는 화합물 층의 두께 전반에 걸쳐 반복적으로 상당히 증가 및 감소한다. 이러한 층은 한편으로는 Si 및/또는 Al(임의로 도핑됨)의 표적 그리고 다른 한편으로는 ZnO(임의로 도핑됨)로 이루어지는 표적의 몇 가지 쌍을 질소 함유 스퍼터링 대기에서 동시-스퍼터링시킴으로써 그리고 피복시키고자 하는 판유리를 하나의 표적 쌍에서 다른 표적 쌍에 대해 이동시켜 피복물이 이의 성분들의 반복적인 증감비로 증착되도록 함으로써 제조할 수 있다. 또는, 판유리를 표적의 한 개의 쌍에 대해 앞뒤로 반복적으로 이동시켜 표적 쌍에 대해 기관을 수회 통과시키는 동안 화합물 층이 단계적으로 증착되도록 할 수 있다. 화합물 층을 가로지르는 반복된 조성 변화의 횟수가, 층의 조성이 본질적으로 균일한 상태에 효과적으로 접근하도록, 충분히 높은 것이 특히 바람직하다.
- <27> 화합물 층에서 Si 및/또는 Al 대 Zn의 평균 원자비가 약 20:1 내지 1:20, 바람직하게는 약 10:1 내지 1:10, 보다 더 바람직하게는 약 5:1 내지 1:5인 경우에 특히 우수한 결과가 달성된다.
- <28> 화합물 층이, 단층 또는 다층 은층(silver layer) 피복물로 이루어지는 하부 반사방지층 및/또는 다층(예를 들면, 2층) 은층 피복물로 이루어지는 은층들 사이의 스페이서 층에 사용되는 경우에는, 예를 들면, 생산성의 이유로 Si 및/또는 Al 대 Zn의 원자비가 약 1:1 이하인 Zn-풍부 화합물 층이 바람직할 수 있다. 원자비가 약 1:2 내지 1:5, 바람직하게는 약 1:4인 화합물 층은 열처리능 또는 피복물의 기타의 관련 특성들을 손상시키지 않으면서 특히 높은 생산성으로 스퍼터-증착될 수 있는 것으로 밝혀졌다.
- <29> 본 발명의 피복물의 상부(최외각) 반사방지층에 대해, 보다 우수한 열처리능이 달성되어야 한다면, Si 및/또는 Al 대 Zn의 원자비가 약 1:1.5 내지 3:1의 범위로 설정된 Si 및/또는 Al이 보다 풍부한 화합물 층을 사용해야 한다.
- <30> 본 발명의 화합물 층은 넓은 두께 범위에서 적용할 수 있고 유용할 수 있다. 간접 광학에 의해 주어지는 실제 관련 범위에서, 피복물의 하부 또는 상부 반사방지층에 사용되는 경우, 본 발명의 화합물 층의 바람직한 두께

범위는 바람직하게는 약 10 내지 60nm, 보다 바람직하게는 약 15 내지 50nm, 보다 더 바람직하게는 약 25 내지 40nm일 수 있다. 25 내지 40nm의 범위는, 화합물 층이 하부 또는 상부 반사방지층의 대부분을 구성하는 경우에 적용된다. 두 개의 IR 반사층 사이의 유전체 스페이서 층에 사용되는 경우, 본 발명의 화합물 층에 대한 바람직한 두께 범위는 10 내지 120nm, 보다 바람직하게는 15 내지 100nm, 보다 더 바람직하게는 25 내지 90nm이다. 상기 주어진 두께 범위의 하한치는 IR 반사층을 효과적으로 반사방지하는 데 필요한 총 두께가 달성될 수 있도록 반사방지층이 본 발명의 화합물 층 이외에 하나 이상의 추가의 유전체 층을 포함하는 피복물 적층체 구조에 적용된다.

<31> 도핑된 표적은 순수한 금속 산화물 또는 반도체 표적보다 종종 스퍼터링하기가 보다 용이하기 때문에, 화합물 층은 추가의 금속 또는 반도체 또는 이들의 산화물 또는 (옥시)질화물을 추가로 포함할 수 있다. 바람직한 ZnO 스퍼터 표적 도펀트는 $Al(Al_2O_3)$ 이며, 이는 특정의 시판중인 Al-도핑된 ZnO 스퍼터 표적에 약 2중량%(도핑된 산화물 표적에서의 Al_2O_3 의 함량) 이하의 양으로 함유되어 있으며, 보다 높은 양의 도펀트가 배제되는 것은 아니다. 바람직한 Si 표적 도펀트 또한 Al이며, 이는 시판중인 Si 스퍼터 표적에 통상적으로 약 10중량% 이하 또는 그 이상의 양으로 가해진다. 순수한 Al 표적이 본 발명의 화합물 층의 Al (옥시)질화물 성분을 스퍼터링하는 데 사용될 수 있지만, 약 수 중량% 이하의 양으로 Ti, Zn, Mg, Si, Cu 등과 같은 도펀트를 포함하는 공업용 Al 합금으로부터 제조된 스퍼터 표적과 같은 도핑된 Al 표적을 사용하는 것은 본 발명의 범위내에 포함된다. 표적 도펀트는 이러한 도핑된 표적으로부터 제조된 화합물 층에 매봉되기 때문에, 이들의 양 및 재료는 본 발명이 목적으로 하는 피복 판유리의 특성을 상당히 손상시키지 않도록 선택되어야 한다.

<32> 특히 높은 광학 성능 및 열 성능, 즉 높은 광 투과율과 조합된 높은 IR 반사율을 갖는 피복 판유리를 달성하기 위해, IR 반사층 아래의 하부 반사방지층의 상부 부분으로서 성장 촉진층을 제공하는 것이 바람직하다. 은계 IR 반사층을 증착시키기 전에, 재료가 본 발명에 따르는 화합물 층일 수 있는 하부 반사방지층의 기재층의 재료와는 상이한 성장 촉진층을 제공하는 것은, 일반적으로 IR 반사층을 위한 성장 기재의 비전도율(specific conductivity)을 증가(즉, 소정의 층 두께에서의 이의 시트 저항을 감소)시키려는 개선을 목적으로 한 것이다. 성장 촉진층은 통상적으로 IR 반사층의 증착 및 IR 반사층과의 직접 접촉 직전에 증착된다.

<33> 그러나, 피복물 특성이 더욱 개선될 수 있다면, 당업계에 공지된 바와 같은 매우 얇은 보조층(예를 들면, 프라이머 층, 접착 촉진층, 산소 스캐빈저 층)을 은계 IR 반사층 바로 아래에, 특히 성장 촉진층과 후속하는 은계 IR 반사층 사이에 배치하는 것도 본 발명의 범위내에 포함된다. 낮은 nm 범위의 두께를 갖는 이러한 보조층을 위해, 금속, 금속 합금 또는 이들의 아산화물, 예를 들면, Ti 또는 TiO_x , NiCr 또는 $NiCrO_x$ 가 이미 제안되어 있으며, 기타의 재료가 배제되는 것은 아니다.

<34> 성장 촉진층은 바람직하게는 ZnO, 금속-도핑된 ZnO, 예를 들면, Al-도핑된 ZnO 또는 Sn-도핑된 ZnO, 금속-도핑된 인듐 산화물, 예를 들면, Sn-도핑된 인듐 산화물(ITO), Al의 (옥시)질화물과 ZnO와의 혼합물, Zn-Si 산화물 중의 하나 이상을 포함한다. ZnO 및 금속-도핑된 ZnO, 예를 들면, Al-도핑된 ZnO 또는 Sn-도핑된 ZnO 또는 이들의 혼합물이 실제로 가장 바람직한 재료이다. 성장 촉진층은 바람직하게는 두께가 약 2 내지 20nm, 보다 바람직하게는 약 4 내지 18nm이다.

<35> 증착 공정 동안 그리고 이후의 열처리 동안 IR 반사층을 보호하기 위해서는, 특히 Ti, TiO_x , 금속-도핑된 ZnO, 예를 들면, Al-도핑된 ZnO, Sn-도핑된 인듐 산화물(ITO), Zn-Si 산화물 중의 하나 이상을 포함할 수 있는 추가의 배리어층을 IR 반사층 위에 제공하는 것이 바람직하며, 이때 널리 공지된 기타의 재료, 예를 들면, 특정 금속 또는 금속 합금, 금속 (아)산화물 또는 금속 (옥시)질화물이 배제되는 것은 아니다. TiO_x 배리어층은 바람직하게는 적어도 약간 근사화학양론적(substoichiometric) 산화물로서 증착된다($x < 2$). 본질적으로 화학양론적($x = 2$)이거나 심지어 약간 초화학양론적(superstoichiometric) 조성물($x > 2$)이 또한 특정의 경우에 충분한 배리어 특성을 제공할 수 있다. 배리어층은, 예를 들면, 금속-도핑된 TiO_x 표적(유럽 공개특허공보 제1 284 302 A1호) 또는 Al-도핑된 ZnO 표적으로부터 증착되는 경우에는 소량의 금속 도펀트를 함유할 수 있다.

