(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년03월06일
(11) 등록번호 10-2085747
(24) 등록일자 2020년03월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*G02B 1/04* (2006.01) *G02B 1/10* (2015.01)
*G02B 3/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*G02B 1/04* (2013.01)
*G02B 1/10* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0122142
(22) 출원일자 2018년10월12일
심사청구일자 2018년10월12일
(56) 선행기술조사문헌
US20140147594 A1
KR1020130044372 A
Peer Lobmann, 'Sol-Gel Processing of MgF2 Antireflective Coatings, Nanomaterials Vol.8, Issue 5, 2018.05.

(73) 특허권자
**한국기계연구원**
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
**김영국**
경상남도 창원시 마산회원구 양덕서로 30 (양덕동,메트로시티) 114동 3404호
**나종주**
경기도 성남시 분당구 이매동 아름마을선경아파트(601~605동) 603-1202
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**이원희**

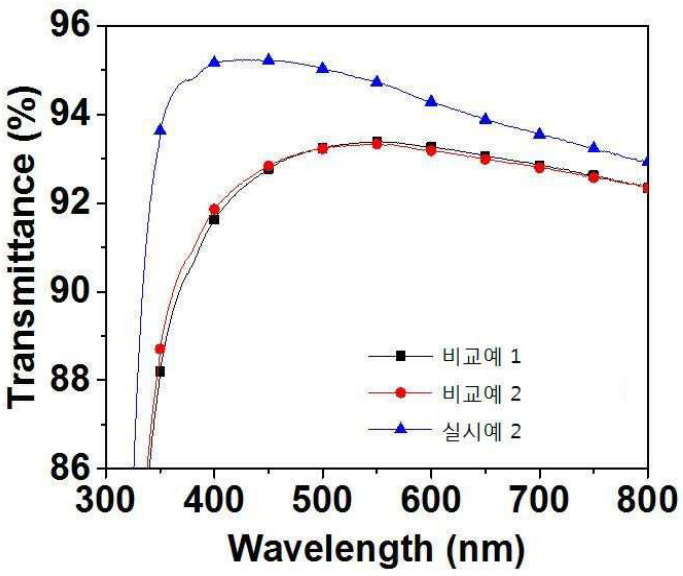
전체 청구항 수 : 총 16 항 심사관 : 이병수

(54) 발명의 명칭 **불화물 결합제로 인해 광 투과도가 향상된 반사 방지막**

## (57) 요 약

본 발명은 불화물 결합제로 인해 광 투과도가 향상된 반사 방지막에 관한 것으로, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 반사 방지막은 나노입자와 결합제의 굴절률이 실질적으로 동일하여 광의 반사율이 낮아져 결과적으로 반사 방지막의 투과도가 현저히 우수한 효과가 있다.

*대 표 도* - 도2



(52) CPC특허분류
*G02B 3/0012* (2013.01)
(72) 발명자
**송병관**
부산광역시 기장군 기장읍 소정안길 68 104-504

**정재용**
경상남도 김해시 계동로 86 502동 301호(대청동, 갑오마을 부영아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 POC2820
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 국가과학기술연구회
연구사업명 민간수탁활성화지원사업
연구과제명 광학렌즈용 초저굴절 나노코팅층 부착력 향상 기술 실용화(1/1)
기 여 율 1/1
주관기관 국가과학기술연구회
연구기간 2018.05.01 ~ 2018.12.31

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

불화 마그네슘($MgF_2$) 나노입자들 및 상기 나노입자들을 결합시키는 결합제를 나노입자들 사이 일부에 포함하는 반사 방지막으로서,

상기 결합제는 불화 마그네슘을 포함하는 것을 특징으로 하는, 반사 방지막.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 반사 방지막은 상기 나노입자들 사이에 기공구조가 형성된 것을 특징으로 하는 반사 방지막.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 반사 방지막은 굴절률이 1.38 이하인 것을 특징으로 하는 반사 방지막.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 반사 방지막은 반사율이 0.5% 이하인 것을 특징으로 하는 반사 방지막.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 불화 마그네슘 나노입자의 평균 직경은 1 내지 100 ㎚인 것을 특징으로 하는 반사 방지막.

### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 불화 마그네슘 나노입자들 사이에 존재하는 결합제 두께는,

불화 마그네슘 나노입자의 평균 직경보다 작은 것을 특징으로 하는 반사 방지막.

### 청구항 7

삭제

### 청구항 8

불화 마그네슘 나노입자들을 포함하는 제1 용액; 및

상기 불화 마그네슘 나노입자들을 결합시킬 수 있는 불화 마그네슘 전구체를 포함하는 제2 용액; 을 포함하며,

상기 제1 용액 및 제2 용액은 분리된 상태인 반사 방지막 형성용 키트.

**청구항 9**

불화 마그네슘 나노입자들이 분산된 제1 용액을 준비하는 단계;

열처리되어 불화 마그네슘 결합제를 형성할 수 있는 전구체가 분산된 제2 용액을 준비하는 단계;

제1 용액과 제2 용액을 혼합하여 반사 방지막 형성용 조성물을 제조하는 단계;

반사 방지막 형성용 조성물을 기재에 도포하고 건조하는 단계; 및

열처리하는 단계; 를 포함하는, 반사 방지막 제조방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 열처리되어 불화 마그네슘 결합제를 형성할 수 있는 전구체는 마그네슘 트리플루오로아세테이트(Magnesium Trifluoroacetate, MgTFA)인 것을 특징으로 하는 반사 방지막 제조방법.

**청구항 11**

제9항에 있어서,

상기 열처리는 100 내지 500℃에서, 0.5 내지 2시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 반사 방지막 제조방법.

**청구항 12**

불화 마그네슘 나노입자들이 분산된 제1 용액을 준비하는 단계;

열처리되어 불화 마그네슘 결합제를 형성할 수 있는 전구체가 분산된 제2 용액을 준비하는 단계;

제1 용액을 기재에 도포하고 건조하여 다공질막을 성막하는 단계;

상기 다공질막에 제2 용액을 도포하여 함침시키는 단계; 및

열처리하는 단계; 를 포함하는, 반사 방지막 제조방법.

**청구항 13**

제12항에 있어서,

상기 열처리되어 불화 마그네슘 결합제를 형성할 수 있는 전구체는 마그네슘 트리플루오로아세테이트(Magnesium Trifluoroacetate, MgTFA)인 것을 특징으로 하는 반사 방지막 제조방법.

**청구항 14**

제12항에 있어서,

상기 열처리는 100 내지 500℃에서, 0.5 내지 2시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 반사 방지막 제조방법.

