



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년04월23일  
(11) 등록번호 10-2243475  
(24) 등록일자 2021년04월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C03C 17/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C03C 17/007 (2013.01)  
C03C 2217/213 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7016811
- (22) 출원일자(국제) 2013년11월26일  
심사청구일자 2018년11월20일
- (85) 번역문제출일자 2015년06월24일
- (65) 공개번호 10-2015-0091344
- (43) 공개일자 2015년08월10일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2013/071927
- (87) 국제공개번호 WO 2014/085414  
국제공개일자 2014년06월05일
- (30) 우선권주장  
61/731,924 2012년11월30일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌  
JP02175601 A\*  
JP2001278637 A\*  
JP2001526798 A\*  
WO2012151097 A1\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
코닝 인코포레이티드  
미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트 플라자
- (72) 발명자  
쿡센코브, 드리트리, 브라디스라보비치  
미국, 뉴욕 14903, 엘미라, 해리스 힐 로드 760
- (74) 대리인  
청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

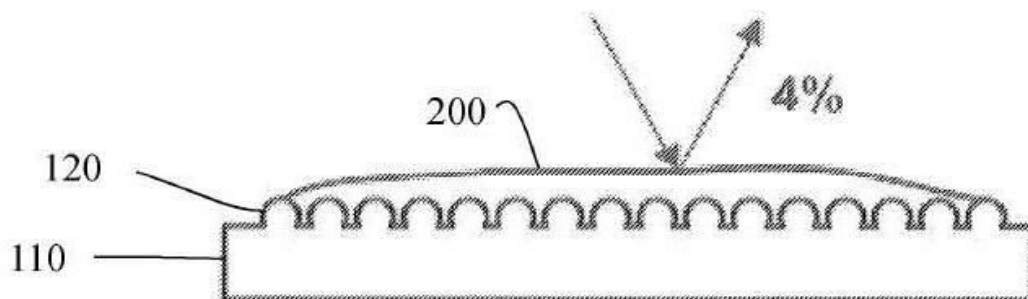
심사관 : 김준규

(54) 발명의 명칭 반사 감소된 유리 물품 및 이를 제조하는 방법 및 용도

(57) 요약

여기에서 반사방지 성질을 가지는 다양한 물품과 이들의 제조 방법 및 그 용도가 개시된다. 반사 방지 성질은 상기 물품의 표면에 통합 반사-방지 요소에 의해 제공된다. 상기 물품은 약 450 nm 내지 약 750 nm 파장에서 측정될 때, 유리 기판 단독의 정반사의 약 85% 이하인 정반사를 보여준다. 상기 물품은 또한 동일한 스펙트럼에 걸쳐서 4% 미만의 정반사를 보여준다.

대표도



(52) CPC특허분류

*C03C 2217/40* (2013.01)

*C03C 2217/42* (2013.01)

*C03C 2217/478* (2013.01)

*C03C 2217/732* (2013.01)

*C03C 2218/111* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

반사 감소된 유리 물품으로서,

유리 기판; 및

상기 유리 기판의 표면 중 적어도 일부분 상의 단일층(monolayer) 내에 정렬(arrange)되며 상기 유리 기판의 표면 중 적어도 일부분과 융합된(fused) 복수의 서브-파장-크기(sub-wavelength-sized)의 볼록 형상(convex features)을 포함하는 통합 반사 감소 요소(integral reduced reflection component)를 포함하며, 여기서 서브-파장-크기는 모든 복수의 볼록 형상 중 가장 긴 단면 치수(cross-sectional dimension)가, 반사 내성이 요구되는 광의 가장 낮은 파장 미만인 것을 의미하고;

여기서 상기 반사 감소된 유리 물품은 450 nm 내지 750 nm 파장에서 측정될 때, 상기 유리 기판 단독의 정반사(spectral reflectance)의 85% 이하인 정반사를 갖는 반사 감소된 유리 물품.

**청구항 2**

청구항 1에 있어서,

상기 복수의 서브-파장 크기의 볼록 형상은 구형인 산화물질의 나노입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 반사 감소된 유리 물품.

**청구항 3**

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 반사 감소된 유리 물품은 상기 유리 기판 및 상기 통합 반사 감소 요소 사이에 위치되는 중간층을 더욱 포함하며, 상기 중간층은 눈부심 방지(glare-resistant) 코팅, 컬러-제공 조성물, 또는 불투명(opacity)-제공 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 반사 감소된 유리 물품.

**청구항 4**

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 유리 기판은 상기 유리 기판의 표면으로부터 상기 유리 기판 내로 연장하는 표면 부분을 가지며, 상기 표면 부분은 상기 유리 기판의 남아 있는 부분보다 더 큰 OH 농도를 갖는 것을 특징으로 하는 반사 감소된 유리 물품.

**청구항 5**

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 반사 감소된 유리 물품은 일부분의 터치-민감 디스플레이 스크린 또는 전자 장치의 커버 플레이트, 전자 장치의 비-터치-민감 요소, 가전 제품 표면, 또는 차량 요소의 표면을 포함하는 것을 특징으로 하는 반사 감소된 유리 물품.

**청구항 6**

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 반사 감소된 유리 물품은:

450 nm 내지 750 nm의 파장을 포함하는 스펙트럼에 걸친 4% 미만의 정반사;

상기 유리 기판의 표면 상에 오일을 포함하는 오염물을 배치한 후, 450 nm 내지 750 nm의 파장을 포함하는 스펙트럼에 걸친 4% 미만의 정반사;

450 nm 내지 750 nm의 파장을 포함하는 스펙트럼에 걸친 적어도 94%의 광학 투과도; 및

ASTM 공정 D1003에 따라 측정하였을 때, 1% 이하의 헤이즈 중 일 이상을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 반사 감소된 유리 물품.

**청구항 7**

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 반사 감소된 유리 물품은 ASTM 테스트 공정 D3363-05에 따라 측정하였을 때, 적어도 6H의 스크래치 내성을 나타내는 것을 특징으로 하는 반사 감소된 유리 물품.

**청구항 8**

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 반사 감소된 유리 물품의 정반사는 크록미터(Crockmeter)를 사용한 최초의 와이핑(wipe) 전의 상기 반사 감소된 유리 물품의 정반사 최초 측정으로부터, 상기 크록미터를 사용한 100 번 와이핑 후 5% 미만, 및 상기 크록미터를 사용한 5000 번 와이핑 후 10% 미만 변화하는 것을 특징으로 하는 반사 감소된 유리 물품.

**청구항 9**

반사 감소된 유리 물품을 제조하는 방법으로서, 상기 방법은:

유리 기판을 제공하는 단계;

단일층 내에 정렬된 복수의 서브-파장-크기의 볼록 형상을 배치함으로써 상기 기판의 표면 중 적어도 일부 상에 통합 반사 감소 요소를 형성하는 단계, 여기서 서브-파장-크기는 모든 복수의 볼록 형상 중 가장 긴 단면 치수가, 반사 내성이 요구되는 광의 가장 낮은 파장 미만인 것을 의미하고; ; 및

상기 복수의 볼록 형상을 상기 기판에 융합하기 위해 상기 기판 상에 배치된 복수의 볼록 형상을 갖는 상기 유리 기판을 수열 처리하는 단계(hydrothermally treating)를 포함하는 반사 감소된 유리 물품을 제조하는 방법.

**청구항 10**

청구항 9에 있어서,

상기 기판 상에 배치된 복수의 볼록 형상을 갖는 상기 유리 기판을 수열 처리하는 단계는:

상기 기판 상에 배치된 복수의 볼록 형상을 갖는 기판을 용기(vessel) 또는 챔버(chamber)에 두는 단계; 및

상기 기판 상에 배치된 복수의 볼록 형상을 갖는 기판을 상승된 온도, 상대 습도, 및 압력 중 적어도 하나에 노출시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 반사 감소된 유리 물품을 제조하는 방법.

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 출원은 2012년 11월 30일에 출원된 미국 가출원 번호 61/731924의 우선권의 이익을 가지며, 여기에 전체로서 병합되어 있다.

[0002] 본 개시는 일반적으로 반사 감소 또는 반사 방지 기술에 관한 것이다. 보다 특징적으로, 여기에 개시된 다양한 구체예는 통합 반사 감소(integrated reduced reflection) 요소를 가지는 유리 물품뿐만 아니라 이들을 제조하는 방법 및 이에 관한 용도에 관한 것으로서, 반사 감소 물품은 개선된 반사 내성 및 내구성을 보여준다.

#### 배경 기술

[0003] 반사 방지 기술은 표면으로부터 빛의 반사를 감소시키거나 및/또는 표면을 통해 빛의 투과를 개선시키는 다양한 응용분야에서 필요하다. 예컨대, 주어진 표면상에 발생하는 외부 광원으로부터 빛이 표면으로부터 반사되고, 반사된 빛 이미지가 사람이 기준(underlying) 표면 및 내용을 잘 인지하는 데 악영향을 미칠 수 있다. 즉, 반사된 이미지는 기준 표면으로부터 이미지가 중첩되어 기준 표면 이미지의 시계(visibility)를 상당히 감소시킨다. 유사하게, 입사광이 내부 광원으로부터 존재할 때, 후면발광(backlit) 표면의 경우처럼 빛의 내부 반사는 사람이 그 표면 및 내용을 잘 인지하는 데 악영향을 줄 수 있다. 이러한 경우, 상기 내부적으로 반사되는 빛은 상기 표면을 통해 투과되는 전체 빛의 양을 감소시킨다. 따라서, 반사 감소 또는 반사 방지 기술이 빛의 외부 및/또는 내부 반사를 최소화시켜, 표면이 의도된 대로 보이도록 해 준다.

[0004] 전자 디스플레이 산업에서 증가된 반사 및/또는 감소된 투과의 악영향을 방지하기 위해, 다양한 반사 방지 기술이 개발되고 있다. 그러한 기술들은 감소된 반사 표면을 제공하기 위하여 디스플레이 스크린 또는 윈도우 표면에 직접 적용되는 접착 필름의 용도를 포함한다. 어떤 경우에는, 이들 접착 필름이 스크린으로부터 반사를 방지하기 위하여 추가적인 멀티플 인터페이스 간섭(interference) 코팅으로 코팅될 수 있다. 불행히도, 접착 필름을 적용하는 동안, 공기가 디스플레이 스크린 및 상기 필름 사이에 자주 트랩된다. 이러한 결과 에어 포켓이 생겨 보기 흉하며, 디스플레이 이미지가 적절히 보여지는 것을 방해한다. 추가적으로, 그러한 필름은 사용동안 쉽게 스크래치될 수 있고, 따라서 오랜 사용을 위해 견뎌야 하는 내구성을 감소시킨다. 접착 필름에 대한 초점보다는, 택일적인 반사 방지 기술로서 디스플레이 표면에 직접 배치되는 코팅을 시행하고 있다. 그러한 코팅은 사용 동안 발생하는 에어포켓과 관련있는 이슈를 피할 수 있지만 개선된 내구성을 반드시 제공하지는 못하고 있다. 예컨대, 불소화된 폴리머와 같은 몇몇 현존하는 폴리머계 반사 방지 코팅은 유리에 접착력이 나쁘고 및/또는 낮은 스크래치 내성을 가진다. 추가로, 화학적으로 강화된 유리에 적용되었을 때, 몇몇 현존하는 코팅 기술은 기존 유리 강도를 실질적으로 감소시킬 수 있다. 예컨대, 졸-겔계 코팅은 통상 고온의 경화(curing) 단계를 요구(예컨대, 약 400 °C 이상) 하는 바, 강화공정 후 화학적으로 강화된 유리에 적용되었을 때, 이들은 강화 동안 유리에 부여된 유리한 압축 스트레스를 감소시킬 수 있다. 한편, 만일 상기 졸-겔계 코팅이 사전에 유리 물품에 적용된다면, 후-코팅 화학적 강화는 바람직한 수준의 압축 스트레스를 부여하는 데 효과적이지 않을 수 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0005] 따라서, 현존하는 기술과 관련한 단점이 없는 개선된 반사 방지 기술에 대한 요구가 여전히 남아있다. 본 발명은 현존 기술의 단점을 극복한 개선된 반사 방지 기술을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0006] 여기에서 반사방지 성질을 가지는 다양한 물품과 이들의 제조 방법 및 그 용도가 개시된다. 반사 방지 성질은 상기 물품의 표면에 integral 반사-방지 요소 방법에 의해 제공된다.