<36> 배리어층은 두께가 약 0.5 내지 15nm, 바람직하게는 약 1 내지 10nm여야 한다. 보다 흡수성(금속성)인 성질이 있다면 두께는 통상적으로 하한치에 가까울 것이며, 보다 투명(산화성)할수록 두꺼워질 수 있다. 적어도 증착 직후에 적어도 약간 근사화학양론적인 산화성 배리어층은 완전 산화된 배리어층보다 열처리 동안 그리고 후속하는 층의 증착 동안 IR 반사층에 대해 보다 양호한 보호를 제공할 수 있다. 배리어층의 두께와 배리어 층이 열처리 동안 산소를 흡수(제거)할 수 있는 가능성은 통상적으로 - 적어도 높은 광 투과율을 목적으로 한다면 - 열처리 후 이들이 본질적으로 완전히 산화되고 낮은 흡광도를 나타내도록 조합하여 선택한다. 본 발명의 피복물

에 특히 바람직한 배리어층은 TiO_x 및 Al-도핑된 ZnO 둘 다를, 두 개의 별개의 또는 중첩된(구배를 갖는) 부분 층들로서 또는 혼합층으로서 포함한다. 이러한 층은 바람직하게는 TiO_x 표적 및 Al-도핑된 ZnO 표적을 동시-스퍼터링함으로써 제조할 수 있다.

- <37> 반사방지층이 각각 Si 및/또는 Al의 (옥시)질화물과 ZnO와의 혼합물을 함유하는 화합물 층을 포함하는 경우 단순한 피복물 구조가 달성될 수 있다. 따라서, 이러한 본 발명의 피복물의 기본적인 층 순서는 다음과 같다:
- <38> 관유리 / 임의의 유전체 층, 예를 들면, 고굴절률 층 / 화합물 층 / 임의의 성장 촉진층 / 임의의 얇은 프라이머 층 / Ag / 임의의 배리어층 / 화합물 층 / 임의의 보호층.
- <39> 그러나, 공지된 저-방사율 및/또는 일광 조절 피복물을 능가하는 기계적 및/또는 화학적 내구성 및/또는 열처리능의 적당한 개선은, 유전체 층들 중의 적어도 하나, 특히 Si 및/또는 Al (옥시)질화물 층들 중의 하나 또는 Zn-Sn 산화물 층들 중의 하나를 본 발명에 따르는 화합물 층으로 대체함으로써 바로 달성될 수 있다. 본 발명의 화합물 층과 Si/Al (옥시)질화물 또는 Zn-Sn 산화물 유형의 종래의 층을 둘 다 포함하는 보다 일반적인 본 발명의 층 순서의 몇 가지 비제한적인 예는 다음과 같다:
- <40> 관유리 / 임의의 유전체 층, 예를 들면, 고굴절률 층 / 화합물 층 / 임의의 성장 촉진층 / 임의의 얇은 프라이머층 / Ag / 임의의 배리어층 / 유전체 층, 예를 들면, Si 및/또는 Al (옥시)질화물 및/또는 Zn-Sn 산화물 층을 포함하는 유전체 층 / 임의의 보호층; 또는
- <41> 관유리 / 임의의 유전체 층, 예를 들면, 고굴절률 층 / 유전체 층, 예를 들면, Si 및/또는 Al (옥시)질화물 및/또는 Zn-Sn 산화물 층을 포함하는 층 / 성장 촉진층 / 임의의 얇은 프라이머층 / Ag / 배리어층 / 화합물 층 / 임의의 보호층.
- <42> 따라서, 본 발명의 화합물 층에 추가로 또는 이의 대안으로, 반사방지층들 중의 적어도 하나는 - 구체적으로 피복 관유리가 열처리 가능해야 한다면 - 하나 이상의 Zn-Si 산화물, Zn-Sn 산화물(예를 들면, 주석산 아연), Si (옥시)질화물, Al (옥시)질화물, In-Sn 산화물(ITO), Bi 산화물, Sn-Si 산화물, Bi-Sn 산화물 등을 포함할 수 있는 하나 이상의 유전체 층을 포함할 수 있다. 굴절률(550nm에서)이 약 2.3 이상인 고굴절률 재료, 예를 들면, Ti 산화물(TiO_2) 또는 Bi 산화물은 - 당업계에 널리 공지된 바와 같이 - 특히 피복 관유리의 보다 중성적인 외관을 달성하기 위해 하부 반사방지층의 부분층으로서 선택될 수 있다. 반사방지 목적으로 공지된 또 다른 유전체 재료가 본 발명의 피복물의 부분층을 위해 임의로 선택될 수 있으며, 피복 관유리가 열처리할 필요가 없다면 재료의 선택은 상당히 더 높다.
- <43> 고굴절률 층에 대한 대안으로서, 유리 기판과 접촉하는 하부 반사방지층의 임의의 최저 유전체 층이 바람직하게는, 단독으로 또는 하나 이상의 후속하는 유전체 층, 특히 화합물 층 및/또는 성장 촉진층과 조합하여, Al (옥시)질화물 층으로서 제공될 수 있다.
- <44> 본 발명의 화합물 층이 유리하게는 각종 IR 반사층과 함께 사용될 수 있지만, 본 발명은 특히 IR 반사층이 은 또는 은계 합금을 포함하는 피복 관유리에 관한 것이다.
- <45> 본 발명이 - IR 반사층(들)이 광 투과성인 한 - 피복물의 IR 반사층(들)의 두께에 대해 제한되는 것은 아니지만, 은 또는 은계 합금의 IR 반사층의 두께가 약 6 내지 20nm, 바람직하게는 약 6 내지 15nm인 것이 대부분의 경우에 바람직하다.
- <46> 본 발명은, 하부 및 상부 반사방지층 뿐만 아니라 후속하는 두 개의 IR 반사층을 분리하는 스페이서 층과 함께 패브리-페로(Fabry-Perot) 유형의 간섭 필터로서 기능하는 두 개 이상의 IR 반사층을 포함하는 저-방사율 및/또는 일광 조절 피복물에 특히 유용한 것으로 관명되었다. 이러한 피복물은 광 투과율과 일광 에너지 투과율("선택도") 사이의 특히 높은 비를 목적으로 하고/하거나 좁은 반사 및/또는 투과 색 규격을 충족시킬 필요가 있는 건축 및 자동차 분야 둘 다에서 널리 공지되어 있다.
- <47> 따라서, 본 발명은, 한 가지 양태에서, "상부 성장 촉진층을 임의로 포함하는 하부 반사방지층 / IR 반사층 / 임의의 배리어층 / 상부 반사방지층"의 층 순서를 적어도 2개 포함하는 피복물로서, 이때, 상기 층들 순서들 중의 두 개의 IR 반사층 사이에 스페이서 층을 제공하기 위해, 층들의 한 순서의 상기 상부 반사방지층이 층들의 후속 순서의 상기 하부 반사방지층과 조합되어 있고, 또한 방지방지층들 중의 적어도 하나가 본 발명의 화합물 층을 포함하는 피복물에 관한 것이다.
- <48> 또한, 피복물 구조를 간소화하는 양태는, 반사방지층들 및 스페이서 층(들)의 각각이 Si 및/또는 Al의 (옥시)질

화물과 ZnO와의 혼합물을 함유하는 화합물 층을 포함하는 것을 특징으로 한다. 이러한 피복물의 기본적인 비제한적 층 순서는 다음과 같다:

- <49> 판유리 / 임의의 유전체 층, 예를 들면, 고굴절률 층 / 화합물 층 / 임의의 성장 촉진층 / 임의의 얇은 프라이머 층 / Ag / 임의의 배리어층 / 화합물 층 / 임의의 성장 촉진층 / 임의의 얇은 프라이머 층 / Ag / 임의의 배리어층 / 화합물 층 / 임의의 보호층.
- <50> 보다 일반적으로, 유용한 저-방사율 및/또는 일광 조절 피복물을 달성하기 위해, 상기 층 순서에서 화합물 층의 적어도 하나(그러나 전부는 아님)가 다른 유전체 층, 예를 들면, 구체적으로 Si 및/또는 Al (옥시)질화물 또는 Zn-Sn 산화물 층으로 대체되거나 하나 이상의 화합물 층이 이들로 보충될 수 있다.
- <51> 게다가, 유리 기판과 접촉하는 하부 반사방지층의 임의의 최후 유전체 층이 바람직하게는 Al (옥시)질화물 층으로서 제공될 수 있다.
- <52> 추가의 보조층을 피복물에 부가하여 이의 거동을 최적화시킬 수 있다. 예를 들면, 피복 판유리의 기계적 내성 및 내약품성은, 금속 (합금) 산화물 또는 (옥시)질화물의 보호층이 최외각 반사방지층 위에 추가로 제공되거나 분할층(splitting layer)으로서 이러한 층에 매봉되는 경우에 더욱 개선될 수 있다. Ti, Si, Al 및/또는 Zn-Si의 산화물 또는 (옥시)질화물을 포함하는 보호층이 특히 바람직하다. 이러한 종류의 보호층은 약 0.5 내지 10nm, 바람직하게는 약 1 내지 6nm의 두께로 도포될 수 있으며, 보다 두꺼운 층이 배제되는 것은 아니다. 이러한 보호층은 본 발명의 피복 판유리를 포함하는 적층된 판유리의 중간층(interlayer)에 대한 피복물의 접착성을 조절(개선)시키거나 중간층에 적합한 보다 양호한 굴절률을 제공할 목적으로 대안적으로 또는 추가로 제공될 수 있다.
- <53> 본 발명은 주로 광 투과율이 높고 IR 반사율이 높은 피복물에 관한 것이다. 이러한 피복물을 위해, 모든 부분층은 바람직하게는, 적어도 열처리 후에 낮은 수준의 광 및 IR 흡수율을 갖도록 선택되고 증착되어야 한다. 그러나, 피복물의 일광 조절 특성이 향상되어야 하고 일광 에너지 및 광 투과율의 수준이 감소되어야 한다면, 본 발명의 피복물은 당업계에 널리 공지된 바와 같이 하나 이상의 흡수층을 부가하거나 부분층을 흡수층으로서 설계함으로써 광 및/또는 일광 에너지 흡수성인 부분층을 포함할 수 있다.
- <54> 또한, 본 발명은 본 발명에 따르는 피복 판유리를 580 내지 690°C의 온도에서 약 1 내지 10분 동안 열처리한 다음 굴곡 및/또는 강화시키는, 열처리된 피복 판유리의 제조방법에 관한 것이다.
- <55> 또한, 본 발명은 헤이즈 값이 약 0.5% 미만, 바람직하게는 최대 약 0.3%인 본 발명에 따르는 저-방사율 및/또는 일광 조절 피복물을 갖는 열처리된 피복 판유리를 포함한다. 선행 기술의 특정 열처리 가능한 피복물에 비해 본 발명의 화합물 층의 사용에 의한 특별한 이점은, 적어도 본 발명의 특정 양태에서, 온도 범위가 580 내지 690°C인 보다 가혹한 상부 부분에서 열처리 후에도 0.5%보다 상당히 낮은 헤이즈 값이 달성된다는 것이다.
- <56> 본 발명에 따르는 열처리된 피복 판유리는 자동차 글레이징(예를 들면, 앞유리, 사이드 라이트, 미등, 루프 라이트) 또는 건물 글레이징(예를 들면, 창문 글레이징, 정면 글레이징, 내부 글레이징)에 바람직하게 사용된다. 피복물은 통상적으로 일체식 글레이징(monolithic glazing)에 사용하기에 충분히 안정하지 않기 때문에, 본 발명의 피복 판유리는 통상적으로 적층 판유리 또는 다층 글레이징과 같은 글레이징에 조립될 것이며, 이때 피복물은 접착제 플라스틱 중간층 또는 가스-충전된 밀봉 인터스페이스와 대향한다.
- <57> 하나 이상의 열처리된(예를 들면, 굴곡된) 본 발명의 피복 판유리, 하나 이상의 접착제 플라스틱 중간층, 임의로 하나 이상의 추가의 유리 또는 플라스틱 판을 포함하고 판유리의 피복물이 중간층과 대향하고 있는 적층 판유리가 차량 앞유리 또는 기타의 자동차 글레이징에 특히 유용하다. 적합한 층 순서를 선택하고, 적층 판유리가 70% 이상, 바람직하게는 75% 이상의 광 투과율 값(T_L)을 달성하여 이를 일광 조절 자동차 앞유리로서 사용할 수 있도록 각각의 층의 두께를 조정하여 본 발명의 피복물을 설계하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명은 광 투과율이 낮은 피복 판유리 및 이로부터 제조된 제품에도 적용 가능하다는 것은 두말할 필요가 없다.
- <58> 이하, 비제한적인 도면 및 실시예를 사용하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 도면이 나타내는 바는 다음과 같다:
- <59> 도 1은 한 개의 IR 반사층을 갖는 본 발명의 제1 양태의 개략적 단면도이다.
- <60> 도 2는 두 개의 IR 반사층을 갖는 본 발명의 제2 양태의 개략적 단면도이다.
- <61> 도 3은 XPS 분석에 따른 예시적인 본 발명의 피복물의 층 순서를 반영하는 그래프이다.

- <62> 도 4는 XPS 분석에 따른 또 다른 예시적인 본 발명의 피복물의 층 순서를 반영하는 그래프이다.
- <63> 도 5 내지 도 7은 Si (옥시)질화물-ZnO 화합물 층을 포함하는 본 발명에 따르는 피복물 및 유사한 Si 질화물계 피복물 사이의 특성들의 비교를 나타내는 그래프이다.
- <64> 도 1은 판유리(1) 위에 증착되어 있는 단지 하나의 IR 반사층을 갖는 본 발명의 저-방사율 및/또는 일광 조절 피복물의 기본적인 층 순서를 나타낸다. 판유리(1)는 통상적으로 소다 석회 실리카 유리로 이루어지지만, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다. 이것은 투명하거나 몸체가 착색되어 있을 수 있다. 특정 양태에서, 판유리(1)는 일체식 판유리로서 사용될 수 있다. 그러나, 판유리(1)는 바람직하게는, 피복물을 증착하기 전 또는 증착한 후에 적층 판유리의 다른 성분에 적층될 수 있다. 이것은 또한 다중 글레이징 유니트로 되도록 추가의 판 등과 조립될 수 있다. 이의 두께는 특히 제한되지 않으며; 전형적으로 1 내지 20mm이다.
- <65> 도 1의 피복물은 판유리(1)의 표면으로부터 다음의 층들을 순서대로 포함한다:
- <66> - 기재층(5) 및 임의의 성장 촉진층(6)으로 이루어진 하부 반사방지층(2),
- <67> - IR 반사층(3),
- <68> - 임의의 배리어층(7),
- <69> - 상부 반사방지층(4) 및
- <70> - 임의의 최외각 보호층(9).
- <71> 반사방지층(2,4) 중의 적어도 하나는 본 발명에 따르는 화합물 층을 포함한다.
- <72> 본 발명의 간단한 양태에서, 반사방지층(2,4) 중의 하나 또는 둘 다는 추가의 부분층 없이 본 발명의 화합물 층만으로 이루어질 수 있다. 그러나, 본 발명의 화합물 층을 단지 반사방지층(2,4)의 부분층으로서 사용하는 것 및 이에 추가의 부분층을 보충하는 것은 선택사항이다. 도 1에 도시된 바와 같이, 하부 반사방지층(2)이 적어도 기재층(5) 및 기재층(5)과는 상이한 재료로 이루어진 성장 촉진층(6)을 포함하는 것이 본 발명의 바람직한 양태이다. 이 경우, 비교적 두꺼운 기재층(5)은 다른 기능들 중에서도, 가능하게는 열처리 동안 피복물을 통한 판유리(1)의 원자의 확산에 대한 배리어 기능과 함께, 하부 반사방지층(2)의 주요 부분의 역할을 한다. 통상적으로 보다 얇은 성장 촉진층(6)은 주로 이후에 증착되는 IR 반사층(3)을 위한 성장 촉진 기재로서 작용한다. 추가의 매우 얇은 보조층(도시되지 않음)이, 특정 양태에서, 예를 들면, 성장 촉진층(6)과 IR 반사층(3) 사이의 접착성을 개선시키거나, 산소 스캐빈저 또는 흡수제로서 작용하거나, 열처리능을 더욱 개선시키기 위해, 성장 촉진층(6)과 IR 반사층(3) 사이에 제공될 수 있다.
- <73> 본 발명에 따르는 화합물 층은 하부 반사방지층(2)의 기재층(5)에 바람직하게 사용될 수 있다. 적어도 Si (옥시)질화물-ZnO 버전에서, 이것은 성장 촉진층(6)으로서 사용하기에 특히 적합하지 않은 것으로 밝혀졌다. Si (옥시)질화물과 ZnO와의 혼합물로 이루어진 화합물 층을 하부 반사방지층(2)에 사용하는 경우, 이것은 바람직하게는 기재층(5)으로서 사용해야 하며, 후속하는 은계 IR 반사층(3)의 시트 저항을 감소시키기 위해 ZnO 등의 성장 촉진층(6)에 의해 보충되어야 한다. 앞서 이미 언급한 바와 같이, 본 발명의 화합물 층은 공지된 저-방사율 및/또는 일광 조절 피복물에서 Al 및/또는 Si (옥시)질화물, Zn 산화물 또는 Zn-Sn 산화물 유형의 층을 대체할 수 있으며, 이때 이들 층의 매우 유사한 굴절률로 인해 단지 약간의 두께 조정이 필요하다. 기재층(5)으로서 제공되는 경우, ZnO 또는 금속-도핑된 ZnO, 예를 들면, Al-도핑되거나 Sn-도핑된 ZnO로 이루어진 성장 촉진층(6)이 본 발명의 화합물 층과 조합하여 바람직하게 사용된다.
- <74> 앞서 설명한 바와 같이, 화합물 층은 이의 성분으로서 한편으로는 Si 및/또는 Al의 (옥시)질화물을, 다른 한편으로는 ZnO를 다양한 비(Si 및/또는 Al 원자 대 Zn 원자의 비로 표현함)로 함유할 수 있으며, 이때 약 20:1 내지 1:20의 원자비가 바람직하고, 약 10:1 내지 1:10의 원자비가 보다 바람직하며, 5:1 내지 1:5의 원자비가 가장 바람직하다.
- <75> (Al-도핑된) Si (옥시)질화물과 (Al-도핑된) ZnO와의 혼합물이 높은 광 투과율과 낮은 일광 에너지 투과율을 갖는 고품질의 열처리 가능한 피복물을 제공하기 위해 화합물 층에 가장 적합한 재료인 것으로 판명되었다. 약 20:1 내지 1:20의 Si 및/또는 Al 대 Zn의 원자비의 경우, 이러한 화합물 층의 굴절률(550nm에서)은 약 2 내지 2.2이며, 이로 인해 이들 화합물 층은 저-방사율 및/또는 일광 조절 피복물에서 유전체 층으로서, 예를 들면, ZnO, SnO₂, Zn-Sn 산화물(주석산 아연) 또는 Si (옥시)질화물과 같은 중간 굴절률 재료를 대체하는 데 특히 적합할 수 있게 된다.