**청구항 15**

제1항의 반사 방지막이 코팅된 렌즈.

**청구항 16**

제15항의 렌즈를 포함하는 광학계.

**청구항 17**

불화 마그네슘 나노입자들을 포함하는 반사 방지막에 있어서,

불화 마그네슘 나노입자들을, 불화 마그네슘을 포함하는 결합제로 결합시키는 단계를 포함하는, 반사 방지막의 투과도를 향상시키는 방법.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 불화물 결합제로 인해 광 투과도가 향상된 반사 방지막에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0003] 기존의 나노입자 기반 무반사 코팅층은 $MgF_2$ 등 굴절률이 낮은 나노입자 자체를 코팅하고 입자 사이의 기공을 함유시켜 유효굴절률을 1.3 이하로 구현하여 광학렌즈 위에 코팅하였을 때 빛의 반사를 억제하는 공정을 사용하였다. 이때, 상기 나노입자 자체는 결합특성을 가지고 있지 않기 때문에 별도의 결합제를 사용하여 나노입자 코팅층의 부착력을 향상시킨다.

[0005] 특허문헌 1(한국 공개특허 제10-2013-0044372호)에 나타난 바와 같이, 종래에 일반적으로 사용하는 결합제는 비정질 산화 규소계 결합제였으나, 이 비정질 산화 규소계 결합제는 굴절률이 상기 나노입자보다 높으므로, 비정질 산화 규소계 결합제를 사용하여 제조되는 나노입자 기반 무반사 코팅층의 굴절률이 증가하고 광 투과율이 현저히 떨어지는 문제가 있다.

[0007] 또한, 별도의 결합제를 사용하지 않고 나노입자만을 코팅하는 경우 나노입자의 부착력 확보를 위해 열처리를 하게 되는데, 이 경우 기공률이 감소하여 코팅층의 굴절률이 증가하고 광 투과율이 현저히 떨어지는 문제가 있다.

[0009] 나아가, 나노입자가 아닌 저 굴절 박막 무반사 코팅층을 사용하는 경우 굴절률 조절을 위한 기공도 제어가 쉽지 않아 우수한 광 투과율 확보를 위해서는 타 조성의 박막과 교대로 다층 코팅을 수행하여야 하는 번거로움이 있다.

[0011] 한편, 굴절률이 높고 광 투과율이 낮은 무반사 코팅층이 광학계, 일 예로 광학 렌즈에 코팅되면, 이 광학 렌즈는 고스트(Ghost)와 플레어(Flare) 현상이 발생하게 된다. 고스트와 플레어 현상은 렌즈의 표면에서 반사되는 빛이 본래 경로가 아닌 다른 경로를 통해 광학계 내 센서에 입사하여 이미지의 밝은 점이나 동그란 띠가 나타나는 현상을 말하며, 이는 촬영한 이미지의 품질 저하로 이어진다.

[0012] 이러한 고스트나 플레어 현상을 제거하기 위해서는 렌즈의 각 면에서 발생하는 반사를 제거하는 것이 중요하다. 즉, 반사율을 낮춰 표면에서 발생할 수 있는 불필요한 반사를 최소화하여 고스트와 플레어 현상을 제거할 수 있다.

[0014] 반사율을 낮추기 위해서는 렌즈 표면에 얇은 막을 형성하여 본래의 기준 파장과 반사되어 나오는 반사 파장의 위상 차가 서로 상쇄간섭을 일으켜 빛의 세기를 줄이는 방법을 사용하고 이것을 코팅이라고 한다. 광학 산업에서 코팅은 진공 챔버를 이용한 PVD(Physical Vapor Deposition) 방식의 AR(Anti-Reflection) 코팅을 많이 사용한다.

[0016] 광학 렌즈는 그 모양에 따라 크게 볼록 렌즈, 오목 렌즈, 평면 렌즈로 나눌 수 있고, 양면이 합쳐져서 양 볼록, 양 오목, 평 볼록, 평 오목 등 형태에 따라 그 이름도 나뉜다. 이처럼 렌즈 면에 곡률(Radius of Curvature)이 생기면 코팅을 적용시켜도 곡률에 따라 렌즈의 중심과 주변의 반사율이 다르게 된다. 종래에 사용하던 PVD 방식

은 중심과 주변에 대한 반사율이 달라 표면에 대해 균일한 AR 코팅 특성을 형성하는데 한계가 있다.

[0018] 따라서, 광학 렌즈의 곡률에 대해 균일한 반사 방지막의 형성이 가능한 기술이 필요하며, 나아가 상기 반사 방지막 자체로도 종래의 반사 방지막에 비해 굴절률이 낮고 광 투과도가 우수하여 다양한 광학계에 활용 가능한 반사 방지막이 요구되는 실정이다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0020] (특허문헌 0001) 한국 공개특허 제10-2013-0044372호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0021] 본 발명의 일 측면에서의 목적은 불화 마그네슘($MgF_2$) 나노입자들 및 상기 나노입자들을 결합시키는 결합제를 나노입자들 사이 일부에 포함하는 반사 방지막으로서, 상기 결합제는 불화 마그네슘을 포함하는 것을 특징으로 하는, 반사 방지막을 제공하는 것이다.

[0023] 본 발명의 다른 측면에서의 목적은 불화 마그네슘 나노입자들 및 상기 나노입자들을 결합시켜주는 불화 마그네슘 전구체를 포함하며, 불화 마그네슘 나노입자로 형성되는 반사 방지막 형성용 조성물을 제공하는 것이다.

[0025] 본 발명의 또 다른 측면에서의 목적은 불화 마그네슘 나노입자들을 포함하는 제1 용액; 및 상기 불화 마그네슘 나노입자들을 결합시킬 수 있는 불화 마그네슘 전구체를 포함하는 제2 용액; 을 포함하는, 불화 마그네슘 나노입자들을 포함하는 반사 방지막 형성용 조성물을 제공하는 것이다.

[0027] 본 발명의 다른 측면에서의 목적은 불화 마그네슘 나노입자들이 분산된 제1 용액을 준비하는 단계; 열처리되어 불화 마그네슘 결합제를 형성할 수 있는 전구체가 분산된 제2 용액을 준비하는 단계; 제1 용액과 제2 용액을 혼합하여 반사 방지막 형성용 조성물을 제조하는 단계; 반사 방지막 형성용 조성물을 기재에 도포하고 건조하는 단계; 및 열처리하는 단계; 를 포함하는, 상기 반사 방지막 제조방법을 제공하는 것이다.