[0007] 본원 발명의 제 1 측면은 유리 기판; 및 상기 유리 기판의 적어도 일부분의 표면에 통합 반사 감소 조성물을 포함한다. 하나 이상의 구체예의 유리 물품은 약 450 nm 내지 약 750 nm 파장에서 측정될 때 유리 기판 단독의 정반사(spectral reflectance)의 약 85% 이하인 정반사를 보여준다. 하나 이상의 구체예에서, 유리 물품은 약 450 nm 내지 약 750 nm의 파장을 포함하는 스펙트럼에 걸쳐서 정반사가 4% 미만을 보여준다. 다른 구체예에서, 반사 감소된 유리 물품의 정반사는 크록미터(Crockmeter)를 사용해서 최초의 와이핑(wipe) 전 반사 감소된 유리 물품의 정반사 최초 측정으로부터, 크록미터(Crockmeter)를 사용해서 100 번 와이핑(wipes) 후 약 5% 미만으로 변화를 보여준다. 하나 이상의 특정 구체예에서, 감소된 유리 물품의 정반사는 크록미터(Crockmeter)를 사용해서 최초의 와이핑(wipe) 전 반사 감소된 유리 물품의 정반사 최초 측정으로부터, 크록미터(Crockmeter)를 사용해서 5000 번 와이핑(wipes) 후 약 10% 미만으로 변화를 보여준다.

[0008] 상기 유리 물품은 약 450 nm 내지 약 750 nm의 파장을 포함하는 스펙트럼에 걸쳐서 적어도 약 94%의 광학 투과도를 보여줄 수 있다. 하나 이상의 구체예에서 상기 유리 물품은 ASTM 공정 D1003에 따라 측정하였을 때, 헤이즈가 약 1% 이하를 보여줄 수 있다. 다른 구체예에서 상기 유리 물품은 ASTM 테스트 공정 D3363-05에 따라 측정하였을 때, 스크래치 내성이 적어도 6H를 보여줄 수 있다. 또다른 구체예에서, 상기 유리 물품은 수증기 함량 및/또는 산소 함량이 약 1% 미만을 포함하는 가스 환경내에서 약 100 °C 이상의 온도에서 건조된 표면을 추가적으로 포함할 수 있다. 상기 가스상 환경은 결합된 수증기 및 산소 함량 약 1% 또는 수증기 함량 1% 및 산소함량 약 1%를 포함할 수 있다. 상기 가스상 환경은 아르곤, 질소 또는 이들의 조합과 같은 불활성가스를 포함할 수 있다.

[0009] 상기 물품에 사용되는 유리 기판은 실리케이트 유리, 보로실리케이트 유리, 알루미늄실리케이트 유리 또는 보로 알루미늄실리케이트 유리를 포함할 수 있다. 상기 유리 기판은 선택적으로 알칼리 또는 알칼리 토류 개질제를 포함할 수 있다. 상기 유리 기판의 적어도 하나의 구체예는 유리 기판의 일부 표면이, 유리 기판의 표면으로부터 유리 기판 내로 연장되고, 유리 기판의 남아 있는 일부보다 더 큰 OH 농도를 가지는 유리 기판의 일부 표면을 포함할 수 있다. 하나 이상의 구체예에서, 상기 유리 기판은 평균 두께 약 2mm 이하일 수 있다.

[0010] 하나 이상의 구체예에서, 상기 통합 반사 감소 요소는 상기 기판의 표면 중 단일층내에 배열된 복수의 서브-파

장 크기의 볼록 형상을 포함한다. 상기 복수의 서브-과장 크기의 볼록 형상은 구형 또는 실질적으로 구형일 수 있으며, 산화물질을 포함하는 나노입자일 수 있다.

- [0011] 상기 유리 물품은 상기 기관 및 상기 통합 반사 감소 요소, 사이에 위치하는 중간층을 선택적으로 포함할 수 있다. 상기 중간층은 눈부심 방지(glare-resistant)코팅, 컬러-제공 조성물, 또는 불투명(opacity)-제공 조성물을 포함할 수 있다.
- [0012] 하나 이상의 구체예에서, 여기에 개시된 유리 물품은 적어도 일부분의 터치-민감 디스플레이 스크린, 또는 전자 장치의 커버 플레이트, 전자 장치의 비-터치-민감 요소, 가전 제품 표면, 또는 차량 요소의 표면을 포함할 수 있다.
- [0013] 반사 감소된 유리 물품을 제조하는 방법의 제 2 측면이 여기에서 개시된다. 하나 이상의 구체예에서, 상기 방법은 유리 기관을 제공하는 단계; 및 여기에서 개시된 바와 같이 상기 기관의 표면 중 적어도 일부의 기관 상의 통합 반사 감소 요소(component)를 형성하는 단계를 포함한다. 상기 방법은 상기 표면에 복수의 볼록 형상을 배치(disposing)하는 단계; 및 상기 복수의 볼록 형상을 상기 기관에 융합(fusion)하기 위해 기관상에 배치된 복수의 볼록 형상을 가진 기관을 수열 처리하는 단계(hydrothermally treating)를 특징적으로 포함할 수 있다.
- [0014] 하나 이상의 구체예에서, 유리 기관을 수열 처리하는 단계는 기관상에 배치된 복수의 볼록 형상을 가지는 기관을 용기(vessel) 또는 챔버(chamber)에 두는 단계; 및 기관상에 배치된 복수의 볼록 형상을 가지는 기관을 적어도 하나의 향상된 온도(예컨대, 600 °C, 610 °C, 또는 약 100 °C 내지 유리 기관의 연화온도 미만의 온도 범위), 상대 습도(예컨대, 적어도 약 90%, 초기 상대 습도의 적어도 약 50%) 및 적어도 약 50% 수증기를 포함하는 가스상 환경 및/또는 압력(예컨대, 상압 또는 1 기압 이상) 하에 노출시키는 단계를 포함한다. 어떤 구체예에서, 그러한 노출은 밀봉된 압력 용기내에서 수행된다. 어떤 구체예에서, 그러한 노출은 적어도 50% 수증기로 구성된 가스상 환경내에서 수행된다.
- [0015] 하나 이상의 구체예에서, 기관상에 배치된 복수의 볼록 형상을 가지는 기관을 수열 처리하는 단계는 기관상에 배치된 복수의 볼록 형상을 가지는 기관을 추가적으로 반응성 증기 또는 수분함량 1% 미만의 무산소 가스에서, 온도는 유리 기관의 어닐링점 및 연화점 사이, 또는 약 100 °C 내지 유리 기관의 연화점 아래에서 노출시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0016] 하나 이상의 구체예에서, 상기 방법은 상기 기관 및 복수의 볼록 형상을 물, 높은 pH 용액 또는 아민 용액으로 습윤화(wetting)하는 것을 추가적으로 포함할 수 있다. 상기 방법은 통합 반사 감소를 형성하는 단계 전에 상기 기관의 적어도 일부분의 표면에 중간층을 형성하는 단계를 추가적으로 포함할 수 있으며, 상기 방법은 복수의 볼록 형상 상에 청소용이층(easy-to-clean layer)을 배치하는 단계를 추가적으로 포함할 수 있다.
- [0017] 전술한 간략한 과제해결수단 및 후술하는 다양한 구체예를 개시한 상세한 설명은 청구된 주제의 본성 및 특징을 이해하기 위해 개괄 또는 프레임워크로 제공되는 의도라고 이해되어야 한다. 첨부된 도면은 다양한 구체예의 더 나은 이해를 제공하는 의도로 첨부되어 본 명세서의 일부에 병합되고 일부를 구성한다. 도면은 여기에 기재된 다양한 구체예를 예시하며, 상세한 설명과 함께 청구된 주제의 규칙 및 작용을 설명하기 위해 제공된 것이다.

**발명의 효과**

- [0018] 물품의 표면에 통합 반사-방지 요소를 제공하여, 반사방지 성질이 우수한 다양한 물품과 이들의 제조 방법 및 그 용도가 개시된다.

**도면의 간단한 설명**

- [0019] 도 1a 내지 1i는 유리 기관 표면에 융합된 다양한 볼록 형상을 도시한 예시적인 단면도이다.  
 도 2a-2b는 하나 이상의 구체예에 따른 볼록 형상을 가진 유리 기관 및 다층, 간섭계(interference-based) 반사 방지 코팅을 가진 공지 유리 기관의 예시적인 단면도이다.  
 도 3a 및 3b는 실시예 1에 따른 유리 기관 상에 배치된 실리카 나노입자의 단일층의 SEM 이미지이다. .  
 도 4a 내지 4c는 실시예 1에 따른 유리 기관 상에 융합된 실리카 나노입자의 단일층의 SEM 이미지이다.  
 도 5a 내지 5c는 실시예 1에 따른 다양한 물품의 정반사를 그래프로 도시한 것이다.  
 도 6a 및 6b는 실시예 2에 따른 유리 기관 상에 융합된 직경 100nm를 가진 실리카 나노입자의 단일층의 SEM

이미지이다.

도 7a 및 7b는 실시예 2에 따른 유리 기판 상에 융합된 직경 200 nm를 가진 실리카 나노입자의 단일층의 SEM 이미지이다.

도 8은 실시예 3에 따른 다양한 물품의 총 반사 스펙트럼들(정반사 및 확산 반사 합)을 도시한다.

도 9a -9f 는 실시예 4에 따른 다양한 물품의 정반사를 도시한다.

도 9a -9f 는 실시예 4에 따른 다양한 물품의 정반사를 도시한다.

도 10a - 10h는 실시예 6에 따른 튜브 퍼니스 처리 후 다양한 물품의 반사 스펙트럼들을 도시한다.

도 11a 및 11b는 실시예 7에 따른 에칭 후 유리 기판에 융합된 직경 200 nm를 가진 실리카 나노입자의 단일층의 SEM 이미지이다.