- <76> 화합물 층은 상이한 공정 및 장치를 사용하여 증착시킬 수 있으며, 종래의 대형 스퍼터링 장치 및 공정으로 스퍼터링하는 것이 가장 바람직하다. 화합물 층의 성분(또는 반응성 스퍼터링의 경우 이의 기본적인 구성 성분)은 평면형 또는 원통형(회전) 표적으로서 바람직하게 제공될 수 있다. 표적은 - 이의 성질에 따라 - DC, 펄스 DC, HF(RF) 또는 중파(MF; Medium Frequency) 또는 기타의 적합한 조건하에서 스퍼터링될 수 있다. 피복시키고자 하는 관유리는 본질적으로 수평으로 배치된 표적의 위 또는 아래로 또는 본질적으로 수직으로 배치된 표적을 따라 이동할 수 있다.
- <77> 한편으로는 Si 및/또는 Al(임의로 도핑됨) 그리고 다른 한편으로는 금속-도핑된 ZnO(예를 들면, Al-도핑된 ZnO = ZnO:Al)의 표적 쌍(또는 둘 이상의 표적 그룹)을 사용하고, 필수 불활성 성분(Ar) 이외에 반응성 스퍼터 가스로서 단지 또는 주로 질소를 함유하는 스퍼터 대기에서 이들 표적 쌍 또는 그룹을 스퍼터링하는 것이 특히 바람직하다. 중파, DC, 펄스 DC 또는 기타의 적합한 스퍼터 기술이 적용될 수 있다. 산소는 단지, 피할 수 없는 잔류성 가스 또는 흡착된 가스의 일부로서 바람직하게 존재한다. 이에 의해, 용이하게 산화 가능한 원소인 Al 및/또는 Si의 과도한 산화 없이 화합물 층의 (옥시)질화물 성분을 증착시킬 수 있다. 동시에, 이것은 금속-도핑된 ZnO는 산소가 전혀 없거나 단지 매우 소량의 산소가 부가된 스퍼터 대기에서 세라믹 금속-도핑된 ZnO 표적으로부터 스퍼터링될 수 있다는 사실을 이용한다. 또는, Si 및/또는 Al 및 ZnO를 함유하는 혼합된 표적을 반응성 스퍼터 가스로서 질소를 함유하는 스퍼터 대기에서 스퍼터링할 수 있다.
- <78> 일반적으로, 화합물 층이 스펙트럼의 가시광선 부분에서 본질적으로 비-흡수성으로 되도록 하기 위해, 낮은 값의 허수 부분의 굴절률을 갖는 화합물 층이 증착되도록 증착 공정을 조절하는 것이 가장 바람직하다.
- <79> 본 발명의 화합물 층 이외에 또는 이의 대안으로, 반사방지층(2)은 앞서 설명한 바와 같은 하나 이상의(추가적 부분적인) 유전체 층(도시되지 않음)을 포함할 수 있다.
- <80> 대개의 경우, 특히 피복 관유리가 열처리 가능할 필요가 있다면 IR 반사층(3) 위에 보조 배리어층(7)을 제공하는 것이 바람직하거나 필요할 것이다. 이러한 배리어층(7)은 당업계에 널리 공지된 바와 같이 확산 배리어 기능 및/또는 산소-스캐빈저 기능을 제공함으로써 피복물의 제조 동안 그리고 이후의 열처리 동안 IR 반사층(3)을 보호하는 역할을 한다. 배리어층(7)은 단층 또는 수개의 부분층을 포함할 수 있다. 층 배리어층 두께는 통상적으로, 앞서 설명한 바와 같이 약 0.5 내지 15nm 범위이다. 높은 광 투과율을 목적으로 하는 경우에는 적어도 열처리 후에 가시광선 스펙트럼 범위에서 기껏해야 약간 흡수하는 재료를 사용하거나 단지 매우 얇은 광 흡수성 배리어층(7)을 사용하는 것이 바람직하다.
- <81> 배리어층(7)에 적합한 재료는 (당업계의 숙련자들에게 널리 공지된 바와 같이) 금속 및 금속 합금, 이들의 근사 화학양론적 산화물 또는 일부 경우에는 심지어(기껏해야 약간 근사화학양론적인) 이들의 산화물, 이들의 옥시질화물 및 이들의 질화물이다. 본 발명의 맥락에서, 배리어층(7)을 위한 재료는 Ti, TiO_x, 금속-도핑된 ZnO, 예를 들면, 가장 바람직한 재료로서, Al-도핑된 ZnO, 및 Sn-도핑된 인듐 산화물(ITO), Zn-Si 산화물 중의 하나 이상으로부터 바람직하게 선택된다. 본 발명의 피복물에 특히 바람직한 배리어층(7)은 TiO_x 및 Al-도핑된 ZnO 둘 다를 두 개의 별개의 부분층 또는 중첩(구배를 갖는) 층으로서 또는 혼합층으로서 포함한다. 이러한 혼합되거나 구배를 갖는 배리어층(7)은 바람직하게는 TiO_x 표적(임의로 근사화학양론적이고/이거나 도핑됨)과 Al-도핑된 ZnO 표적을 동시-스퍼터링하여 제조할 수 있다.
- <82> 상부 반사방지층(4)은 - 하부 반사방지층(2)과 같이 - 단층이거나 수 개의 부분층을 포함할 수 있다. 가장 간단한 구조에서, 이것은 본 발명에 따르는 화합물 층으로만 이루어질 수 있으며, 화합물 층 및 이의 제조에 대해 앞서 기재한 모든 것이 상부 반사방지층(4)에 적용된다. 상부 반사방지층(4)은 - 하부 반사방지층(2)과 같이 - 하나 이상의 (추가적 부분적인) 유전체 층, 예를 들면, 하부 반사방지층(2)에 대해 바람직한 것으로 앞서 언급한 것을 추가로 또는 대안적으로 포함할 수 있다.
- <83> 임의의 최외각 보호층(9)은 기계적 및 화학적 영향으로부터 피복물의 강건성을 증가시키는 역할을 하며, 이의 두께가 약 1 내지 10nm, 바람직하게는 약 2 내지 6nm인 경우에는 일반적으로 피복물의 광학 특성에 단지 무시해도 좋을 정도의 영향을 미친다. 보호층(9)은 경도 또는 내약품성이 널리 공지되어 있는 재료로 이루어질 수 있다. 몇 가지 금속 (합금) 산화물 또는 (옥시)산화물이 이러한 보호층(9)에 적용될 수 있지만, Ti, Si, Al 및/또는 Zn-Si의 산화물 또는 (옥시)질화물이 바람직하다. 앞서 이미 언급한 바와 같이, 이러한 보호층(9)은 대안적으로 또는 추가로, 본 발명의 피복 관유리를 포함하는 적층 관유리의 중간층에 대한 피복물의 접착성을 조절(개선)하거나 중간층에 적합한 보다 양호한 굴절률을 제공할 목적으로 제공될 수 있다. 여기서, 또 다른 목적에 대해서는, 훨씬 더 두꺼운 최외각 보호층(9)을 사용하는 것이 적합할 수 있다. 대안으로서, 보호층은 외부

반사방지층(도시되지 않음)에 매봉된 분할층으로서 배치할 수 있다.