[0029] 본 발명의 또 다른 측면에서의 목적은 불화 마그네슘 나노입자들이 분산된 제1 용액을 준비하는 단계; 열처리되어 불화 마그네슘 결합제를 형성할 수 있는 전구체가 분산된 제2 용액을 준비하는 단계; 제1 용액을 기재에 도포하고 건조하여 다공질막을 성막하는 단계; 상기 다공질막에 제2 용액을 도포하여 함침시키는 단계; 및 열처리하는 단계; 를 포함하는, 상기 반사 방지막 제조방법을 제공하는 것이다.

[0031] 본 발명의 다른 측면에서의 목적은 상기 반사 방지막이 코팅된 렌즈를 제공하는 것이다.

[0033] 본 발명의 또 다른 측면에서의 목적은 상기 렌즈를 포함하는 광학계를 제공하는 것이다.

[0035] 본 발명의 다른 측면에서의 목적은 불화 마그네슘 나노입자들을 포함하는 반사 방지막에 있어서, 불화 마그네슘 나노입자들을, 불화 마그네슘을 포함하는 결합제로 결합시키는 단계를 포함하는, 반사 방지막의 투과도를 향상시키는 방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0037] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0038] 본 발명의 일 측면은 불화 마그네슘($MgF_2$) 나노입자들 및 상기 나노입자들을 결합시키는 결합제를 나노입자들 사이 일부에 포함하는 반사 방지막으로서, 상기 결합제는 불화 마그네슘을 포함하는 것을 특징으로 하는, 반사 방지막을 제공한다.

[0040] 본 발명의 다른 일 측면은 불화 마그네슘 나노입자들 및 상기 나노입자들을 결합시켜주는 불화 마그네슘 전구체를 포함하며, 불화 마그네슘 나노입자로 형성되는 반사 방지막 형성용 조성물을 제공한다.

[0042] 본 발명의 또 다른 일 측면은 불화 마그네슘 나노입자들을 포함하는 제1 용액; 및 상기 불화 마그네슘 나노입자들을 결합시킬 수 있는 불화 마그네슘 전구체를 포함하는 제2 용액; 을 포함하는, 불화 마그네슘 나노입자들을

포함하는 반사 방지막 형성용 조성물을 제공한다.

[0044] 본 발명의 다른 일 측면은 불화 마그네슘 나노입자들이 분산된 제1 용액을 준비하는 단계; 열처리되어 불화 마그네슘 결합제를 형성할 수 있는 전구체가 분산된 제2 용액을 준비하는 단계; 제1 용액과 제2 용액을 혼합하여 반사 방지막 형성용 조성물을 제조하는 단계; 반사 방지막 형성용 조성물을 기재에 도포하고 건조하는 단계; 및 열처리하는 단계; 를 포함하는, 상기 반사 방지막 제조방법을 제공한다.

[0046] 본 발명의 또 다른 일 측면은 불화 마그네슘 나노입자들이 분산된 제1 용액을 준비하는 단계; 열처리되어 불화 마그네슘 결합제를 형성할 수 있는 전구체가 분산된 제2 용액을 준비하는 단계; 제1 용액을 기재에 도포하고 건조하여 다공질막을 성막하는 단계; 상기 다공질막에 제2 용액을 도포하여 함침시키는 단계; 및 열처리하는 단계; 를 포함하는, 상기 반사 방지막 제조방법을 제공한다.

[0048] 본 발명의 다른 일 측면은 상기 반사 방지막이 코팅된 렌즈를 제공한다.

[0050] 본 발명의 또 다른 일 측면은 상기 렌즈를 포함하는 광학계를 제공한다.

[0052] 본 발명의 다른 일 측면은 불화 마그네슘 나노입자들을 포함하는 반사 방지막에 있어서, 불화 마그네슘 나노입자들을, 불화 마그네슘을 포함하는 결합제로 결합시키는 단계를 포함하는, 반사 방지막의 투과도를 향상시키는 방법을 제공한다.

## 발명의 효과

[0054] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 반사 방지막은 나노입자와 결합제의 굴절률이 실질적으로 동일하여 광의 반사율이 낮아져 결과적으로 반사 방지막의 투과도가 현저히 우수한 효과가 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0056] 도 1은 제조예 1에서 준비한 불화 마그네슘 나노입자들이 분산된 제1 용액 내 형성된 $MgF_2$ 나노입자를 관찰한 이미지이다.

도 2는 실시예 2, 비교예 1, 비교예 2의 반사 방지막의 투과도를 평가한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 3은 $MgF_2$ 층이 단면 코팅된 유리기판(실시예 2, 비교예 1, 비교예 2)의 내마모성을 평가하는 과정을 나타내는 도면이다.

도 4는 비교예 1의 내마모성 평가 결과를 나타내는 도면이다.

도 5는 비교예 2의 내마모성 평가 결과를 나타내는 도면이다.

도 6은 실시예 2의 내마모성 평가 결과를 나타내는 도면이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0057] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0059] 한편, 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 나아가, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0061] 본 발명의 일 측면은 불화 마그네슘($MgF_2$) 나노입자들 및 상기 나노입자들을 결합시키는 결합제를 나노입자들 사이 일부에 포함하는 반사 방지막으로서,

[0062] 상기 결합제는 불화 마그네슘을 포함하는 것을 특징으로 하는, 반사 방지막을 제공한다.

[0064] 상기 반사 방지막은 상기 나노입자들 사이에 기공구조가 형성된 것일 수 있다. 또한, 상기 반사 방지막은 굴절률이 1.38 이하인 것이 바람직하고, 반사율이 0.5% 이하인 것이 바람직하다.

[0066] 본 발명에 의하면, 내환경성 (내구성)이 우수한 불화 마그네슘($MgF_2$) 나노입자를 막의 주요 구성 물질로 하고, 상기 불화 마그네슘 나노입자 사이가 불화 마그네슘 기반 결합제에 의해 연결되므로, 상기 불화 마그네슘 나노

입자 사이 및 상기 불화 마그네슘 나노입자와 기재 사이의 결합이 강하게 형성될 수 있고, 결과적으로 막의 기계적 강도 및 막과 기재의 부착력이 향상될 수 있다.

[0068] 즉, 상기 반사 방지막은 상기 불화 마그네슘 나노입자 사이에 공극이 존재하고, 그 공극에 불화 마그네슘 기반 결합제가 충전되어 있는 구조를 갖는다. 상기 불화 마그네슘 나노입자들 사이에 존재하는 결합제 두께는, 불화 마그네슘 나노입자의 평균 직경보다 작게 조절될 수 있다. 이와 같이 결합제의 두께를 조절함으로써 굴절률을 낮게 하는 것이 가능하다. 특히, 반사 방지막의 최외층의 굴절률을 충분히 저하 시킴으로써, 넓은 파장 영역 및 넓은 각도 범위에 있어 낮은 반사율을 갖는 반사 방지막이 제공될 수 있다.