이들 측면과 다른 측면, 장점 및 핵심적인 특징은 후술하는 명세서, 첨부된 도면 및 청구항으로부터 분명해질 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0020] 도면과 관련하여, 유사 참조 번호는 몇 개의 뷰에 걸쳐서 유사한 부분을 나타내며, 실험적인 구체에는 상세하게 설명될 것이다. 본 상세한 설명에 걸쳐서, 다양한 구성요소는 특정 값들이나 파라미터를 가지는 것으로 확인될 수 있다. 그러나, 이러한 아이탬은 본 개시의 예시적인 것으로서 제공된 것이다. 실제, 예시적인 구체에는 다양한 측면 및 개념을 제한하지 않으며, 많은 다양한 파라미터들, 크기들, 범위들 및/또는 값들이 실행가능하다. 유사하게, 용어 "제 1(first)", "제 2(second)", "1차(primary)", "2차(secondary)", "탑(top)", "바텀(bottom)", "원거리의(distal)", "근거리의(proximal)" 등은 어떠한 순서, 함량 또는 중요성을 나타내는 것이 아니라, 하나의 요소를 다른 것과 구별하기 위한 것이다. 또한, 용어 중 단수 "a", "an" 및 정관사 "the"는 양을 한정하는 것이 아니라 관련 아이탬의 "적어도 하나"의 의미로 기재된 것이다.

[0021] 여기에서, 개선된 (더 낮은) 반사 및 높은 내구성을 가진 다양한 유리 물품과 이들의 제조 방법 및 용도가 개시된다. 여기에서 사용된, 용어 "반사 방지(anti-reflection)" 또는 "반사 감소된(reduced reflection)"은 일반적으로 여기에서 개시된 반사 감소요소를 포함하지 않는 동일한 유리 물품과 비교했을 때, 흥미있는 특정 스펙트럼 범위에서, 표면에 일어나는 빛의 정반사가 더 낮은 것을 보여주는 표면의 능력을 말한다.

[0022] 일반적으로, 개선된 물품은 유리 기판 및 그들의 표면의 적어도 일부 상에 통합 반사 감소 요소를 포함한다. 통합 반사 감소 요소는 물품에 통합 반사 감소 요소가 부족한 유사 또는 동일한 물품과 비교하여 적어도 약 450 nm 내지 약 750 nm의 파장 범위에서 개선된 (더 낮은) 반사를 보여주는 물품을 보여주는 장점이 있다. 즉, 통합 반사 감소된 구성요소는 물품 표면으로부터 적어도 실질적인 가시광 (약 380 nm 내지 약 750 nm 범위에서)의 정반사를 감소시키는 것을 제공한다. 또한, 아래에서 보다 상세히 기재할 것으로서, 개선된 물품은 다른 개선된 특징 중에서도 높은 투과도, 낮은 헤이즈 및 높은 내구성을 보여줄 수 있다.

[0023] 전술한 바 대로, 상기 기판 자체는 유리 물질로부터 생성된다. 개선된(더 낮은) 반사는 다양한 유리 기판으로부터 얻을 수 있기 때문에 유리 선택은 특정 조성물에 제한되는 것은 아니다. 예컨대, 선택된 물질은 광범위한 범위의 실리케이트 유리, 보로실리케이트 유리, 알루미늄실리케이트 유리 또는 보로알루미늄실리케이트 유리 조성물을 포함하며, 이들은 선택적으로 알칼리 및/또는 알칼리 토류 개질제를 포함할 수 있다. 예시적으로, 하나의 유리 조성물은 다음의 구성성분을 포함한다: 58-72 몰 퍼센트(mol%) SiO<sub>2</sub>; 9-17mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2-12mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 8-16

mol% Na<sub>2</sub>O; 및 0-4 mol % K<sub>2</sub>O, 여기에서 상기 비율  $\frac{Al_2O_3(mol\%) + B_2O_3(mol\%)}{\sum modifiers (mol\%)} > 1$ , 여기에서 상기 개질제는 알칼리 금속 산화물을 포함한다. 다른 예시적인인 유리 조성물은 다음의 구성성분을 포함한다: 61-75 mol% SiO<sub>2</sub>; 7-15 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0-12mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 9-21 mol% Na<sub>2</sub>O; 0-4 mol% K<sub>2</sub>O; 0-7 mol% MgO; 및 0-3 mol% CaO. 다른 예시적인 유리 조성물은 다음의 구성성분을 포함한다: 60-70 mol% SiO<sub>2</sub>; 6-14 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0-15 mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0-15 mol% Li<sub>2</sub>O; 0-20 mol% Na<sub>2</sub>O; 0-10 mol% K<sub>2</sub>O; 0-8 mol% MgO; 0-10 mol% CaO; 0-5 mol% ZrO<sub>2</sub>; 0-1 mol% SnO<sub>2</sub>; 0-1 mol% CeO<sub>2</sub>; 50 ppm미만의 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 및 50 ppm 미만의 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 여기에서 12 mol% ≤ Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O ≤ 20 mol% 및 0 mol% ≤ MgO + CaO ≤ 10 mol%. 다른 예시적인 유리 조성물은 다음의 구성성분을 포함한다: 55-75 mol%

SiO<sub>2</sub>, 8-15 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10-20 mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0-8% MgO, 0-8 mol% CaO, 0-8 mol% SrO 및 0-8 mol% BaO. 또 다른 예시적인 유리 조성물은 다음의 구성성분을 포함한다: 적어도 하나의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 적어도 하나의 알칼리 금속 산화물 또는 알칼리 토금속 산화물, 여기에서  $15 \text{ mol\%} \leq (\text{R}_2\text{O} + \text{R}'\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2) - \text{B}_2\text{O}_3 \leq 4 \text{ mol\%}$ , 여기에서, R 은 Li, Na, K, Rb, 및/또는 Cs, 및 R'는 Mg, Ca, Sr, 및/또는 Ba 일 수 있다. 예컨대, 이러한 유형의 하나의 특징적인 조성물은 약 62 mol% 내지 약 70 mol% SiO<sub>2</sub>; 0 mol% 내지 약 18 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0 mol% 내지 약 10 mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0 mol% 내지 약 15 mol% Li<sub>2</sub>O; 0 mol% 내지 약 20 mol% Na<sub>2</sub>O; 0 mol% 내지 약 18 mol% K<sub>2</sub>O; 0 mol% 내지 약 17 mol% MgO; 0 mol% 내지 약 18 mol% CaO; 및 0 mol% 내지 약 5 mol% ZrO<sub>2</sub>을 포함한다. 또다른 예시적인 유리 조성물은 다음의 구성성분을 포함한다: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 및 적어도 하나의 알칼리 금속 산화물 (R<sub>x</sub>O), 여기에서  $0.75 \leq [(\text{P}_2\text{O}_5(\text{mol\%}) + \text{R}_x\text{O}(\text{mol\%})) / \text{M}_2\text{O}_3(\text{mol\%})] \leq 1.2$ , 여기에서 M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 또다른 예시적인 유리 조성물은 다음의 구성성분을 포함한다: 적어도 약 4 mol% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 여기에서 (M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(mol%)/R<sub>x</sub>O(mol%)) < 1, 여기에서 M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 및 여기에서 R<sub>x</sub>O는 유리에 존재하는 1가 및 2가 양이온 산화물의 합계이다. 또다른 예시적인 유리 조성물은 다음의 구성성분을 포함한다: 적어도 약 50 mol% SiO<sub>2</sub>, 약 9 mol% 내지 약 22 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 약 4.5 mol% 내지 약 10 mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 약 10 mol% 내지 약 20 mol% Na<sub>2</sub>O; 0 mol% 내지 약 5 mol% K<sub>2</sub>O; 적어도 약 0.1 mol% MgO 및 /또는 ZnO, 여기에서  $0 \leq \text{MgO} + \text{ZnO} \leq 6$ ; 및, 선택적으로, 적어도 하나의 CaO, BaO, 및 SrO, 여기에서  $0 \text{ mol\%} \leq \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} \leq 2 \text{ mol\%}$ . 또 다른 예시적인 유리 조성물은 다음의 구성성분을 포함한다: 64-71 mol% SiO<sub>2</sub>; 9-12 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 7-12 mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1-3 mol% MgO; 및 6-11.5 mol% CaO, 0-2 mol% SrO; 0-0.1 mol% BaO; 여기에서  $1.00 \leq \sum[\text{RO}] / [\text{Al}_2\text{O}_3] \leq 1.25$ , 여기에서 [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 농도이며  $\sum[\text{RO}]$ 는 MgO, CaO, SrO, 및 BaO 농도의 합이다; 및 여기에서 상기 유리는 적어도 하나의 다음의 조성적 특징을 가진다: (i) 산화물 기준으로, 상기 유리는 최대 0.05 몰 퍼센트 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 를 포함한다; (ii) 산화물 기준으로, 유리는 적어도 0.01 몰 퍼센트 SnO<sub>2</sub>를 포함한다.

[0024] 하나 이상의 구체예에서, 상기 유리 기판은 이들 조성물 내에서 알칼리 이온을 포함할 수 있고, 이들 알칼리 이온은 유리 기판 표면 밑에서 적어도 일부의 유리 기판 내에서 존재할 수 있다. 알칼리 이온을 가진 유리 기판의 부분은 층(layer)을 포함할 수 있다. 이론에 한정되지 않고, 알칼리 이온의 존재는 수열처리에 이익이 되어 더 빠른 속도 및/또는 더 낮은 온도에서 효과적일 수 있다. 수화된 알칼리-풍부 유리는 감소된 용융(melting) 온도를 가져 결과적으로 상기 표면 층이 용융되어 전체 기판을 용융시키지 않고 나노입자와 융합(fuse) 될 수 있는 것으로 생각된다. 추가적으로 또는 택일적으로, 알칼리 이온은 유리 기판 표면에서 물 분자와 결합하여, 강한 염기 용액을 형성하며, 이들은 알려진 바대로 공격적이 되어(aggressive) 실리카 물질의 나노입자를 용해시켜 상기 융합을 도울 수 있다.

[0025] 유리 기판은 다양한 물리적 형태를 채용할 수 있다. 즉, 횡단면도로부터(cross-sectional perspective), 기판은 편평 또는 평면(flat or planar), 또는 커브 및/또는 날카롭게 구부러진 형태일 수 있다. 유사하게, 한 개의 일체(unitary) 물체 또는 다층의 구조 또는 라미네이트 일 수 있다. 나아가 기판은 선택적으로 어닐링/또는 강화(예컨대, 열 처리(tempering), 화학적 이온교환 또는 다른 공정 등)될 수 있다.

[0026] 통합 반사 감소 요소는 일반적으로 복수의 서브-파장-사이즈 볼록 형상(convex features)을 포함하며, 이들은 유리 기판의 적어도 일부의 표면상의 단일층 내에 배열되어 돌출(protrusion)로 나타난다. 여기에서 사용된, 용어 "통합(integral)"은 반사 감소 요소가 기판 표면 (또는 선택적 중간층의 표면)과 직접 물리적으로 상호작용(communication)하는 상태이며, 반사 감소 요소 및 기판 표면(또는 선택적인 중간층의 표면)은 단일 일체 바디를 의미하며, 이들은 반사 감소 요소의 개별적인 구성성분(constituents)과 기판 표면(또는 선택적 중간층의 표면)을 융합시켜 형성된다.