- <84> 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니지만, 특징의 유리한 층 순서가 일체식 IR 반사층(3)을 갖는 피복물에 대해 이하에 제시되어 있다:
- <85> 판유리 / 기재층(5)으로서의 $\text{SiN}_x\text{-ZnO(Al-도핑됨)}$ 의 화합물 층 / 성장 촉진층(6)으로서의 (금속-도핑된) ZnO / IR 반사층(3)으로서의 Ag / 예를 들면, TiO_x 및/또는 ZnO:Al 을 포함하는 배리어층(7) / 상부 반사방지층(4)으로서의 $\text{SiN}_x\text{-ZnO(Al-도핑됨)}$ 의 화합물 층 / 예를 들면, Si 및/또는 Al의 산화물 또는 (옥시)질화물, TiO_2 의 임의의 보호층(9).
- <86> 도 2의 저-방사율 및/또는 일광 조절 피복물은 판유리(1)의 표면으로부터 다음의 층들을 순서대로 포함한다:
- <87> - 제1 기재층(15)과 제1 (임의의) 성장 촉진층(16)으로 이루어진 제1 하부 반사방지층(12),
- <88> - 제1 IR 반사층(13),
- <89> - 제1 (임의의) 배리어층(17),
- <90> - 중심층(39) 및 제2 (임의의) 성장 촉진층(26)으로 이루어진 스페이서층(20),
- <91> - 제2 IR 반사층(23),
- <92> - 제2 (임의의) 배리어층(27) 및
- <93> - 제2 상부 반사방지층(24).
- <94> 도 2의 피복물은 동일한 일반 구조를 갖는 두 개의 층 순서를 포함하며, 이들 각각은 하부 반사방지층, IR 반사층(13,23) 및 상부 반사방지층을 포함한다. 첫번째 하부 층 순서의 제1 상부 반사방지층은 층의 두번째 순서의 제2 하부 반사방지층과 조합하여, 두 개의 IR 반사층(13,23)을 이격시키는 스페이서층(20)을 형성하여 패브리-페로 유형의 간섭 필터로서 기능한다. 도 2에 도시된 예시적인 양태에서, 기재층(15)과 성장 촉진층(16)을 포함하는 제1 하부 반사방지층(12), 및 제2 상부 반사방지층(24)은 도 1의 층(2, 5, 6 및 4)과 유사한 기능을 한다. 제2 성장 촉진층(26)은 제2 IR 반사층(23) 아래, 중심층(39) 위에 제공되며, 이는 첫번째 층 순서의 제1 상부 반사방지층과 층의 두번째 순서의 제2 하부 반사방지층의 제2 기재층의 효과적인 조합이다.
- <95> 최외각 보호층은 도 2에 도시되어 있지 않지만, 상기 일체식 IR 반사층 피복물에 대해 설명한 바와 같이 필요한 경우 피복물의 강건성 또는 기타의 특성을 증가시키기 위해 제공될 수 있다.
- <96> 도 1의 피복물 및 특히 본 발명의 화합물 층의 사용에 대해 설명된 바는 도 2의 피복물에도 일반적으로 적용된다.
- <97> 바람직한 층 순서는 다음과 같다:
- <98> 판유리 / 제1 기재층(15)으로서의 $\text{SiN}_x\text{-ZnO(Al-도핑됨)}$ 의 화합물 층 / 제1 성장 촉진층(16)으로서의 (금속-도핑된) ZnO / 제1 IR 반사층(13)으로서의 Ag / 예를 들면, TiO_x 및/또는 ZnO:Al 을 포함하는 제1 배리어층(17) / 중심층(39)으로서의 $\text{SiN}_x\text{-ZnO(Al-도핑됨)}$ 의 화합물 층 / 제2 성장 촉진층(26)으로서의 (금속-도핑된) ZnO / 제2 IR 반사층(23)으로서의 Ag / 예를 들면, TiO_x 및/또는 ZnO:Al 을 포함하는 제2 배리어층(27) / 상부 반사방지층(24)으로서의 $\text{SiN}_x\text{-ZnO(Al-도핑됨)}$ 의 화합물 층 / 예를 들면, Si 및/또는 Al의 산화물 또는 (옥시)질화물, TiO_2 의 임의의 보호층.
- <99> 각각의 층의 두께는 특정 용도에서 목적으로 하는 피복 판유리의 광학 특성 및 기타의 특성에 따라 설정할 필요가 있다는 것을 인지할 수 있을 것이며 본 발명의 명세서에서 상세하게 설명할 필요는 없을 것이다. 저-방사율 및/또는 일광 조절 피복물을 산출하고 시뮬레이션하기 위한 포물러 및 소프트웨어가 적당한 층 두께를 산출하기 위해 당업자들에게 이용 가능하다.
- <100> 이하에서는 몇 가지 실시예에 의해 본 발명을 설명한다. 모든 실시예에서, 피복시키고자 하는 기판으로서 2.1mm 두께의 투명 플로트 판유리($T_L \approx 90\%$)가 사용되었다.
- <101> 실시예 1

- <102> 하기 표 1에 나타난 바와 같은 몇 개의 층을 포함하는 피복물을 다음의 표적들 또는 표적 쌍들이 배치되어 있는 수 개의 별도의 스퍼터링 챔버를 갖는 스퍼터링 플랜트에서 관유리에 증착시켰다:
- <103> (1) 주 도펀트로서 Al 약 10중량%를 포함하는 금속-도핑된 Si 표적(제조원; W.C.Heraeus, 제품명; SISPA™ 10)(a) 및 Al₂O₃ 약 2중량%를 포함하는 세라믹 Al-도핑된 Zn 산화물 표적(제조원; W.C.Heraeus, 제품명; ZA0™)(b)을 포함하는 제1 표적 쌍;
- <104> (2) 아연 표적;
- <105> (3) 은 표적;
- <106> (4) 세라믹 TiO_x 표적(x < 2)(TiO_x 표적은 W.C.Heraeus로부터 CLATO™으로서 시판됨)(a) 및 Al₂O₃ 약 2중량%를 포함하는 세라믹 ZnO:Al 표적(제조원; W.C.Heraeus, 제품명; ZA0™)(b)을 포함하는 제2 표적 쌍.
- <107> 스퍼터링 플랜트는, 의도하는 두께의 층이 증착될 때까지 이의 챔버들 중의 하나의 챔버의 표적들 또는 표적 쌍들에 대해 조절된 속도로 1회 또는 수회의 통과 동안 관유리를 이동시킬 수 있다. 1회 이상의 통과가 필요한 경우, 1회 통과 후에 기관 수송 방향을 역전하며, 기관을 이후의 통과 동안 반대 방향으로 이동시킨다. 하나의 층의 증착이 완료된 후, 유리 판을 또 다른 스퍼터링 챔버로 수송하여 후속하는 층을 증착시킬 수 있다. 표적 쌍들은 시판중인 전력 공급원을 사용하여 약 150kHz에서 작동하는 이중 음극 펄스 DC 스퍼터링 장치의 일부이다.
- <108> 챔버는 증착 공정을 개시하기 전에 배기시키며, 이어서 적당한 스퍼터링 가스를 필요에 따라 표 2에 나타난 바와 같이 도입하였다.
- <109> 실시예 1의 피복물은 표 1에 나타난 바와 같은 층 순서(유리 표면에서 시작됨)를 갖는다:

표 1

<110>

층 조성	두께[nm]	도면 참조 번호
Al-도핑된 SiN _x -ZnO의 화합물 층, Si:Zn 비 ≈ 2:1	35	15
ZnO	6.5	16
Ag	8	13
혼합된 ZnO:Al/TiO _x	7.5	17
Al-도핑된 SiN _x -ZnO의 화합물 층, Si:Zn 비 ≈ 2:1	70	39
ZnO	6.5	26
Ag	8	23
혼합된 ZnO:Al/TiO _x	7.5	27
Al-도핑된 SiN _x -ZnO의 화합물 층, Si:Zn 비 ≈ 2:1	35	24

<111> 화합물 층에 대해 주어진 원자비는 크라토스(Kratos)에 의해 제조된 Amicus XPS 장치를 사용하여 XPS로 측정된 바와 같은 구배를 갖는 층의 평균 조성을 나타낸다. 분석방법은 반정량적 분석이며, 수득된 결과는 와그너 상대 감도 인자(Wagner relative sensitivity factor)를 사용하여 프로세싱하여 상기 표 1 및 하기 표 5에 나타난 원자비를 제공하였다.