[0070] 또한, 모든 불화 마그네슘 나노입자 사이에 불화 마그네슘 기반 결합제가 존재할 필요는 없고, 불화 마그네슘 나노입자 사이의 일부에만 결합제가 존재하며, 불화 마그네슘 나노입자의 박막을 유지하고 있어도 된다.

[0072] 나아가, 모든 불화 마그네슘 나노입자와 기재 사이에 완전히 결합제가 존재할 필요는 없고, 불화 마그네슘 나노입자와 기재 사이의 일부에 결합제가 존재함으로써 결합제가 불화 마그네슘 나노입자와 기재의 연결을 유지하고 있어도 된다.

[0074] 또한, 상기 반사 방지막 내 불화 마그네슘 나노입자의 평균 직경은 1 내지 100 ㎚ 범위일 수 있으나 이에 특별히 제한되는 것은 아니다. 단, 상기 범위에서 불화 마그네슘 나노입자의 결정성이 높기 때문에, 불화 마그네슘 나노입자끼리의 유착이 억제될 수 있고, 불화 마그네슘 나노입자 사이의 공극이 확보되어, 다공질 구조의 박막을 얻을 수 있게 된다. 다공질 구조에 있어서의 공극률은 막 강도를 확보하는 관점에서 50% 이하로 할 수 있다. 공극률이 너무 높으면 굴절률을 저하시키기는 용이하나, 막의 기계적 강도가 낮아지기 쉽고, 닦아냄으로써 막의 박리가 쉬워지는 문제가 발생한다.

[0076] 나아가, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 반사 방지막은 마이크로인덴테이션 시험 방법에 의해 측정하여 30 MPa 이상, 특히 110 MPa 이상의 박막 강도를 가질 수 있다. 이 경우, 막 강도가 30 MPa 이상이므로, 막 표면을 닦아도 흠집이 생기지 않고, 넓은 용도로 반사 방지막을 적용하는 것이 용이하다.

[0078] 일 측면에서, 상기 반사 방지막에서 불화 마그네슘 나노입자에 대한 결합제 양은 10 내지 30 중량 % 범위가 되도록 조절할 수 있다.

[0080] 본 발명의 다른 일 측면은 불화 마그네슘 나노입자들 및 상기 나노입자들을 결합시켜주는 불화 마그네슘 전구체를 포함하며, 불화 마그네슘 나노입자로 형성되는 반사 방지막 형성용 조성물을 제공한다.

[0081] 또한, 본 발명의 또 다른 일 측면은 불화 마그네슘 나노입자들을 포함하는 제1 용액; 및 상기 불화 마그네슘 나노입자들을 결합시킬 수 있는 불화 마그네슘 전구체를 포함하는 제2 용액; 을 포함하는, 불화 마그네슘 나노입자들을 포함하는 반사 방지막 형성용 조성물을 제공한다.

[0083] 나아가, 본 발명의 다른 일 측면은 불화 마그네슘 나노입자들이 분산된 제1 용액을 준비하는 단계(단계 1);

[0084] 열처리되어 불화 마그네슘 결합제를 형성할 수 있는 전구체가 분산된 제2 용액을 준비하는 단계(단계 2);

[0085] 제1 용액과 제2 용액을 혼합하여 반사 방지막 형성용 조성물을 제조하는 단계(단계 3);

[0086] 반사 방지막 형성용 조성물을 기재에 도포하고 건조하는 단계(단계 4); 및

[0087] 열처리하는 단계(단계 5); 를 포함하는, 반사 방지막 제조방법을 제공한다.

[0089] 이하, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 상기 반사 방지막 제조방법을 단계별로 상세히 설명한다.

[0091] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 상기 반사 방지막 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 불화 마그네슘 나노입자들이 분산된 제1 용액을 준비하는 단계이다. 본 단계는 선행 니콘 특허 제10-2013-0044372호를 참조하여 수행할 수 있다. 보다 구체적으로, 본 단계는 마그네슘 화합물과 불소 화합물을 용매 중에 반응시킴으로써 불화 마그네슘 나노입자가 균일하게 분산된 졸 용액을 제조하는 단계이다. 일 측면에서, 상기 마그네슘 화합물로는 아세트산염, 염화물, 알콕사이드 등을 이용할 수 있고, 상기 불소 화합물로는 불화수소산 수용액 (불산), 무수 불화수소, 트리플루오로아세트산 등을 이용할 수 있고, 용매로는 알코올 등의 유기 용매를 사용할 수 있다. 보다 바람직하게 상기 마그네슘 화합물로는 아세트산 마그네슘이고, 상기 불소 화합물은 불화수소산이며, 상기 용매는 메탄올일 수 있다. 메탄올 등의 증발 속도가 높은 용매를 이용하는 경우, 성막시에 증발 속도가 빠르고, 균일 막두께로 성막하는 것이 용이하지 않기 때문에, 합성 후에, 보다 증기압이 낮은 프로판올, 부탄올 등의 고급 알코올 등의 용매로 치환하는 것이 바람직하다.

[0092] 상기 합성 반응에서는, 용매 중에 생성되는 불화 마그네슘 나노입자의 결정성을 높게 하는 것이 바람직하다. 결정성을 높게 함으로써, 불화 마그네슘 나노입자 기반 반사 방지막 성막시에 불화 마그네슘 나노입자를 퇴적해도, 나노입자끼리가 유착하여 치밀화되는 것을 억제할 수 있으며, 이로써 충분한 기공을 형성하여 다공질로 형성할 수 있기 때문이다. 불화 마그네슘 나노입자의 결정성을 높게 하기 위해서는, 마그네슘 화합물과 불소 화합물을 혼합한 후에, 가압 처리 및/또는 열처리하는 것이 바람직하다. 졸 용액을 예로 들어, 고온 고압 처리하면 불화 마그네슘 나노입자의 결정화와 입자 성장이 일어나고, 보다 높은 기공율의 다공질막, 즉 저굴절률막을 형성할 수 있다. 다공질막의 강도를 높게 하면 굴절률도 높아지는 점에서, 충분히 낮은 굴절률의 반사 방지막이 얻어지는 졸 용액을 베이스로 하는 것이 저굴절률이며 고강도인 막을 얻기 위해서 바람직하다.