[0027] 또한, 여기에서 사용된, 용어 "서브-파장-사이즈(sub-wavelength-sized)"는 모든 복수의 볼록 형상 중 가장 긴 단면 치수(cross-sectional dimension)가, 반사 내성을 가지는 것이 바람직한 파장 중 가장 낮은 빛 파장보다 작은 것을 의미한다. 대부분의 구체예에서, 반사 감소 유리 물질은 약 450 nm 내지 약 750 nm 파장에서 반사가 적어도 감소된 것을 제공한다. 따라서, 이들 구체예에서, 모든 복수의 볼록 형상 중 가장 긴 단면 치수는 약 450 nm 보다 작을 것이다. 이들 구체예에서, 반사 내성이 전체 가시 스펙트럼 (예컨대, 약 380 nm 내지 약 750 nm)에 걸쳐서, 모든 복수의 볼록 형상 중 가장 긴 단면 치수는 약 380 nm 보다 작을 것이다. 하나 이상의 특정 구체예에서, 모든 복수의 볼록 형상 중 가장 긴 단면 치수는 약 300nm 내지 약 380nm, 약 310 nm 내지 약 350

nm, 약 320 nm 내지 약 340 nm 범위에 있으며, 모든 범위와 준-범위 사이에 있을 것이다. 특정 실시예의 모든 복수의 볼록 형상 중 가장 긴 단면 치수는 300nm, 310 nm, 320 nm, 330nm, 340 nm 및 350nm를 포함한다.

[0028] 어떤 구체예에서, 모든 복수의 볼록 형상 중 가장 긴 단면 치수가 약 150 nm 내지 약 250 nm 사이로 감소될 수 있어, 헤이즈를 조절 또는 감소시킬 수 있으며, 보다 상세히는 아래에서 기술한다. 몇몇 경우에, 모든 복수의 볼록 형상 중 가장 긴 단면 치수가 감소되어 상기 물품의 표면당 헤이즈 약 6% 미만, 약 4% 미만, 약 2% 미만, 심지어 약 1% 미만을 달성할 수 있다. 모든 복수의 볼록 형상 중 가장 긴 단면 치수는 180 nm, 190 nm, 200 nm, 210 nm, 220 nm 및 230 nm일 수 있다.

[0029] 여기에서 사용된 용어 "가장 긴 단면 치수(longest cross-sectional dimension)"는 기관 표면과 평행한 볼록 형상의 특정 치수를 의미한다. 따라서, 분명하게 하기 위해, 볼록 형상이 구형일 때, 가장 긴 단면 치수는 모든 복수의 구형 특징들 중 가장 긴 직경이다; 볼록 형상이 타원형일 때, 가장 긴 단면 치수는 기관 표면에 평행하고 타원의 장축을 따르는 복수의 타원형 특징들 중 가장 긴 직경이다; 볼록 형상이 불규칙한 형태일 때, 가장 긴 단면 치수는 기관 표면에 평행한 주변(perimeter) 상에 가장 먼 2개의 지점 사이에서 복수의 불규칙한-형태에 대한 가장 긴 선이다.

[0030] 복수의 서브-과장-사이즈 볼록 형상은 일반적으로 기관 표면 상에 무작위로 팩킹될 수 있다. 무작위 팩킹은 일반적으로 말해서 단-범위(short range) 또는 장-범위(long range) 팩킹 순서가 존재하지 않지만, 팩킹 밀도(예컨대 단위 면적당 형상들 수, 또는 형상들에 의한 표면 커버 범위)는 유리 기관 표면 위에서 실질적으로 균일하다. 기술분야에 알려진 이론적으로 가장 큰 팩킹 밀도를 가지는 육방밀집팩킹(Hexagol close packing)과 비교하여, 형상들의 표면 커버 범위는 HCP와 비교하여 50-100% 내에 존재할 수 있으며, 보다 특징적으로 HCP와 비교하여 60-90% 내 존재할 수 있다.

[0031] 대부분의 구체예에서 복수의 서브-과장-사이즈의 볼록 형상은 구형 또는 실질적인 구형 입자의 산화물질일 수 있다. 그러한 물질은 내구성, 마모 내성을 제공하며, 유리 기관에 가까운 낮은 굴절율을 가진다. 그러한 물질의 예는 세륨, 지르코늄, 알루미늄, 티타늄, 마그네슘, 실리콘 등이다. 몇몇 구체예에서, 볼록 형상은 단일 물질 또는 일반적으로 물질들의 균일한 혼합물을 포함한다; 다른 구체예에서 볼록 형상은 코어/셸 배열(configuration)내에서 배열될 수 있다. 나노입자가 기관(또는 선택적인 중간층의 표면)과 융합될 때, 나노 입자는 다양한 외관을 채택할 수 있으며, 이들 예는 도 1에 도시되어 있다. 예컨대, 나노입자가 표면과 융합된 하나의 모드는 도 1a- 1c에서 보이는 바와 같이 "싱킹(sinking)" 입자 외관을 보여준다. 나노 입자 융합의 다른 모드는 도 1d-1f에서 보여지는 바, "넥킹(necking)" 입자 외관을 보여준다. 또 다른 나노 입자 융합의 다른 모드는 도 1g-1i에서 보여지는 바, "포 모양(paw-shaped)" 돌출을 보여주는 바, 이들은 나노입자의 일부가 기관 표면의 물질내로 용해될 때 형성되는 커팅 아래 부분(undercut) 영역 때문이다.

[0032] 나노 입자(또는 다른 형태의 볼록 형상) 융합 양, 나노입자 크기, 공정 조건 등에 기초하여 다른 기하학적 형상이 얻어질 수 있음을 주목해야 한다. 그러나, 분명하게 하기 위해, 통합 반사 감소 요소는 유리 기관 자체내에서 어떠한 보이드(void), 핏츠(pits) 또는 다른 형태를 만들면서 생성되는 것이 아니다. 즉, 통합 반사 감소 요소는 유리 기관 자체내에서 어떠한 보이드(void), 핏츠(pits) 또는 다른 눌림(depression)이 없이 물품의 외관이 여기에 기재된 유리 물품과 유사할 수 있다. 나아가 통합 반사 감소요소는 볼록 형상 및 기관 표면 사이에 접촉을 유지하기 위해 접착제 또는 다른 물질 사용에 의해 형성되는 것이 아니다. 즉, 통합 반사 감소요소는 유리 기관 자체내에서 어떠한 접착제 또는 다른 물질 사용이 없지만, 물품의 외관이 여기에 기재된 유리 물품과 유사할 수 있다. 나아가 복수의 볼록 형상 또는 나노입자가 표면 접촉을 증가시키기 위한 처리가 없다. 이들 다른 물품은 광학 현미경, 전자 현미경, 마이크로탐침(microprobe) 분석과 같은 알려진 분석 툴을 사용하여 여기에 기재된 유리 물품과 구별될 수 있다. 나아가, 몇몇 구체예에서, 하나 이상의 나노 입자 또는 다른 형태의 볼록 형상은 서로 서로 융합 및 유리 기관과 융합될 수 있다. 몇몇 예에서, 나노입자 또는 다른 형태의 볼록 형상 사이의 융합은 적어도 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% 또는 심지어 모든 나노입자와 융합될 수 있거나 또는 다른 형태의 볼록 형상은 융합되어 적어도 하나의 다른 나노입자 또는 다른 형태의 볼록 형상이 될 수 있다. 몇몇 특정 구체예에서는, 어떠한 나노입자 또는 다른 형태의 볼록 형상이 다른 나노입자 또는 다른 형태의 볼록 형상과 분리되지 않을 수 있거나 또는 접촉하지 않을 수 있다.

[0033] 어떤 구체예에서, 코팅된 물품은 유리 기관 및 통합 반사 감소요소 사이에 중간에 놓인 층을 포함할 수 있다. 이들 선택적인 중간층은 물품에 추가적인 기능 또는 특징(예컨대, 눈부심 내성 또는 반-눈부심 성질, 착색, 불투명 및/또는 기타)를 제공하는 데 사용될 수 있다. 단, 이들 선택 층이 통합 반사 감소요소의 볼록 형상을 위해 접착제 또는 체결 수단(fastening means)로서 제공되지 않을 것을 조건으로 한다. 그러한 물질은 본 개시가

속하는 당업자에게 공지이다.

- [0034] 전술한 반사 감소 유리 물품을 제조하는 방법은 일반적으로 유리 기판을 제공하는 단계, 상기 기판의 적어도 일부분 상에 상기 통합 반사 감소 요소를 형성하는 단계를 포함한다. 그러나, 이들 구체예에서, 선택적인 중간층이 수행될 때, 상기 방법은 통합 반사 감소 요소를 형성하기 전에 기판 표면의 적어도 일부분 상에 중간층을 형성하는 추가적인 단계를 일반적으로 포함한다. 중간층이 수행될 때, 통합 반사 감소 요소에 의해 커버되는 기판의 표면 분획(fraction)은 중간층에 의해 커버되는 표면 분획과 같을 필요는 없다.
- [0035] 유리 기판에 사용되는 물질 선택, 통합 반사 감소 요소 및 선택적인 중간층은 최종 물품에 바람직한 특정 응용 분야에 따라 결정될 수 있다. 그러나 일반적으로 특정 물질은 전술한 것으로부터 선택될 것이다.
- [0036] 기판 준비(provision)는 이미 제조된(as-manufactured) 유리 물체의 선택을 포함할 수 있거나 또는 이미 제조된 유리 물체를 선택적인 중간층 또는 나노기공의 코팅을 형성하기 위한 준비과정에서 처리되도록 할 수 있다. 그러한 예비-코팅 처리의 예는 물리적 또는 화학적 세척, 물리적 또는 화학적 강화, 물리적 또는 화학적 에칭, 물리적 또는 화학적 폴리싱, 어닐링, 셰이핑(shaping) 및/또는 기타등을 포함할 수 있다. 그러한 공정은 본 개시에 속한 당업자에게 알려져 있다.
- [0037] 일단 유리 기판이 선택 및/또는 준비되면, 선택적인 중간층 또는 통합 반사 감소 요소가 제조될 수 있다.
- [0038] 만일 선택적인 중간층이 수행되면, 화학적 증기 부착 (CVD) (예컨대, 플라즈마-증진 CVD, 에어로졸보조(aerosol-assisted)-CVD, 금속 유기 CVD, 및 기타)등의 다양한 화학적 방법 및 물리적 증기 부착 (PVD) (예컨대, 이온-보조PVD, 펄스 레이저 부착, 캐소드 아크 부착, 스퍼터링 및 기타) 스프레이코팅, 스펀-코팅, 딥-코팅, 슬롯(slot) 또는 블레이드(blade) 코팅, 잉크젯팅(inkjetting), 그라비어(gravure 코팅), 커튼(curtain) 코팅, 메니스커스(meniscus) 코팅, 줄-겔 공정 등등의 다양한 물리적 방법을 사용해서 제조될 수 있다.
- [0039] 일반적으로 통합 반사 감소 요소의 형성은 기판 표면(또는 선택적인 중간층의 표면상)에 복수의 볼록 형상을 배치하는 것을 포함하며, 상기 기판 상에 존재하는 복수의 볼록 형상을 가지는 기판을 수열적으로 처리하여 기판에 복수의 볼록 형상을 융합한다.
- [0040] 복수의 볼록 형상은 유리 기판 표면(또는 선택적인 중간층의 표면상)에 수많은 기술들을 사용해서 배치시킬 수 있다. 일반적으로, 이들 나노미터-스케일의 사이즈가 주어지면, 상기 기술은 용액-기초 공정을 포함하며, 이들 중에는 스프레이코팅, 스펀-코팅, 딥-코팅, 슬롯(slot) 또는 블레이드(blade) 코팅, 잉크젯팅(inkjetting), 그라비어(gravure 코팅), 커튼(curtain) 코팅, 메니스커스(meniscus) 코팅을 포함할 것이다. 그러한 공정은 본 개시가 속한 분야의 당업자에게 알려져 있다. 바람직한 방향을 갖는 볼록 형상의 단일층 형성을 용이하게 하기 위해, 볼록 형상 및/또는 기판 표면의 표면 차이를 개량하거나 그들 사이에 적절한 정전기적 상호작용을 가능하게 하도록 기능화될 수 있다.
- [0041] 어떤 구체예에서, 수열 처리전에, 복수의 기판상에 볼록 형상을 가지는 기판은 습윤 단계에 도입될 수 있으며, 여기에서 기판 및 복수의 볼록 형상은 습윤화되어 수열 처리 동안 및/또는 수열처리를 용이하게 하기 위한 공정에서 분리를 최소화한다. 이러한 선택적인 습윤 공정은 기판 상의 볼록 형상을 가지는 기판과 물, 높은 pH 용액, 아민 용액 또는 기타 다른 용액과 접촉하는 것을 포함할 수 있다.
- [0042] 복수의 볼록 형상이 유리 기판의 표면상에 배치된 후(또는 선택적인 습윤화 단계 후), 기판상의 복수의 볼록 형상을 가지는 유리 기판을 수열처리에 도입하여 융합을 효과적으로 할 수 있다. 이것은 기판상의 복수의 볼록 형상을 가지는 유리 기판을 상승된 온도, 상대적인 습도, 및/또는 압력하에 노출시켜 달성될 수 있다. 하나 이상의 구체예에서, 수열 처리는 강제 대류(forced convection) 또는 연속 가스(수증기) 흐름을 포함하는 퍼니스 장비에서 수행될 수 있다.
- [0043] 예컨대, 한 세트의 수열 처리 조건은 약 90 °C 내지 약 99 °C 온도, 적어도 약 90 %의 상대습도, 및 실기압(ambient) 또는 대기압을 포함한다. 다른 세트의 수열 처리 조건은 약 500 °C 내지 약 650 °C, 적어도 90 %의 가스상 챔버 환경내에서 적어도 90% 수증기 함량 및 실기압(ambient) 또는 대기압을 포함한다. 하나 이상의 구체예에서, 수열 처리는 유리 기판 물질의 어닐링 점 또는 그 부근에서 수행될 수 있다. 하나 이상의 특정 구체예에서, 수열 처리는 유리 기판의 어닐링 점 약 10% 이내에 있는 온도에서 수행될 수 있다. 몇몇 구체예에서, 상기 온도는 약 600 °C 내지 약 610 °C 일 수 있다. 챔버 내에서 높은 상대 습도로부터 수증기는 융합을 개시하고 볼록 형상과 기판사이에 융합을 일으키는 것을 도와줄 수 있다. 이론에 한정되지 않고, 상기 수증기는 유리 기판과 상호작용하여 유리 기판 내 결합들을 깨고 물분자, OH 작용기 또는 수소가 기판의 물질로 침투되는 것을