<112> 각각의 층의 증착은 표 2에 요약된 바와 같은 조건하에서 수행하였다:

표 2

<113>

도면 참조 번호	표적 조성	전력 [kW]	전력 유형	Ar [sccm]	N ₂ [sccm]	O ₂ [sccm]	속도 [mm/분]	통과 횟수
15	Si:Al/ ZnO:Al	10/2	펄스 DC	200	150	-	821	2

16	Zn	14	DC	140	-	450	5900	1
13	Ag	1.5	DC	250	-	-	1875	1
17	TiO _x / ZnO:Al	3/3	펄스 DC	175	-	-	967	1
39	Si:Al/ ZnO:Al	10/2	펄스 DC	200	150	-	821	4
26	Zn	14	DC	140	-	450	5900	1
23	Ag	1.5	DC	250	-	-	1875	1
27	TiO _x / ZnO:Al	3/3	펄스 DC	175	-	-	967	1
24	Si:Al/ ZnO:Al	10/2	펄스 DC	200	150	-	821	2

<114> 실시예 2

<115> 실시예 1에서와 본질적으로 동일한 층 순서와 두께를 갖는 피복물을 증착시켰다. 그러나, 실시예 1과는 달리, 기판을 Al-도핑된 Si(Si:Al)/Al-도핑된 ZnO(ZnO:Al) 표적 쌍 아래에서 약 4배 더 빨리 통과시키고, 이에 따라 실시예 1에서와 본질적으로 동일한 두께를 갖는 3개의 화합물 층을 증착시키기 위해 8회-16회-8회 통과를 사용함으로써 화합물 층을 증착시켰다. 증착 조건은 표 3에 요약되어 있다:

표 3

<116>

도면 참조 번호	표적 조성	전력 [kW]	전력 유형	Ar [sccm]	N ₂ [sccm]	O ₂ [sccm]	속도 [mm/분]	통과 횟수
15	Si:Al/ ZnO:Al	10/2	펄스 DC	200	150	-	3284	8
16	Zn	14	DC	140	-	450	5900	1
13	Ag	1.5	DC	250	-	-	1875	1
17	TiO _x / ZnO:Al	3/3	펄스 DC	175	-	-	967	1
39	Si:Al/ ZnO:Al	10/2	펄스 DC	200	150	-	3284	16
26	Zn	14	DC	140	-	450	5900	1
23	Ag	1.5	DC	250	-	-	1875	1
27	TiO _x / ZnO:Al	3/3	펄스 DC	175	-	-	967	1
24	Si:Al/ ZnO:Al	10/2	펄스 DC	200	150	-	3284	8

<117> 실시예 1 및 2에 따르는 층 적층체를 갖는 피복 관유리를 XPS로 분석하였으며, 결과가 도 3(실시예 1에 상응하는 층 적층체) 및 도 4(실시예 2에 상응하는 층 적층체)에 나타나 있다. XPS 분석은 피복물의 층 순서의 반정량적인 분석을 제공한다.

<118> 도 3과 도 4를 비교한 결과, 두 경우 모두에서, 2개의 은 IR 반사층 아래, 위 및 사이에 배치된 화합물 층들은 불균일한 구배를 갖는 층들이며, Al-도핑된 Si 질화물 및 Al-도핑된 ZnO의 상대적인 비율은 각각의 화합물 층의 두께 전반에 걸쳐 상당히 다른 것으로 나타났다. 실시예 1에서, 변동 폭이 실시예 2에서보다 상당히 더 크고, 피크 및 밸리의 수는 실시예 2에서의 수의 단지 1/4인데, 이는 실시예 1에서의 2회-4회-2회 통과에 비해 실시예 2에서는 표적 쌍 아래에서 보다 높은 속도에서보다 높은 횟수로 통과(8회-16회-8회)시킴으로써 야기된다. 보다 높은 통과 횟수는 명백하게는, 본질적으로 균일한 상태에 가까운 화합물 층의 조성을 야기한다.

<119> 비교 실시예 3

<120> 비교용 피복물은, 모든 화합물 층(15, 39 및 24)을 스퍼터 가스로서 Ar 및 N₂를 함유하는 스퍼터링 대기에서

Al-도핑된 Si 표적을 반응성 스퍼터링하여 생성된 적당한 두께의 순수 (Al-도핑된) Si 질화물 층으로 대체한다는 차이만을 제외하고는 실시예 1 및 2와 유사한 층 순서를 갖도록 제조하였다.

<121> 실시예 1과 2 및 비교 실시예 3에 따르는 피복 판유리를 650℃ 및 680℃에서 열처리한 결과, 표 4에 나타낸 바와 같은 광 투과율 및 시트 저항 값을 나타내었다:

표 4

	열처리 (650℃) 전의 시트 저항 [Ω/□]	열처리 (650℃) 후의 시트 저항 [Ω/□]	열처리 (650℃) 전의 T _L [%]	열처리 (650℃) 후의 T _L [%]	열처리 (680℃) 전의 시트 저항 [Ω/□]	열처리 (680℃) 후의 시트 저항 [Ω/□]	열처리 (680℃) 전의 T _L [%]	열처리 (680℃) 후의 T _L [%]
실시예 1 2-4-2회 통과	3.22	2.42	79.7	82.4	3.22	2.37	79.7	82.6
실시예 2 8-16-8회 통과	3.25	2.04	79.3	83.1	3.25	1.86	79.3	83.0
비교 실시예 3 SiN _x	3.68	3.15	80.8	80.3	3.68	3.26	80.6	79.8

<123> 실시예 1의 피복물은 상기 두 온도에서 실제로 동일하게 거동하는 반면, 보다 균일한 화합물 층을 갖는 실시예 2의 피복물은 650℃에 비해 680℃에서 열처리하는 경우 개선된 특성(약간 더 양호한 광 투과율 및 상당히 감소된 시트 저항)을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 따라서, 보다 균일한 화합물 층은 온도 범위가 580 내지 690℃인 상부 부분에서 열처리해야 하는 열처리 가능한 피복물에 더 적합할 수 있다.

<124> 비교 실시예 3에 따르는 SiN_x계 피복물은 열처리 동안 시트 저항의 낮은 감소율을 나타내며, 이의 시트 저항은 열처리 전 및 후 둘 다에서 본 발명의 피복물의 시트 저항보다 상당히 더 높으며, 이것은 본질적으로 동일한 두께의 IR 반사층에서 보다 높은 방사율과 상관성이 있다. 680℃에서의 열처리에 의해 비교 실시예 3의 피복 판유리의 광 투과율이 감소되었다. 실시예 1 및 2의 열처리된 피복 판유리의 최종 광 투과율은 비교 실시예 3의 피복 판유리의 최종 광 투과율보다 상당히 더 높다. 따라서, 본 발명에 따르는 열처리된 피복 판유리는 SiN_x계 피복물보다 상당히 낮은 시트 저항(높은 IR 반사) 및 상당히 높은 최종 광 투과율을 달성할 수 있다.

<125> 다수의 추가의 실험에서, 다음의 차이를 제외하고는 실시예 1 및 비교 실시예 3에서와 본질적으로 동일한 층 순서를 갖는 피복 판유리를 제조하였다:

<126> - 본 발명의 피복물에서의 화합물 층(15, 39 및 24) 및 비교용 피복물에서의 SiN_x 층의 두께를, 약간 감소된 속도에서 표적 아래에서 2회-4회-2회 통과로 달성되는 40, 80 및 40nm(실시예 1에서 35, 70 및 35nm와 비교하여)로 각각 설정하고;

<127> - Si:Al/ZnO:Al 표적에 대해 10kW:4kW의 전력비를 사용하여 추가의 본 발명의 실시예의 화합물 층(15, 39 및 24)을 증착시킴으로써 이들 층에서 약 1:1.2(XPS로 분석함)의 Si:Zn 원자비를 달성함.

<128> 피복 판유리를 머플로 내에서 650℃, 660℃, 670℃ 및 680℃의 온도에서 5분 동안 열처리하였다. 열처리 전 및 후에, 피복 판유리의 시트 저항, 광 투과율 및 헤이즈 값을 측정하였다. 결과가 도 5 내지 도 7에 도시되어 있다.