[0094] 상기 용매 중에 존재하는 상기 마그네슘 화합물의 마그네슘에 대한, 상기 불소 화합물의 불소의 몰 비(F/Mg)는 1.9 내지 2.0일 수 있다. F/Mg 비가 1.9 미만이면 얻어지는 막이 치밀해지기 쉬움과 함께 굴절률이 높아지기 쉽고, F/Mg 비가 2.0 초과이면 졸 용액을 조제 중에 겔화가 발생하는 문제가 있다. 상기 F/Mg 비를 1.9 내지 2.0의 범위 내에서 적절히 조절함으로써, 얻어지는 반사 방지막의 굴절률을 원하는 값으로 조절하는 것이 가능하다.

[0096] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 상기 반사 방지막 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 열처리되어 불화 마그네슘 결합제를 형성할 수 있는 전구체가 분산된 제2 용액을 준비하는 단계이다. 상기 열처리되어 불화 마그네슘 결합제를 형성할 수 있는 전구체는 마그네슘 트리플루오로아세테이트 (Magnesium Trifluoroacetate, MgTFA)일 수 있다. 상기 전구체는 불화 마그네슘 나노입자들이 서로 연결 가능하도록 결합제(바인더) 역할을 하며, 상기 전구체는 불화 마그네슘 나노입자 사이에서 열처리에 의해 불화 마그네슘을 형성할 수 있으므로, 적은 결합제 양으로 불화 마그네슘 나노입자를 서로 연결(결합)시킬 수 있다.

[0097] 반사 방지막의 주 구성인 나노입자와 결합제가 동일한 불화 마그네슘일 경우, 나노입자와 결합제의 굴절률이 실질적으로 동일하여 우수한 광 투과도 확보가 용이하다.

[0099] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 상기 반사 방지막 제조방법에 있어서, 상기 단계 3은 제1 용액과 제2 용액을 혼합하여 반사 방지막 형성용 조성물을 제조하는 단계이다. 상기 반사 방지막 형성용 조성물을 추후 기재에 도포하는 도포액으로서 사용할 수 있다.

[0101] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 상기 반사 방지막 제조방법에 있어서, 상기 단계 4는 반사 방지막 형성용 조성물을 기재에 도포하고 건조하는 단계이다. 상기 도포는 스핀 코트법이나 딥 코트법을 통해 수행할 수 있으며, 이에 균일한 박막의 형성이 가능하다. 상기 건조 온도는 특별히 제한되는 것은 아니나 몇 가지 범위를 예시하자면 100 내지 200℃에서 수행할 수 있고, 110 내지 200℃에서 수행할 수 있고, 120 내지 200℃에서 수행할 수 있고, 130 내지 200℃에서 수행할 수 있고, 140 내지 200℃에서 수행할 수 있고, 150 내지 200℃에서 수행할 수 있고, 100 내지 190℃에서 수행할 수 있고, 100 내지 180℃에서 수행할 수 있고, 100 내지 170℃에서 수행할 수 있고, 100 내지 160℃에서 수행할 수 있고, 100 내지 150℃에서 수행할 수 있고, 110 내지 190℃에서 수행할 수 있고, 120 내지 180℃에서 수행할 수 있고, 130 내지 170℃에서 수행할 수 있고, 140 내지 160℃에서 수행할 수 있다. 상기 건조 시간은 특별히 제한되는 것은 아니나 하나의 범위를 예시하자면 1 내지 3시간 동안 건조할 수 있다.

[0103] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 상기 반사 방지막 제조방법에 있어서, 상기 단계 5는 상기 건조된 막을 열처리하는 단계이다. 본 열처리 단계로 인해 상기 전구체가 불화 마그네슘 결합제로 전환되어 불화 마그네슘 나노입자간 결합력을 확보할 수 있다. 상기 열처리 온도는 특별히 제한되는 것은 아니나 몇 가지 범위를 예시하자면 100 내지 500℃에서 수행할 수 있고, 150 내지 500℃에서 수행할 수 있고, 200 내지 500℃에서 수행할 수 있고, 250 내지 500℃에서 수행할 수 있고, 300 내지 500℃에서 수행할 수 있고, 100 내지 450℃에서 수행할 수 있고, 100 내지 400℃에서 수행할 수 있고, 100 내지 350℃에서 수행할 수 있고, 100 내지 300℃에서 수행할 수 있고, 150 내지 450℃에서 수행할 수 있고, 200 내지 400℃에서 수행할 수 있고, 250 내지 350℃에서 수행할 수 있다. 상기 열처리 시간은 특별히 제한되는 것은 아니나 몇 가지 범위를 예시하자면 0.1 내지 3시간 동안 수행할 수 있고, 0.5 내지 2시간 동안 수행할 수 있고, 0.8 내지 1.5 시간 동안 수행할 수 있다.

[0105] 본 발명의 또 다른 일 측면은 불화 마그네슘 나노입자들이 분산된 제1 용액을 준비하는 단계(단계 a);

[0106] 열처리되어 불화 마그네슘 결합제를 형성할 수 있는 전구체가 분산된 제2 용액을 준비하는 단계(단계 b);

[0107] 제1 용액을 기재에 도포하고 건조하여 다공질막을 성막하는 단계(단계 c);

[0108] 상기 다공질막에 제2 용액을 도포하여 함침시키는 단계(단계 d); 및

[0109] 열처리하는 단계(단계 e); 를 포함하는, 반사 방지막 제조방법을 제공한다.

[0111] 상기 단계 a, b는 각각 전술한 단계 1, 2와 동일한 단계이므로 중복 설명을 피하기 위하여 구체적인 설명은 생략한다.

[0113] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 상기 반사 방지막 제조방법에 있어서, 상기 단계 c는 제1 용액을 기재에 도포하고 건조하여 다공질막을 성막하는 단계이다. 상기 단계 3과 비교하여 본 단계 c는 반사 방지막 형성용 조성물을 제조하지 않고 제1 용액을 먼저 기재에 도포하여 다공질막을 성막한다.

[0115] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 상기 반사 방지막 제조방법에 있어서, 상기 단계 d는 상기 다공질막에 제2 용액을 도포하여 함침시키는 단계이다. 이로써, 제2 용액이 상기 다공질막의 기공에 함침되어 추후 나노입자 간 결합력의 증가가 유도된다.

[0117] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 상기 반사 방지막 제조방법에 있어서, 상기 단계 e는 열처리하는 단계이며, 이는 전술한 단계 5와 동일한 단계이므로 중복 설명을 피하기 위하여 구체적인 설명은 생략한다.