도와 상기 표면에서 유리 기관의 조성이 개량된다. 개량된 조성을 갖는 유리 기관 부분은 표면 층이 될 수 있고, 유리 기관의 남아있는 부분 보다 더 낮은 유리 전이 온도(Tg)를 보여줄 수 있거나, 또는 유리 기관의 남아있는 부분과 다른 Tg 를 형성할 수 있다. 이론에 한정되지 않고, 수증기는 또한 유리 기관 내에서 움직이는 이온을 만들어 표면 상으로 확산을 일으킬 수 있고, 유리 기관의 표면 부분의 화학적 조성을 개량시킬 수 있으며, 나아가 Tg 또는 멜팅 온도를 감소시킬 수 있다. 몇몇 구체예에서, 알칼리 이온이 유리 기관 물질내에 존재하는 경우, 알칼리 이온은 기관 표면에 존재하는 물분자와 결합하여 높은 알칼리성 용액을 만들며, 이들은 실리카와 같은 산화 유리 물질을 공격하고(aggressive) 용해시키는 것으로 알려져 있다. 나아가 수열 처리에 의해 수화되는 기관의 표면 층 내로 블록 형상의 바닥 부분을 용해시켜 용합을 촉진시킨다. 수열 처리의 다른 세트의 조건은 온도 약 100 °C 내지 유리 기관의 연화온도 약간 아래의 온도, 적어도 약 50%의 초기 상대 습도를 포함하며, 여기에서 처리는 밀봉된 오토클레이브 또는 다른 유사한 압력 용기내에서 일어난다. 이들 조건 또는 다른 조건에서, 특정 양의 물이 챔버 또는 용기내로 도입되어 바람직한 양의 수증기가 용합이 일어나도록 한다. 하나 이상의 구체예에서, 블록 형상과 기관 사이에 용합을 촉진하기 위해 블록 형상 위 또는 블록 형상 측면에 어떠한 압력도 도입되지 않을 수 있다.

[0044] 어떤 구체예에서, 기관상의 복수의 블록 형상을 가지는 유리 기관이 반응성증기에 노출될 수 있는데 이들은 수열처리 동안 용합공정을 촉진시킬 수 있다. 예컨대, 어떤 양의 염기(예컨대, 암모니아, NaOH 기타등) 또는 산(예컨대, HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 기타) 증기가 챔버내로 추가될 수 있다. 이것은 증기에 대응되는 액체 소스의 증기를 개방된 용기내에 둠으로써 수행될 수 있는데, 이들은 액체 소스를 가열하는 추가적인 가열 기전을 가질수도 있고, 가지지 않을 수도 있으며, 분리된 챔버 또는 용기내에서 액체 소스의 증기를 가열하여, 이들을 수열 처리 동안 수열 처리 챔버내로 도입할 수도 있다.

[0045] 일단 수열 처리가 완료되면, 기관상의 복수의 블록 형상을 가지는 유리 기관은 유리 표면으로부터 바람직하지 않은 구성성분들을 제거하기 위해 추가적인 처리에 도입되어 내구성을 향상시키거나 유리 내 결점을 최소화하고 유리를 강화시킬 수도 있다. 이들 처리는 물리적 또는 화학적 세척, 물리적 또는 화학적 강화, 물리적 또는 화학적 에칭, 물리적 또는 화학적 폴리싱, 어닐링, 셰이핑(shaping) 및/또는 기타등을 포함할 수 있다. 그러한 공정은 본 개시에 속한 당업자에게 알려져 있다.

[0046] 하나 이상의 구체예에서, 기관, 블록 형상 및/또는 기관 및 블록 형상 사이에 배치되는 선택적인 중간층은 표면의 적어도 일부분 내에 증가된 농도의 수산기(OH)를 보일 수 있다. 이론에 한정되지 않고 수산기의 증가량은 유리 기관 및/또는 블록 형상내로 물이 침투하기 때문이다. 어떤 경우에 물 침투는 깊이 1 μm, 2 μm, 3 μm, 4 μm, 5 μm, 6 μm, 7 μm, 8 μm, 9 μm 또는 10 μm까지 존재할 수 있다. 어떤 경우에, 수산기는 기관상의 복수의 블록 형상을 가지는 유리 기관 및/또는 선택적인 중간층의 추가적인 처리에 의해 제거될 수 있다.

[0047] 하나 이상의 구체예에서, 뜨거운 물(hot water) 세척 단계는 수열 처리 완성 후 즉시 수행될 수 있다. 구체예에서, 뜨거운 물을 사용하는 세척단계는 작은 혼입물(inclusions)을 용해시키는 데, 이들은 수열 처리 동안 형성된 것이다. 그러한 혼입물은 나트륨 산화물(또는 NaOH 또는 소듐 실리케이트의 어떤 형태)을 포함할 수 있으며, 특정 코팅에 존재할 수 있다. 이러한 혼입물은 광학 현미경으로는 일반적으로 보이지 않고, 전자 현미경하에서 조차 검출이 어렵다: 그러나 혼입물은 상당한 빛 산란을 일으킬 수 있다.

[0048] 하나 이상의 구체예에서, 기관상의 복수의 블록 형상을 가지는 유리 기관 및/또는 선택적인 중간층은 수열 처리후 유리 기관의 표면 층으로부터 적어도 일부분의 물 및/또는 수산기를 확산 및 증발에 의해 제거하기 위해 건조 가스를 처리할 수 있다. 건조 가스는 무산소 가스를 포함할 수 있으며, 예컨대, 가스상 질소, 가스상 아르곤 또는 이들의 조합이다. 건조 가스는 또한 유리 기관의 연화점 온도까지의 온도에서 약 1% 미만의 수증기를 갖는 가스일 수 있다. 결과적인 기관상의 복수의 블록 형상을 가지는 유리 기관 및/또는 선택적인 중간층은 건조되거나 또는 수열처리된 건조된 표면 및 연속적으로 무산소 가스내에서 건조될 수 있다. 몇몇 구체예에서, 무산소 가스 건조를 가진 처리는 수열 처리 동안 도입된 물 및/또는 수산기를 제거한다. 나아가 건조 무산소가스 처리는 3 시간까지, 2 시간까지, 2 시간까지, 심지어 30분 까지 동안 600 °C에서 수행될 수 있다. 하나 이상의 구체예에서, 건조 무산소 가스는 수열 처리때와 동일한 퍼니스 또는 가열 챔버내에서 수행될 수도 있다; 그러나 가스상 환경은 1% 미만의 수증기를 가지는 것으로 조절될 것이다. 앞서 예시적으로 검토한 바 있듯이, 물 및/또는 수산기의 제거는 밀집화를 향상시키고 및/또는 블록 형상을 갖는 기관의 내구성을 개선시킨다.

[0049] 하나 이상의 구체예에서, 기관상의 복수의 블록 형상을 가지는 유리 기관 (및/또는 선택적인 중간층)은 하나 이상의 (세척 용이층(easy-to-clean): ETC)으로 추가적으로 처리될 수 있다. ETC 층은 진공 부착 기술을 통해 블록 형상의 탑(top) 상에 형성될 수 있다. 예컨대, 이들 기술들은 다음에 기재된 문헌에 기재되어 있다; 미국 출

원 No. 13/690,829(2013년 11월 30일 출원) 및 제목 "광학 코팅 방법, 장치 및 생성물", 미국 출원 No. 13/906,065(2013년 5월 30일 출원) 및 제목 "광학 코팅 방법, 장치 및 생성물", 미국 출원 No. 13/690,904(2012년 11월 30일 출원) 및 제목 "광학 세척 용이(EASY-TO-CLEAN) 코팅을 가진 유리 물품의 제조 방법" 및 미국 출원 No. 13/906,038(2013년 5월 30일 출원) 및 제목 "광학 및 EASY-TO-CLEAN 코팅을 가진 유리 물품을 제조하는 방법"에 개시되어 있으며, 이들 내용은 여기에 전체로서 병합되어 있다. ETC 물질의 예시는 예컨대 다음을 포함할 수 있다; 불화된 실란, 화학식  $(R_f)_xSiX_{4-x}$ 를 가지는 전형적인 알킬 퍼플루오로카본 실란, 여기에서  $R_f$ 은 선형  $C_6-C_{30}$  알킬 퍼플루오로카본,  $X = Cl$  또는  $-OCH_3$  및  $x = 2$ 를 가진다. 플루오로 카본은 3 nm 이상보다 큰 범위 내지 50 nm 이하의 범위에서 탄소 사슬길이를 가진다. 플루오로 카본은 제한없이 다음의 판매회사로 부터 상업적으로 구입될 수 있다;다우-코닝(예컨대, 플루오로 카본 2604 및 2634), 3M 회사 (예컨대 ECC-1000 및 4000), 데이킨 회사(Daikin Corporation) 캐논, 돈(Don, 남한), 세코(Ceko: 남한), 코텍-게엠베하(Cotec-GmbH: 예컨대 DURALON UltraTec) 및 예보니크이다.