<129> 본 발명에 따르는 화합물 층을 포함하는 피복 판유리가, 각각 열처리 전 및 후에, 시트 저항 및 광 투과율 둘 다의 측면에서, 650 내지 680℃의 온도에서, 화합물 층 대신에 Si 질화물 층을 사용한 피복 판유리보다 보다 양호한 성능을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 본 발명의 피복물의 경우에는 680℃의 열처리 온도까지도 열처리 후의 헤이즈 값이 여전히 매우 낮다. SiN_x계 피복물의 특성은 열처리 동안 기껏해야 본질적으로 안정한 정도인 반면, 본 발명의 피복물의 광 투과율 및 시트 저항 값은 이러한 열처리에 의해 상당히 개선된다.

- <130> 실시예 4 내지 9 및 비교 실시예 10
- <131> 추가의 일련의 실험에서, 다음의 차이를 제외하고는 실시예 1과 유사한 층 순서를 갖는 피복물의 화합물 층에서 Si:Zn 원자비를 변화시켰다:
- <132> - 본 발명의 피복물에서의 화합물 층(15, 39 및 24) 및 비교 실시예 10의 비교용 피복물의 (Al-도핑된) Si 질화물 층의 두께를, 약간 감소된 속도에서 표적 아래에서 2회-4회-2회 통과로 달성되는 40, 80 및 40nm(실시예 1 및 비교 실시예 3에서 35, 70 및 35nm에 비교하여)로 각각 설정하고;
- <133> - 추가의 본 발명의 실시예의 화합물 층(15, 39 및 24)을 증착시키기 위해 Si:Al/ZnO:Al 표적에 사용되는 전력 비를 15:2(실시예 4) 내지 15:8(실시예 9)로 변화시킴으로써, 이들 층에서 (실시예 1 및 2에서 약 2:1과 비교하여) 하기 표 5의 두번째 컬럼에 나타난 Si:Zn의 원자비를 달성함(XPS로 분석함).
- <134> 모든 피복 판유리를 650℃에서 5분 동안 열처리한 다음, 광 투과율 및 시트 저항 값을 측정하였다. 결과가 하기 표 5에 열거되어 있다. 마지막 컬럼에는 시트 저항 R_{\square} 에 대한 광 투과율 T_L 의 비가 제시되어 있다. 보다 높은 비는 피복물의 보다 양호한 저-방사율/일광 조절 성능을 나타낸다:

표 5

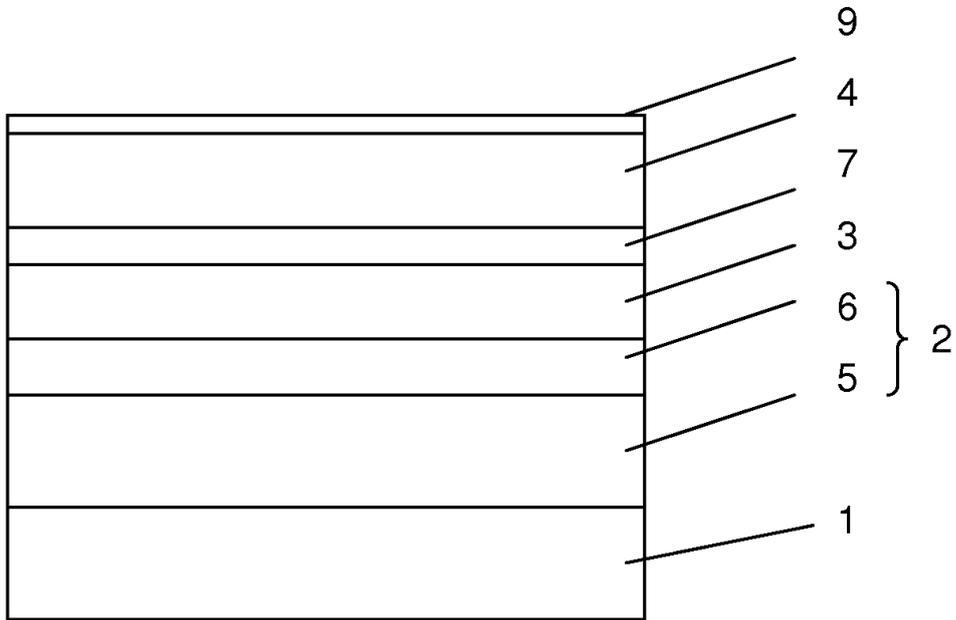
<135>

실시예 번호	Si:Zn 원자비	T_L [%]	R_{\square} [Ω/\square]	T_L/R_{\square}
4	3:1	84.5	2.48	34.1
5	1.9:1	84.3	2.41	35.0
6	1.3:1	84.8	2.31	36.7
7	1.1:1	85.4	2.29	37.3
8	1:1.2	85.6	2.22	38.6
9	1:1.7	82.1	2.07	39.7
비교 실시예 10	순수 Si 질화물	82.1	2.80	29.4

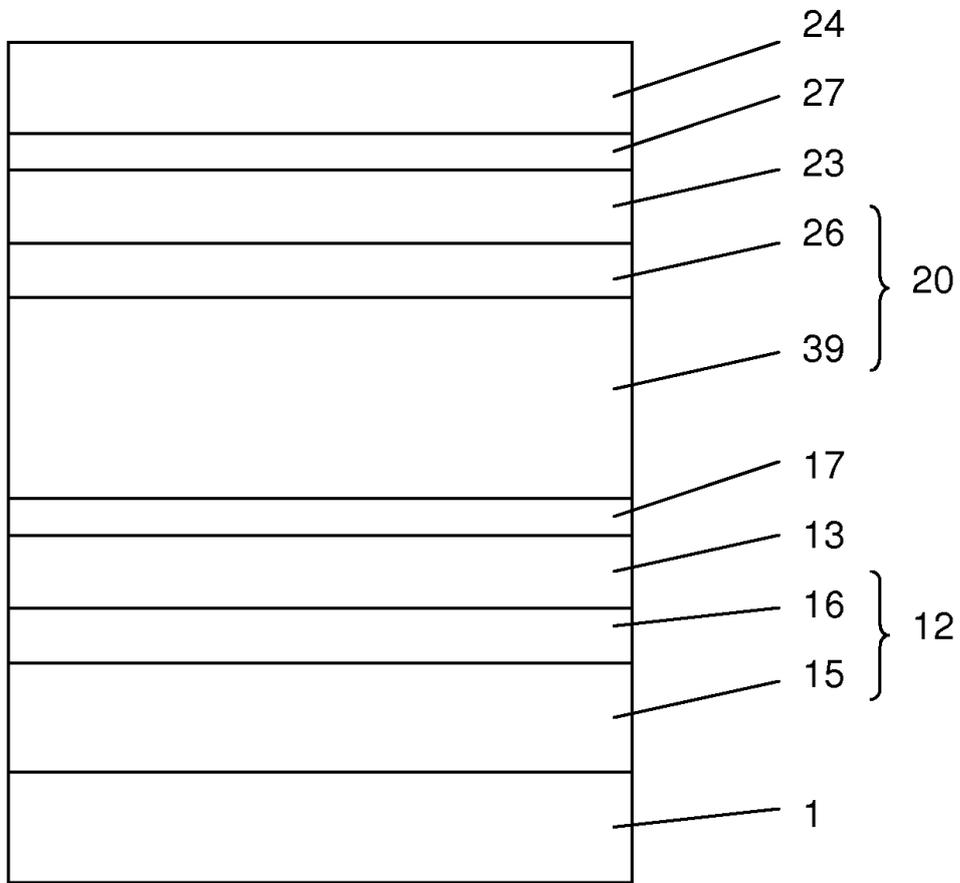
- <136> 표 5로부터, 본 발명의 모든 피복물(실시예 4 내지 9)의 경우, 2.1mm 두께의 2개의 투명 플로트 판유리(2개 중의 하나는 본 발명에 따라 피복됨)와, 예를 들면, PVb의 투명 중간층을 포함하는 적층 판유리에 대해 약 75% 이상의 광 투과율에 비해 일체식 판유리(2.1mm 두께, $T_L \approx 90\%$ 인 표준 투명 플로트 유리)에 대한 명확히 80%를 초과하는 광 투과율이 달성될 수 있는 동시에, 시트 저항이 최대 약 $3\Omega/\square$ 임을 알 수 있다. 두 값 모두 높은 광 투과율에서의 우수한 저-방사율/일광 조절 성능을 나타낸다. (일체식 피복 판유리에 대해) 약 80% 이상의 매우 높은 광 투과율을 갖는 최적 성능은 분명히, Si:Zn의 원자비가 거의 1:1인 화합물 층을 (피복하기 전에 광 투과율이 약 90%인 2.1mm 투명 플로트 유리 위에) 포함하는 피복물을 사용하여 달성될 수 있다. 실시예 4 내지 9에서는 0.5%보다 상당히 낮은 헤이즈 값이 달성되는데, 이것은 우수한 열처리능을 나타낸다.
- <137> 본 발명의 화합물 층 대신에 Si 질화물 층을 포함하는 피복물은 비교적 온당한 결과를 나타내며, 이것은 표 5의 마지막 컬럼에 제시되어 있다(비교 실시예 10).
- <138> 실시예들에 따르는 피복 판유리는 열처리 후에 외관(통상적으로, 반사 및 투과 둘 다에서 ΔE^* , Δa^* 및 Δb^* 로 표현됨)에 있어서 단지 약간의 변화를 나타내었다. 이들의 기계적 및 화학적 강건성은 탁월하였다.
- <139> 피복 판유리의 광 투과율 T_L 에 대해 나타난 값은 CIE(1931) 일루미넨트 C, 2° 관측자에 따른 측정으로부터 유도되었다. 시트 저항은 NAGY SRM-12 비접촉 시트 저항 미터를 사용하여 측정하였다.
- <140> 헤이즈 값은, 피복 판유리를 통해 통과시 전방 산란에 의해 입사빔 방향으로부터 이탈하는 투과광의 비율(%) (ASTM D 1003-92에 따라 측정함)을 나타낸다. 열처리 동안에도 낮게 유지되는 헤이즈 값은 열처리능에 대한 우수한 지표이다.