[0119] 본 발명의 일 측면은 광학 소자를 제공하며, 이 광학 소자는 광학면이 평면 형상 또는 곡면 형상으로 형성된 굴절률 1.4~2.1의 기재와, 그 기재의 적어도 일방의 광학면에 적층된 본 발명의 반사 방지막을 포함한다. 상기 기재는 유리, 플라스틱 등으로 형성되고, 판재 또는 렌즈이어도 된다. 상기 기재의 광학면은 (렌즈 유효 직경 D)/(렌즈 반경 R) 이 0.5~2 인 형상을 갖는 곡면 형상으로 형성되어 있어도 된다. 이 경우, 반사 방지막을 웨트 프로세스를 통해 형성할 수 있기 때문에, D/R 이 소정 범위의 곡면이더라도 광학면 전체에 균일한 두께로 반사 방지막이 형성될 수 있고, 우수한 광학 특성의 확보가 용이하다. 다른 측면에서, 본 발명은 반사 방지막이 코팅된 렌즈를 제공한다.

[0121] 본 발명의 다른 일 측면은 상기 광학 소자, 또는 렌즈를 포함하는 광학계를 제공한다. 본 발명의 광학계는, 광학계 내의 n 번째의 고스트 발생면에서의 수직 입사의 반사율을 Rn, m 번째의 고스트 발생면에서의 수직 입사의 반사율을 Rm 으로 했을 때, $Rn \times Rm \leq 0.002\%$ (가시역 전역에 있어서) 를 만족해도 된다. 이 관계를 만족시킬 경우에는, 광학계로서 고스트나 플레어가 보다 억제된 이미지를 얻을 수 있다. 본 발명의 광학계는, 상기 n 번째 및 m 번째의 고스트 발생면 내, 적어도 1 면에 본 발명의 반사 방지막이 다층으로 형성되어 있어도 된다. 이 경우에는, 광학계로서 고스트나 플레어가 보다 억제된 이미지를 얻을 수 있다.

[0123] 본 발명의 광학계는, 상기 다층 반사 방지막이 광학계의 조리개로부터 보아 평면 혹은 오목면을 향하고 있는 면에 형성되어 있어도 된다. 이 경우에는, 광학계로서 고스트나 플레어가 보다 억제된 이미지를 보다 효과적으로 얻을 수 있다. 즉, 광학계의 조리개로부터 보아, 평면 혹은 오목면을 향하고 있는 면에서, 반사가 발생하면, 그 이외의 면에서 반사가 발생하는 경우보다, 이미지에 대한 영향이 크기 때문에, 그 면에 다층 반사 방지막을 형성하여, 반사를 억제함으로써 다른 면에 형성하는 경우보다, 보다 효과적으로 고스트나 플레어가 보다 억제된 이미지를 얻을 수 있다.

[0125] 상기 광학계 내 광학 소자는 파장역이 400㎚~800㎚인 광선에 대하여 사용될 수 있다. 본 발명의 광학 소자는 결상 광학계 또는 관찰 광학계로서 이용될 수도 있다. 본 발명의 광학계는 물체와 이미지면 사이에 배치된 복수의 광학 소자로 구성될 수도 있다.

[0127] 본 발명의 다른 일 측면은 불화 마그네슘 나노입자들을 포함하는 반사 방지막에 있어서, 불화 마그네슘 나노입자들을, 불화 마그네슘을 포함하는 결합제로 결합시키는 단계를 포함하는, 반사 방지막의 투과도를 향상시키는 방법을 제공한다. 상기 불화 마그네슘 나노입자와 불화 마그네슘을 포함하는 결합제는 전술한 바와 동일하므로 중복 생략을 피하기 위하여 구체적인 설명은 생략한다.

[0129] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 반사 방지막은 나노입자와 결합제의 굴절률이 실질적으로 동일하여 광의 반사율이 낮아져 결과적으로 반사 방지막의 투과도가 우수한 효과가 있으며, 이는 후술하는 실시예, 실험예에 의해 뒷받침된다.

[0131] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예를 통해 상세히 설명한다.

[0132] 단, 후술하는 실시예 및 실험예는 본 발명을 일 측면에서 구체적으로 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0134] **<제조예 1> 불화 마그네슘 나노입자들이 분산된 제1 용액 준비**

[0135] 아세트산 마그네슘 1.73g과 메탄올 38.3g을 혼합하여 아세트산마그네슘메탄올 용액을 준비하였다. 또한, 불화수소산 0.645g과 메탄올 9.3g을 혼합하여 불화수소산메탄올 용액을 준비하였다.

[0137] 입자가 뭉치는 현상을 최소화하기 위해 상기 아세트산마그네슘메탄올을 마그네틱 바로 교반하면서, 상기 불화수소산메탄올 용액을 첨가하였다. 불화수소산메탄올 용액의 첨가를 완료한 후, 오토클레이브 처리(150℃, 24시간)를 하여 $MgF_2$ 나노입자의 성장을 촉진시켰다. $MgF_2$ 나노입자의 성장 반응식은 하기와 같다.

[0138] [반응식 1]

[0139] $Mg(CH_3COO)_2 + 2HF \rightarrow MgF_2 + 2CH_3COOH$

[0141] $MgF_2$ 나노입자의 성장이 끝나면 혼합용액을 냉각한 후 용매를 증발시켜 최초 혼합용액의 1/3으로 부피를 줄이고, 이후 2-프로판올을 첨가하여 용액의 부피를 오토클레이브 처리 직후와 동일하게 유지하여 불화 마그네슘 나노입자들이 분산된 제1 용액을 준비하였다(도 1).

[0143] **<제조예 2> 열처리되어 불화 마그네슘 결합제를 형성할 수 있는 전구체가 분산된 제2 용액 준비**

[0144] 아세트산 마그네슘 1.076 g과 메탄올 10 ml를 교반한다. 아세트산 마그네슘이 녹으면, 트리플루오로아세트산 1.15 ml를 넣고 교반한다. 핫플레이트 온도는 190℃, RPM은 190으로 설정 후 약 1시간 용액을 졸인다. 용액이 겔화가 되면 메탄올을 넣어 녹인 후 총량을 10 ml로 맞춘다. 만들어진 10 ml의 용액은 MgTFA 10 중량% 용액이다. MgTFA 10 중량% 용액의 1 ml와 메탄올의 총량을 10 ml로 맞추면 MgTFA 1 중량% 용액이 제조된다. MgTFA 1 중량% 용액의 1 ml와 메탄올의 총량을 10 ml로 맞추면 MgTFA 0.1 중량% 용액이 제조된다.