[0050] 몇몇 구체예에서, 불록 형상을 가진 기관을 상기 기관 내 물 분자 및/또는 수산기(OH)의 증가된 농도를 감소시키는 처리와 불록 형상 상 및/또는 선택적인 중간층상에 ETC 층을 배치시켜 내구성을 개선시킬 수 있다. 몇몇 구체예에서, 스틸 울 (steel wool)등으로 러빙 후에도 상기 기관의 내구성 증대는 구조에 어떠한 손상도 일으키지 않음이 입증되었다(예컨대, 기관에 불록 형상 접착(adhesive)은 보존됨). 상기 테스트는 10 번 이상의 선형 전후 스토르크 내에서 500 g 로드(load)로 1x1 cm #0000 스틸 울 스토르크로 기관상에 불록 형상이 배치된 기관의 표면 위를 러빙하는 것을 포함한다.

[0051] 불록 형상을 가지는 유리 기관(및 선택적인 중간층)은 추가 처리가 도입될 수 있다. 예컨대, 불록 형상을 가지는 유리 기관(및 선택적인 중간층)은 이온 교환 공정을 통해 화학적으로 강화가능하고, 상기 이온교환공정에서 유리기관의 표면내에 있는 이온들은 동일한 원자가(valence) 또는 산화 상태를 갖는 더 큰 이온들에 의해 치환 또는 교환될 수 있다. 이들 구체예에서, 유리 기관은 알루미늄실리케이트 유리, 유리의 표면 층 내에 이온들을 포함하며, 더 큰 이온은  $Li^+$  (유리에 존재할 때),  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ , 및  $Cs^+$ 와 같은 1가 알칼리 금속 양이온이다. 택일적으로, 표면 내에 있는 1가 양이온은  $Ag^+$ 등과 같은 알칼리 금속 양이온 이외의 1가 양이온으로 대체될 수 있다.

[0052] 이온 교환 공정은 전형적으로 유리 기관(불록 형상을 갖는 기관 포함)을 유리 기관 내의 더 작은 이온과 교환되는 더 큰 이온을 포함하는 몰튼 염 배쓰내에 침지(immersed)시켜 수행된다. 당업자라면 이온교환공정을 위한 파라미터들, 예컨대 배쓰 조성 및 온도, 침지 시간, 염 배쓰(배쓰들) 내의 유리 침지 수, 복수의 염 배쓰 사용, 어닐링, 세척 등과 같은 추가적인 단계등을 인지할 것이나 이들에 제한되지 않음을 인식할 수 있을 것이다. 이들 파라미터들이 일반적으로 유리 조성 및 바람직한 층의 깊이 및 강화 운전 결과에 따른 유리의 압축 스트레스(compressive stress)에 의해 일반적으로 결정될 것이다. 어떤 구체예에 따르면, 알칼리 금속-포함 유리의 이온 교환은 더 큰 알칼리 금속 이온의 나이트레이트, 설페이트 및 클로라이드와 같은 염을 포함하는 적어도 하나의 몰튼 배쓰 침지에 의해 달성될 수 있지만 이에 한정되는 것은 아니다. 몰튼 염 배쓰의 온도는 전형적으로 약 380°C 내지 약 450°C이며, 침지 시간은 약 15분 내지 약 40 시간이다. 그러나, 온도 및 침지 시간은 전술한 바와 다르게 사용될 수 있다.

[0053] 또한, 유리가 다수의 이온 교환 배쓰, 세척 및/또는 침지 사이에 어닐링 단계와 함께 다수의 이온교환 배쓰가 일어나는 이온교환 공정의 비제한적인 실시예가 다음에 개시되어 있다; 더글러스 C. 알렌 등에 의해, 2009년 7월 10일 출원된 미국 출원 No. 12/500,650, 제목 "소비자 적용을 위한 압축 표면을 가진 유리(Glass with Compressive Surface for Consumer Applications)" 및 이들 우선권은 미국 가출원 No. 61/079,995((2008년 7월 11일 출원)이다. 여기에서 유리는 다수의 연속적인 이온교환처리를 다른 농도의 염 배쓰에서 수행하는 것이 개시; 및 크리스토퍼 M. 리 등에 의한 미국 특허 8,312,739 I(2012년 11월 20일에 발행), 및 제목 "화학적 강화 유리를 위한 이중 스테이지(Dual Stage Ion Exchange for Chemical Strengthening of Glass)" 및 미국 가출원 No. 61/084,398(2008년 7월 29일 출원)의 우선권을 가지며, 여기에서 유리는 제 1 배쓰내에서 이온 교환에 의해 강화되고, 유출 이온(effluent ion)으로 희석되며, 이후 제 1 배쓰보다 더 작은 농도를 가진 유출 이온을 가진 제 2 배쓰내에서 침지된다. 미국 특허 출원 No. 12/500,650 및 미국 특허 No. 8,312,739의 내용은 여기에 전체로서 병합되어 있다. 또한, 본 개시의 유리 조성물은 슬롯-드로잉, 퓨전-드로잉, 리-드로잉(re-drawing) 등과 같은 공지된 공정에 의해 다운-드로잉 가능하며, 액상 점도 적어도 180 킬로포이즈를 가진다.

[0054] 압축 스트레스는 유리 제품을 화학적으로 강화함으로써 생성된다. 예컨대, 전술한 바와 같이 이온 교환 공정에 의해 생성되는 데, 여기에서 유리 제품의 외부 영역내의 복수의 제 1 금속 이온은 복수의 제 2 금속 이온과 교

환되어 외부 영역이 복수의 제 2 금속 이온을 포함하게 된다. 제 1 금속 이온 각각은 제 1 이온 반경을 가지며 제 2 알칼리 금속 이온은 제 2 이온 반경을 가진다. 제 2 이온 반경은 제 1 이온 반경보다 크며, 외부 영역내의 더 큰 제 2 알칼리 금속 이온의 존재는 외부 영역의 압축 스트레스를 형성한다.

- [0055] 적어도 하나의 제 1 금속 이온 및 제 2 금속 이온은 바람직하게는 알칼리 금속 이온들이다. 제 1 이온은 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐일 수 있다. 제 2 금속 이온은 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘일 수 있다. 단, 제 2 알칼리 금속 이온이 제 1 알칼리 금속 이온의 이온 반경보다 더 큰 이온 반경을 가지는 조건이다.
- [0056] 하나 이상의 택일적인 구체예에서, 블록 형상을 갖는 유리 기판은 또한 다른 특징을 부여하는 다른 이온 교환 공정에 도입될 수 있다. 일 구체예는 은 이온을 블록 형상을 가지는 유리 기판(및/또는 선택적인 중간층) 내로 교환하는 것을 포함한다.
- [0057] 당업자는 블록 형상의 100% 완벽한 육방밀집 팩킹의 경우에조차도, 기판 표면의 약 93%만을 커버하여, 표면의 7%는 알칼리 또는 은 이온 교환배스내에서 몰튼 염에 직접 노출된다는 것을 용이하게 이해할 것이다. 비-완벽 무작위 팩킹된 블록 형상이 표면의  $60 \times 0.93\% = 55.8\%$  내지  $90 \times 93\% = 83.7\%$  사이에서 커버할 수 있으며, 따라서 표면의 16.3% 내지 44.2%는 몰튼 염에 노출되며, 이것은 유리 기판 표면 상에 블록 형상의 존재가 이온 교환 공정 속도를 실질적으로 늦추지 않음을 의미한다. 은 이온교환에 따른 평균 처리 경우에, 무작위 팩킹된 블록 형상은 유리 기판을 포함하는 은 이온의 16.3%-44.2%를 허용하여, 환경에 노출될 수 있으며, 은이온 포함 유리에 의해 제공되는 평균 작용의 강도를 보존할 수 있다.
- [0058] 일단 코팅된 제품이 형성되어, 다양한 응용분야에 사용될 수 있으며, 코팅된 물품은 사용자에게 의해 관찰될 수 있다(viewed). 이들 응용분야는 터치-민감 디스플레이 스크린, 또는 다양한 전자 장치의 커버 플레이트(예컨대, 핸드폰, 개인 데이터 어시스턴트, 컴퓨터, 태블릿, GPS(global positioning system)의 네비게이션 장치 등), 전자 장치의 비-터치-민감 요소, 가전 제품 (예컨대, 냉장고, 전자렌지, 스토프 탑, 오븐, 식기세척기, 세탁기, 드라이어 등) 표면, 또는 차량 요소 및 광전지 장치에 사용가능하며, 상기 열거된 것은 예시적인 일부에 불과하다.
- [0059] 여기에 개시된 개선된 물품의 잠재적인 용도의 폭이 주어지면, 특정 물품의 특정 특징 및 성질이 궁극적인 응용 분야 또는 용도에 따라 달라질 것이다.
- [0060] 그러나, 후술할 명세서는 몇 개의 일반적인 고려사항을 제공할 것이다.
- [0061] 여기에서 고려되는 기판의 평균 두께에 대해서는 특별한 제한은 없다. 그러나, 많은 예시적인 응용 분야에서, 평균 두께는 약 15 mm 미만일 것이다. 만일 제품이 무게, 비용 및 강도 특징(예컨대, 전자 장치 등)에 대해 두께를 최적화하는 것이 바람직한 응용분야에 사용되는 경우, 훨씬 더 얇은 기판(예컨대 약 5mm 이하)이 사용될 수도 있다. 일 구체예에서, 물품이 터치 스크린 디스플레이와 같은 커버로서 작용하려고 의도된다면, 기판은 평균 두께 약 0.02 mm 내지 약 2.0 mm를 보여줄 수 있다.
- [0062] 선택적인 중간층의 두께는 이들의 기능에 따라 달라진다. 눈부심 내성을 위해, 예컨대, 평균 두께는 약 200 nm 미만이어야 한다. 평균 두께가 이보다 큰 코팅은 눈부심 내성 성질을 방해하는 식으로 빛을 산란시킬 수 있다.
- [0063] 일반적으로 물품의 광학 투과도는 선택된 물질의 타입에 따라 달라질 것이다. 예컨대, 만일 유리 기판이 거기에 첨가되는 어떠한 색소도 없이 사용되는 경우 물품은 적어도 약 85%의 전체 가시 스펙트럼에 대해 투명할 것이다. 물품이 전자 장치의 터치 스크린의 구성에 사용된다면, 예컨대, 상기 물품의 투명도는 가시 스펙트럼에 대해 적어도 약 92%가 될 수 있다. 기판이 색소를 포함하는 경우(또는 이들의 물질 구성성분 때문에 무색이 아닌 경우), 투명도는 감소되어, 가시 스펙트럼에 걸쳐서 불투명한 지점에 이를 수 있다. 따라서 코팅된 물품 그 자체의 광학 투과도는 특별한 제한이 없다.
- [0064] 투과도에서와 같이, 물품의 헤이즈는 특정 응용분야에 맞춰질 수 있다. 여기에서 사용된 용어 "헤이즈(haze)" 및 "투과 헤이즈(transmission haze)"는 ASTM 테스트 공정 D1003에 따른 앵글러(angular cone) 외부에서 산란되는 투과된 빛의 퍼센트를 의미한다. 이들 내용은 여기에 전체로서 아래에 병합되어 있다. 광학적으로 매끄러운 표면(smooth surface)에 대해서, 투과 헤이즈는 일반적으로 제로에 가깝다. 물품이 전자 장치의 터치 스크린의 구성으로 사용되는 경우, 코팅된 물품의 헤이즈는 약 5% 미만일 수 있다.
- [0065] 응용분야 또는 용도에 관계없이, 여기에 기재된 물품은 여기에 기재된 통합 반사 감소요소가 부족한 유사 물품 또는 동일 물품에 비해 개선된(더 낮은) 반사를 제공한다. 이러한 개선된(더 낮은) 반사는 가시 스펙트럼의 실질적으로 적어도 일부분 위에서 발생한다. 어떤 구체예에서, 개선된 (더 낮은) 반사는 약 380 nm 내지 약 750

nm 파장을 갖는 광선을 포함하는 전체 가시 스펙트럼에 걸쳐서 일어난다. 어떤 경우에서 개선된(더 낮은) 반사는 약 450 nm 내지 약 1000 nm 파장에서 일어난다.