도면

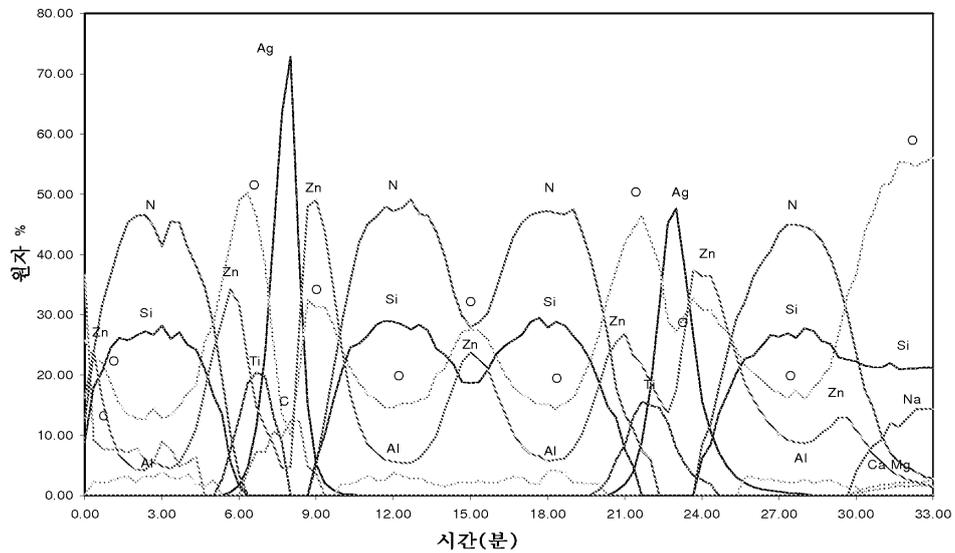
도면1



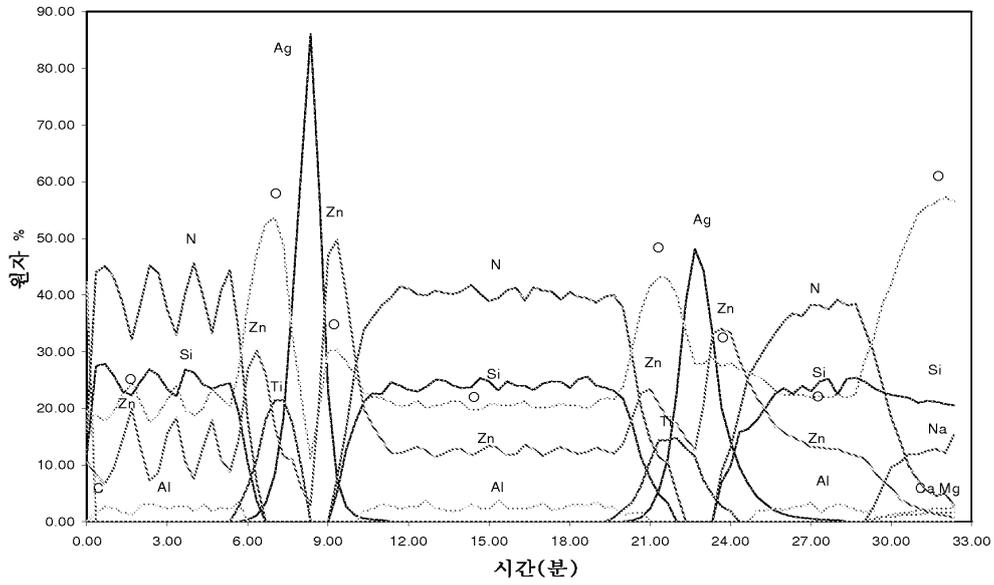
도면2



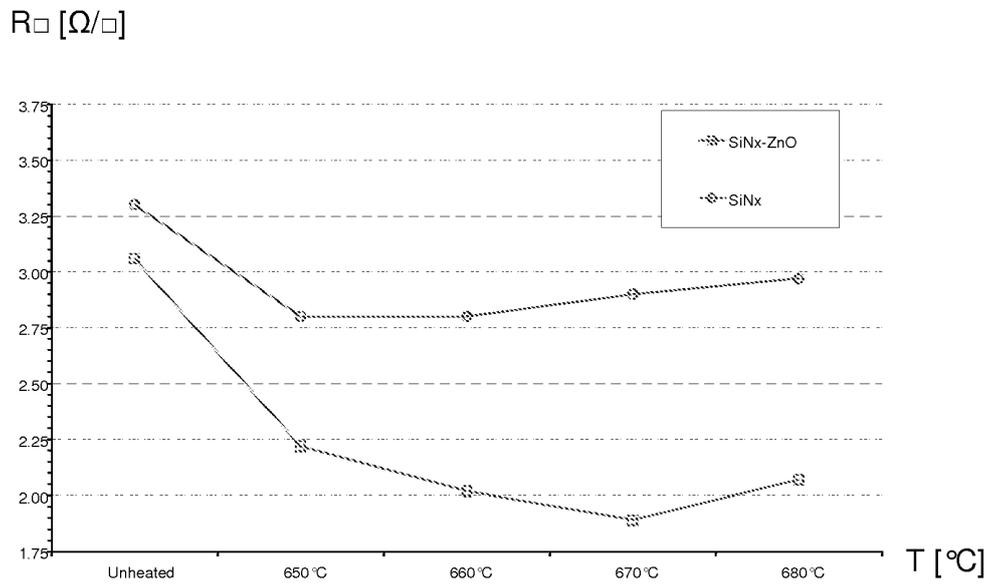
도면3



도면4

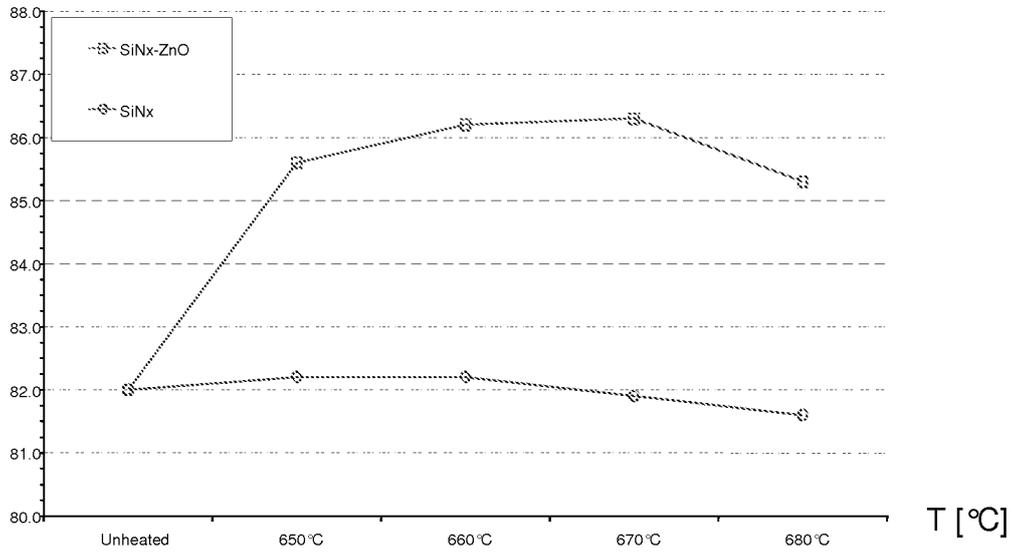


도면5



도면6

TL [%]



도면7

헤이즈 [%]