[0146] **<실시예 1> 제1용액, 제2용액을 혼합하여 반사 방지막 형성용 조성물 제조**

[0147] 제조예 2에서 준비한 제2 용액 (MgTFA 0.1 중량%, 1 중량%, 10 중량% 용액)을, 제조예 1에서 준비한 제1 용액에 100 μl 씩 각각 첨가하여 MgTFA 0.1 중량%, 1 중량%, 10 중량% 코팅용액, 즉 반사 방지막 형성용 조성물을 제조하였다.

[0149] **<실시예 2> $MgF_2$ 결합제가 포함된 반사 방지막 제조**

[0150] 유리 기판 위에 1000 rpm, 30초 조건으로 상기 실시예 1에서 제조한 반사 방지막 형성용 조성물을 스핀 코팅하고, 150℃에서 건조한다. 이후, 300℃에서 1시간 동안 열처리하여 반사 방지막을 제조하였다. 본 열처리로 인해 마그네슘 트리플루오로아세테이트(MgTFA)가 불화 마그네슘 결합제로 전환되어, 불화 마그네슘 나노입자 간의 결합력이 확보된다.

[0152] **<비교예 1> 결합제가 없는 반사 방지막 제조**

[0153] 제조예 1에서 준비한 제1 용액만 유리 기판 위에 1000 rpm, 30초 조건으로 스핀 코팅하고, 150℃에서 건조한다. 이후, 300℃에서 1시간 동안 열처리하여 반사 방지막을 제조하였다.

[0155] **<비교예 2> $SiO_2$ 결합제가 포함된 반사 방지막 제조**

[0156] 제조예 2에서 준비한 제2 용액을 사용하는 대신, $SiO_2$ 액 (스미세파인 G-200B, 한국 공개특허 제10-2013-0044372호 실시예 1 참조)을 동일한 농도와 양으로 사용하여 반사 방지막 형성용 조성물을 제조하였다. $SiO_2$ 액 내 규소 농도를 상기 제2 용액의 MgTFA 농도와 동일하게 조절하기 위한 목적으로 2-부탄올을 희석 액으로 사용할 수 있다.

[0158] 이후, 유리 기판 위에 1000 rpm, 30초 조건으로 상기 제조한 반사 방지막 형성용 조성물을 스핀 코팅하고, 150℃에서 건조한다. 이후, 300℃에서 1시간 동안 열처리하여 반사 방지막을 제조하였다.

[0160] **<실험예 1> 투과도 평가**

[0161] UV-Vis 분광계(CARY5000)를 사용하여 $MgF_2$ 층이 단면 코팅된 유리기판(실시예 2, 비교예 1, 비교예 2)의 가시광 영역 투과도를 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1, 도 2에 나타내었다.

표 1

[0162]

| 저굴절 나노입자 | 사용한 제1 용액 중 나노입자 함량(wt%) | 결합제 | 사용한 제2 용액 중 결합제 함량(wt%) | 용액점도 (cP) | 투과도 (%) *단면 코팅, 기판두께 1mm | 마모 후 파손여부 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $MgF_2$ | 3 | - | - | 1.39 | 93.2 | × |
| | 3 | $SiO_2$ | 1 | 1.3 | 93.2 | × |
| | 3 | $MgF_2$ | 1 | 1.39 | 95.0 | × |

[0164] 상기 표와 도 2에 나타난 바와 같이,

[0165] $MgF_2$ 결합제가 포함된 반사 방지막의 가시광 영역 투과도가,

[0166] $SiO_2$ 결합제가 포함된 반사 방지막의 가시광 영역 투과도에 비해 상대적으로 현저히 우수한 것으로 나타났다.

[0168] 이는 $SiO_2$ 결합제 자체의 굴절률이 나노입자에 비해 높아 광의 반사율이 높아져 결과적으로 반사 방지막의 투과도가 저하되는 반면,

[0169] $MgF_2$ 결합제의 경우 나노입자와 굴절률이 실질적으로 동일하여 광의 반사율이 낮아져 결과적으로 반사 방지막의 투과도가 우수해지는 점에 기반한 효과임을 알 수 있다.

[0171] **<실험예 2> 내마모성 평가**

[0172] $MgF_2$ 층이 단면 코팅된 유리기판(실시예 2, 비교예 1, 비교예 2)의 내마모성을 평가하였다.

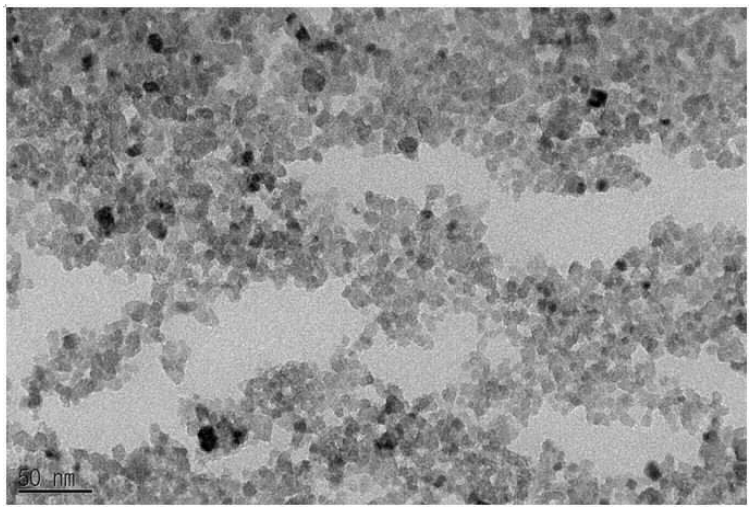
[0173] 보다 구체적으로, 25㎜×25㎜ 기판을 사용하였으며, ISO9211-4에 규정된 내마모 시험 규격(moderate abrasion test; severity 2)을 사용하였다. 내마모 시험기에 천을 부착 (10㎜×10㎜ 면적)하고, 5N의 힘으로 누르면서 100회 왕복시험을 수행하였다(도 3). 본 내마모성 평가는 열처리 전과 후의 차이도 평가하기 위하여 실시예 2, 비교예 1, 비교예 2에서 300℃의 열처리 전에서의 내마모성도 함께 평가하였다.

[0175] 그 결과를 도 4 내지 6에 나타내었다.