[0066] 반사에 있어서 감소는 물품의 정반사(specular reflectance)를 측정하여 이를 통합 반사 감소요소가 부족한 유사 물품 또는 동일 물품과 비교함으로써 정량화할 수 있다. 일반적으로 상기 물품은 통합 반사 감소 요소가 부족한 유사 물품 또는 동일 물품과 비교하여 관심있는 빛 스펙트럼에 걸쳐서 적어도 15%의 정반사가 감소된다. 다른 방식으로 말하면, 물품의 정반사는 기관 자체의 정반사에 대해 약 85% 미만으로 감소한다. 그러나, 어떤 경우에 여기에 기재된 통합 반사 감소 요소가 부족한 유사 물품 또는 동일 물품과 비교하여 관심있는 빛 스펙트럼에 걸쳐서 적어도 75% 정반사가 감소된다.

[0067] 일반적으로 본 물품은 전체 가시 광선 스펙트럼에 걸쳐서 약 4% 미만의 정반사를 갖는다. 어떤 경우에, 그러나, 물품은 전체 가시 광선 스펙트럼에 걸쳐서 약 3% 미만, 약 2% 미만 또는 심지어 1% 미만의 정반사를 갖는다.

[0068] 하나 이상의 구체예에서, 본 물품은 지문 또는 오일을 포함하는 다른 표면 오염물을 덜 보이게 한다(reduced visibility). 도 2A에 도시되어 있듯이, 기관 110 상에 볼록 형상 120을 포함하는 물품 100은 유리 기관 상에 볼록 형상이 통합된 유리 기관의 표면으로부터 반사를 제거할 수 있다. 따라서, 유일한 반사 표면 잔여물은 오일 표면이며, 따라서 전체 반사는 감소된다. 비교를 위해, 다층의 간섭계(interference-based) 반사방지 코팅 130(예컨대, 고굴절 인덱스 층 132 및 저 굴절 인덱스 층 134를 갖는)을 가지는 유리 기관 110은 도 2B에서 보여진다. 다층, 간섭계 반사-방지 코팅 130은 유리 기관 110의 표면으로부터 빛 반사를 제거하지 못한다. 따라서, 오일 표면으로부터 반사와 결합될 때, 전체 반사는 도 2A에서 보여주는 볼록 형상을 가지는 유리 기관 반사의 2배가 된다. 즉, 여기에 개시된 하나 이상의 구체예에 따른 볼록 형상을 가진 유리 기관은 다층 간섭계 반사방지 코팅을 가진 유리 기관과 비교하여 지문 및 다른 오일-포함 표면 오염물을 2 배정도로 덜 보이게 한다.

[0069] 여기에 기재된 물품은 높은 내구성을 보여줄 수 있다. 내구성(또는 크록 내성으로 기재)은 물품이 천(cloth)으로 반복된 러빙을 견딜 수 있는 능력을 의미한다. 크록 내성 테스트는 의류(garments) 또는 직물(fabrics)과 물품 사이에 물리적인 접촉을 시키고 그러한 처리 후 내구성을 결정하는 것을 의미한다.

[0070] 크록미터(Crockmeter)는 러빙에 도입되는 표면의 크록 내성을 결정하는 데 사용되는 표준화된 도구이다. 크록미터는 샘플을 무게가 실린 팔(weighted arm)의 말단 위에 놓인 러빙 팁 또는 러빙 핑거와 직접 접촉시킨다. 크록미터에 제공된 표준 핑거는 15mm 직경의 솔리드 아크릴 막대(rod)이다. 깨끗한 조각의 표준 크록킹 천(cloth)이 이들 아크릴 핑거에 놓인다. 그리고 나서 핑거는 900 g 압력을 가지고 샘플에 놓여지며, 상기 팔은 샘플을 가로질러 전후로 반복적으로 움직여, 내구성/크록 내성 변화를 관찰한다. 여기 개시된 테스트에 사용된 크록미터는 분당 회전수 60의 균일한 스트로크 속도를 제공하는 모터화된 모델이다. 크록미터 테스트는 ASTM 테스트 공정 F1319-94에 개시된 바, 제목은 "business Copy Product로부터 제조된 이미지들의 마모 내성 및 번짐(smudge) 내성을 결정하기 위한 표준 테스트 방법(Standard Test Method for Determination of Abrasion and Smudge Resistance of Images Produced from Business Copy Products)"이며, 그 내용은 여기에 전체로서 병합되어 있다.

[0071] 여기에 기재된 물품의 크록(Crock) 내성 또는 내구성은 ASTM 테스트 공정 F1319-94에 의해 제한된 특정한 수의 와이핑(wipes) 후에 광학적 측정(예컨대, 반사, 헤이즈 또는 투과도)에 의해 결정된다.

[0072] 어떤 구체예에서, 여기에 기재된 물품의 반사값은 와이핑 전 측정된 초기 반사값으로부터 100 번 와이핑 후 약 15% 미만으로 감소, 어떤 경우에는 1000 번 와이핑 후, 물품의 반사는 초기 반사값으로부터 약 15% 미만으로 감소, 어떤 경우에 5000 번 와이핑 후, 물품의 반사는 초기 반사값으로부터 약 15% 미만으로 감소되는 등 다양하다.

[0073] 여기에 기재된 물품은 또한 높은 스크래치 내성 또는 경도(hardness)를 보일 수 있다. 스크래치 내성 또는 경도는 ASTM 테스트 공정 D3363-05, 제목 "테스트에 의한 필름 경도를 위한 표준 테스트 방법(Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test)"를 사용해서 측정될 수 있는 바, 스케일은 9B 범위(이들은 필름의 가장 연하고 가장 작은 스크래치 내성 타입을 표시한다) 내지 9H(이들은 필름의 가장 강하고 가장 큰 스크래치 내성 타입을 표시한다) 범위에 있다. ASTM 테스트 공정 D3363-05의 내용은 아래에 전체로서 병합되어 있다. 여기에 개시된 물품은 일반적으로 적어도 2H의 스크래치 내성 또는 경도를 진다. 어떤 구체예에서, 스크래치 내성 또는 경도는 적어도 6H이다.

[0074] 본 개시는 다양한 구체예가 아래의 비-제한적인 실시예에 의해 더욱 설명될 것이다.

- [0075] 실시예
- [0076] 실시예 1: 반사가 감소된 물품의 제조
- [0077] 2x2" 샘플의 0.7 mm 두께의 유리 기판이 다음의 조성물  $61 \text{ mol } \% \leq \text{SiO}_2 \leq 75 \text{ mol } \%$ ;  $7 \text{ mol } \% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 15 \text{ mol } \%$ ;  $0 \text{ mol } \% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 12 \text{ mol } \%$ ;  $9 \text{ mol } \% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 21 \text{ mol } \%$ ;  $0 \text{ mol } \% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 4 \text{ mol } \%$ ;  $0 \text{ mol } \% \leq \text{MgO} \leq 7 \text{ mol } \%$ ; 및  $0 \text{ mol } \% \leq \text{CaO} \leq 3 \text{ mol } \%$ 을 포함하며, 유리 기판은 무작위적으로 팩킹된 단일층의 100 nm 직경 실리카 구형 물질(spheres)로 코팅되었다. 코팅은 이소프로필 알콜 (IPA) 내 3% 콜로이드 용액을 사용한 딥-코팅에 의한다. 이들 샘플들의 대표적인 SEM 이미지(주사전자현미경)가 도 3a-3b에서 도시되었다.
- [0078] 다음으로, 이들 샘플을 통상적인 대기압에서 약 610 °C (스팀)에서, 수증기로 채워진 퍼니스에 놓여졌다. 2개의 샘플이 각각 1 내지 7시간 전체시간에서 꺼내졌다(withdrawn). 일단 퍼니스로부터 꺼내져서 실온으로 냉각되었고, 톱-뷰(top-view) 및 단면 SEM 이미지를 찍었다. 대표적인 SEM 이미지가 도 4a-4c에 도시되었다. 도 4에서 볼 수 있듯이 중요하고 빠른 융합이 일어난다. 스팀의 첫 2시간내에서, 입자들이 그들 직경의 거의 1/2까지 유리 내로 싱크(sink)/용해(dissolve) 되었으며, 7시간 이내에 결과적인 표면이 거의 평평(flat)해졌다. 다음으로, 적어도 이들 실시예의 챔버 내에서 약 100% 수증기 환경을 가진 상기 공정 조건에 대해서, 입자들은 유리에 융합되지만 단지 서로 융합되는 것만이 아니라, 수열처리 전에 서로서로 접촉하는 작은 공간이나 갭을 발전시켰다.
- [0079] 도 5a-5c는 610 °C 스팀에서 1, 2 및 7시간 후 샘플에 대한 각각의 반사 스펙트럼들을 보여준다.
- [0080] 실시예 2: 반사가 감소된 물품의 제조
- [0081] 2개의 2x2" 샘플의 0.7 mm 두께의 유리 기판이 실시예 1과 동일한 조성물을 포함하며, 유리 기판은 무작위적으로 팩킹된 단일층의 100 nm 직경 실리카 구형들(spheres)로 코팅되었다. 코팅은 이소프로필 알콜 (IPA) 내 3% 콜로이드 용액을 사용한 딥-코팅에 의한다. 한 개 샘플은 통상적인 대기압에서 약 610 °C (스팀)에서 1시간 동안 수증기로 수열 처리되었고, 다른 샘플은 통상적인 대기압에서 약 610 °C (스팀)에서 2시간 동안 수증기로 수열처리되었다. 상기 샘플들의 대표적인 SEM 이미지가 도 6a-6b에 도시되었다. 도 6a는 수열 처리 1시간 후의 샘플이고, 도 6b는 수열 처리 2시간 후의 샘플이다.
- [0082] 2개의 2x2" 샘플의 0.7 mm 두께의 유리 기판이 실시예 1과 동일한 조성물을 포함하며, 유리 기판은 무작위적으로 팩킹된 단일층의 200 nm 직경 실리카 구형들(spheres)로 코팅된다. 코팅은 이소프로필 알콜 (IPA) 내 10% 콜로이드 용액을 사용한 딥-코팅에 의한다. 한 개 샘플은 통상적인 대기압에서 약 610 °C (스팀)에서 1시간 동안 수증기로 수열처리되었고, 다른 샘플은 통상적인 대기압에서 약 610 °C (스팀)에서 2시간 동안 수증기로 수열처리되었다. 상기 샘플들의 대표적인 SEM 이미지가 도 7a-7b에 도시된다. 도 7a는 수열 처리 1시간 후의 샘플이고, 도 7b는 수열 처리 2시간 후의 샘플이다.
- [0083] 도 6a-6b 및 도 7a-7b에 도시된 바와 같이, 상기 수열처리는 다른 크기의 입자들에 대해 융합을 달성한다. 몇몇 경우에, 도 7a-7b에 도시되어 있듯이, 상기 수열처리는 잘려진(truncated) 입자 층의 유효 두께내에서 (또는 기준(underlying) 유리 기판의 표면 위에 남아있는 입자층의 두께 내에서) 보다 확실한 변화를 생성하는 것처럼 보이며, 따라서 더 높은 속도의 융합을 달성하며, 여기에서 입자들은 더 큰 직경을 가진다. 다시 말하면, 수열처리는 더 빠른 융합을 달성한다(또한, 절단된 입자층의 두께를 더 많이 감소시킨다). 여기에서 상기 입자들은 입자들이 더 적은 직경을 가질 때 보다 더 큰 직경을 가진다.
- [0084] 실시예 3: 감소된 물품의 제조
- [0085] 2개의 2x2" 샘플의 0.7 mm 두께의 유리 기판이 실시예 1과 동일한 조성물을 포함하며, 유리 기판은 무작위적으로 팩킹된 단일층의 200 nm 직경 실리카 구형들(spheres)로 코팅되었다. 코팅은 이소프로필 알콜 (IPA) 내 10% 콜로이드 용액을 사용한 딥-코팅에 의한다. 상기 샘플들은 통상적인 대기압에서 약 610 °C (스팀)에서 2.5시간 (실시예 3A) 및 3시간 (실시예 3B) 동안 각각 수증기로 수열처리되었다. 도 8은 또한, 가시광선 파장 범위 (390 nm 내지 790 nm)에서 가장 낮은 평균 반사가 550 nm 에서 0.34% 만큼 낮게(측면 당: per side) 달성될 수 있었음을 보여준다. 융합 정도가 수열 처리 시간증가에 따라 증가하였으며, 따라서, 유리 기판 표면 위에 남아있는 절단된 입자 층의 두께는 감소하였다. 도 8에서 보듯이, 정반사는 전체 반사에 비해 더 낮다. 특징적인 정반사는 550 nm에서 0.25%인 반면, 총 반사는 550 nm에서 0.34%였다. 더군다나, 정반사는 450 nm에서 0.7%인 반면 총 반사는 450 nm에서 0.8%였다. 이것은 확산 반사(diffuse reflection)를 무시할 수 없음을 나타낸다.