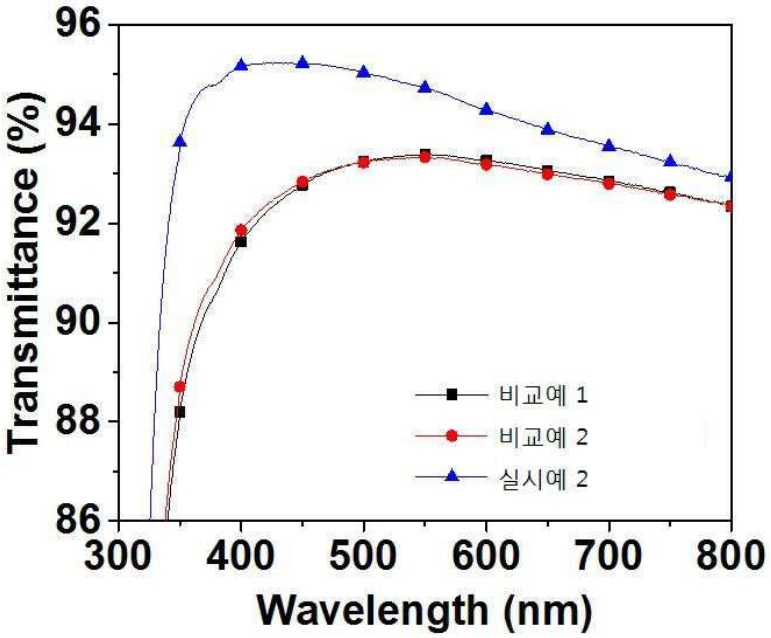
[0177] 도 4 내지 6에 나타난 바와 같이, 결합제가 없는 비교예 1 박막에 비해, $SiO_2$ 또는 $MgF_2$ 결합제를 사용한 비교예 2, 실시예 2의 박막이 상대적으로 우수한 내마모성을 갖는 것으로 나타났다.

## 도면

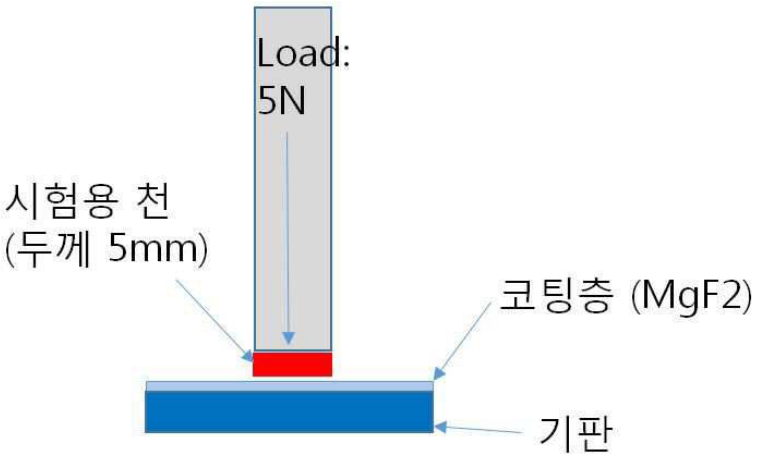
### 도면1



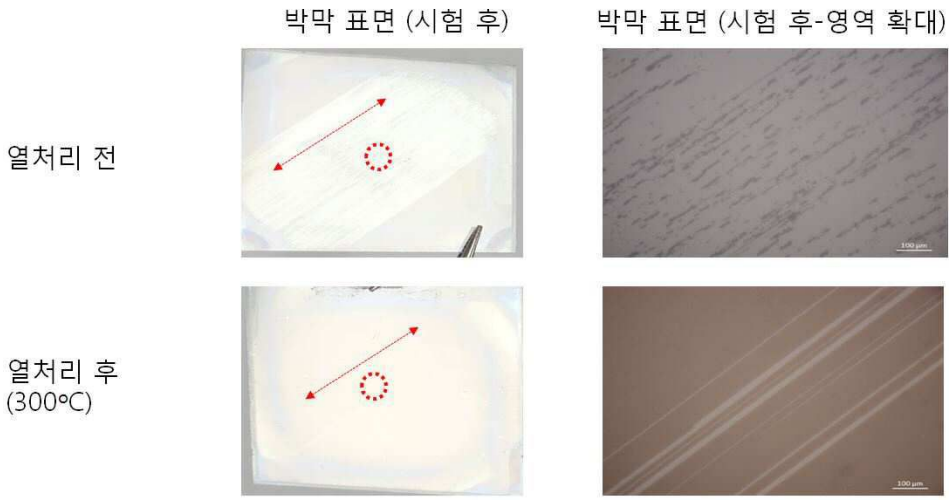
도면2


96
94
92
90
88
86
Transmittance (%)
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)
비교예 1
비교예 2
실시예 2

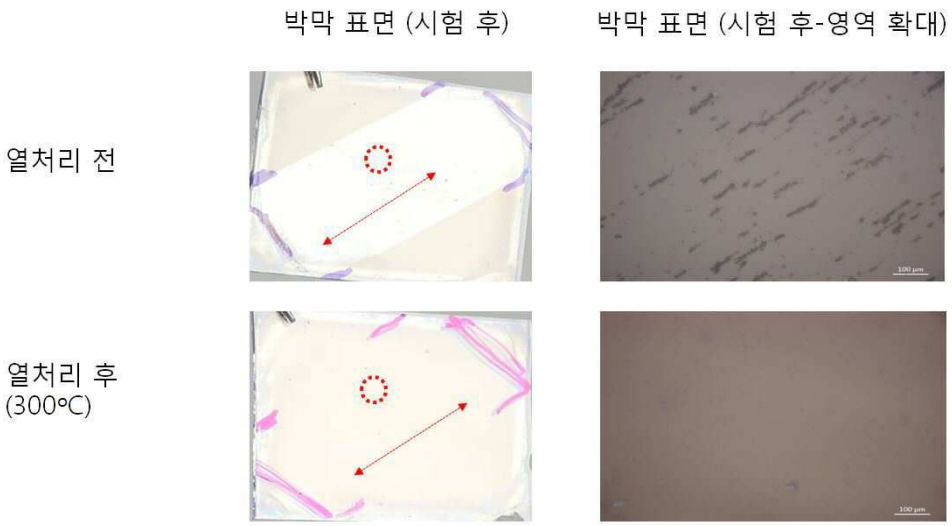
도면3


Load:
5N
시험용 천
(두께 5mm)
코팅층 (MgF2)
기판

도면4


박막 표면 (시험 후)
박막 표면 (시험 후-영역 확대)
열처리 전
열처리 후
(300℃)

도면5


박막 표면 (시험 후)
박막 표면 (시험 후-영역 확대)
열처리 전
열처리 후
(300℃)

도면6


박막 표면 (시험 후)
박막 표면 (시험 후-영역 확대)
열처리 전
열처리 후
(300℃)