[0086] 헤이즈는 실시예 3A에 대해 확산 반사의 강도의 지시자(indicator)로서, 폴 N, 가드너 회사(Paul N. Gardner Company, Inc, 상표명 Haze-Gard)에 의해 제공된 기기를 사용해서 측정되었다. 헤이즈는 한 측면 당(per side) 총 0.68% 또는 0.34%로 측정되었으며, 이는 디스플레이 적용분야(예컨대, 1%)와 같은 응용분야의 사용가능한 헤이즈 수준보다 훨씬 더 낮은 것이다. 실시예 3A의 총 투과도는 98.4%이며, 실시예 3B의 총 투과도는 98.5%였다. 양 총 투과도 측정은 헤이즈를 측정하는 데 사용된 것과 동일한 기기를 사용해서 얻었다. 실시예 3A 및 3B 둘다 펜슬 경도(pencil hardness) 테스트를 사용해서 내구성을 측정하였으며, 테스트 결과 6H 레벨을 달성하였다.

[0087] 실시예 4: 반사 감소된 물품에 사용된 콜리이드성 실리카 나노입자의 밀집화(Densification)

[0088] 본 발명에 따라 반사 감소된 물품이 제조되는 데 사용될 수 있는 콜리이드성 실리카 나노입자 파우더의 3개의 샘플이 진공상태에서 IPA 콜로이드 용액의 건조에 의해 제조되었다. 실시예 4a 는 추가적인 처리를 도입하지 않았다. 실시예 4b 는 통상 대기압에서 2시간 동안 약 610 °C (스팀)에서 수증기로 수열처리되었다. 실시예 4c 는 통상 대기압에서 2시간 동안 약 610 °C (수분 함량 1% 미만)에서, 질소 가스로 수열처리되었다. 상기 처리 후 상기 샘플들의 측정된 표면적이 아래 표 1에서 제공된다.

[0089] 표 1: 실시예 4a-4c에 대한 표면적 측정

샘플	샘플 총량(g)	Bet (multi-point) 표면적(m <sup>2</sup> /g)	Single Point 표 면적(m <sup>2</sup> /g)	BJH 누적된 기공의 표면적 (m <sup>2</sup> /g)	BJH 누적된 기공 부피 (cm <sup>3</sup> /g)	BJH 평균 기공 직경 (Å)
(실시예 4a)	1.2558	31.1854	30.7794	38.5494	0.228011	236.592
스팀 610 °C (실시예 4b)	1.9192	26.8805	26.4825	36.9671	0.223954	242.329
N <sub>2</sub> 610°C (실시예 4c)	1.5661	30.5898	30.0295	37.6751	0.225514	239.43

[0090] 표 1에서 보듯이, 실시예 4b 및 4c의 입자는 측정가능할 정도로 밀집화하였다. 밀집화는 실시예 4b에서 보다 잘 드러난다. 누적 기공 부피가 질소 처리 후 1% 감소되었고, 수열 처리 후 2% 감소되었다. 전체 표면적 (전체 기공 측정)은 질소 처리 후 2% 감소하였지만, 수열 처리 후 14%나 많이 감소되었다. 이론에 한정되지 않고, 이러한 밀집화는 수열 처리 전후 볼록 형상을 비교한 톱-뷰-톱-뷰 SEM 이미지에서 관찰되는 개별 입자사이의 갭을 증가시킬 수 있다. 이러한 밀집화는 여기에서 기재된 물품 및 볼록 형상들의 내구성을 개선시키는 것으로 생각된다.

[0092] 실시예 5: 반사가 감소된 물품의 수열 처리 온도 민감도

[0093] 6개의 2x2" 샘플의 0.7 mm 두께의 유리 기판이 실시예 1과 동일한 조성물을 포함하며, 유리 기판은 무작위적으로 패키징된 단일층의 200 nm 직경 실리카 구형들(spheres)로 코팅되었다. 코팅은 이소프로필 알콜 (IPA) 내 10% 콜로이드 용액을 사용한 딥-코팅에 의한다. 상기 6개 모든 샘플들은 통상적인 대기압에서 약 610 °C (스팀)에서 2시간 동안 수증기로 수열 처리되었다. 수증기 온도는 약 600 °C 내지 약 650 °C까지 10 °C씩 증가하여 다양하며, 이들은 표 2에 기재되어 있다. 정반사 스펙트럼들이 수열 처리 후 측정되었으며, 도 9a-9f에 도시되어 있다.

[0094] 표 2: 실시예 5a-5f에 대한 정반사 스펙트럼들

샘플	수열 처리온도 (°C)
실시예 5a	600
실시예 5b	610
실시예 5c	620
실시예 5d	630
실시예 5e	640
실시예 5f	650

[0095] 도 9a-9f에서 보여주는 스펙트럼들에 따르면, 수열 처리 공정은 온도 변화에 민감할 수 있다. 600 °C에서 2시간

동안 수열처리가 더 낮은 부분 입자(예컨대, 입자 직경의 약 20%)가 기관에 융합할 수 있는 반면, 650 °C에서 동일한 기간 동안 수열처리는 거의 평평(flat) 표면의 스펙트럼 특징 또는 입자가 거의 기준 기관대로 싱킹되어 거의 사라진 물품을 생산한다. 630 °C 이상의 온도에서 수열처리 동안 기관이 눈에 보이는 변형(distortion) 또는 휨(warp)이 관찰되었다. 하나 이상의 구체예에서, 기관의 휨을 일으키지 않으면서도 가장 빠른 융합을 성취할 수 있는 수열온도는 유리 기관의 어닐링 점과 거의 동일하거나 근접할 수 있다.

[0097] 실시예 6: 반사가 감소된 물품의 수열 처리 수분 함량 민감도

[0098] 8개의 2x2" 샘플의 0.7 mm 두께의 유리 기관이 실시예 1과 동일한 조성을 포함하며, 유리 기관은 무작위적으로 패키징된 단일층의 100 nm 직경 실리카 구형들(spheres)로 코팅되었다. 코팅은 이소프로필 알콜 (IPA) 내 3% 콜로이드 용액을 사용한 딥-코팅에 의한다. 그리고나서 상기 8개 샘플들이 튜브 퍼니스에서 수열처리되어 수분 함량(또는 퍼니스 환경 내에서 공기 및 수증기 비율)에 대한 융합 공정의 민감도를 측정하였다. 8개 샘플 각각은 620 °C 에서 수열처리되었으며, 상기 처리 시간은 모든 8개 샘플에 대해 동일(예컨대 30분) 하였다. 튜브 퍼니스를 통하여 흐르는 수분과 공기의 혼합물 중 수분의 양은 8개 샘플 각각에 대하여 표 3에서 보듯이 변화되었다.

[0099] 표 3: 실시예 6a-6h의 수열 처리에서 사용된 수분 함량

샘플	수분 함량
실시예 6a	0%
실시예 6b	18%
실시예 6c	41.6%
실시예 6d	51.5%
실시예 6e	70.4%
실시예 6f	79.5%
실시예 6g	100%
실시예 6h	컨트롤 - 수열 공정 수행 없음

[0100]

[0101] 도 10a- 10h는 튜브 퍼니스를 통해서 공기 및 수분 혼합물 흐름 중 수분 함량에 따라 수열 처리 후 반사 스펙트럼들 발현이 변화됨을 보여준다. 도 10a- 10h에서 보듯이, 수열처리 공정 속도 및 수분 함유량 사이에 상관 관계가 있다. 부분적으로 공기로 이루어진 단일층 코팅(예컨대 거의 70% 표면 커버 범위를 가진 절단된(truncated) 실리카 구형들의 층)의 개략적인 근사값을 사용했을 때, 입자들과 표면간 융합 정도는(구형들 담수(spheres submersion)로 인한 층의 유효 두께 변화측정됨)가 수분 함량에 거의 선형적으로 비례하여 증가된다고 결론날 수 있다. 이러한 관찰에 따르면 유리 기관에 대한 입자들의 융합 속도를 증가시키기 위해서, 수분 함량은 가능한한 100%에 근접하게 유지되어야 한다.

[0102] 가스 (또는 수증기)가 튜브를 따라서 연속적으로 흐르는 튜브 퍼니스를 통해서 얻은 실시예 6의 결과가 통상적인 머플 퍼니스(강제 대류 없는)를 사용해서 얻은 융합 결과와 비교되었다. 비교 결과는 융합 또한 가스 흐름과 함께 더 빠르게 진행되는 것이 제안된다.

[0103] 실시예 7: 반사가 감소된 물품의 수분 예칭

[0104] 2개의 2x2" 샘플의 0.7 mm 두께의 유리 기관이 실시예 1과 동일한 조성을 포함하며, 유리 기관은 무작위적으로 패키징된 단일층의 200 nm 직경 실리카 구형들(spheres)로 코팅되었다. 코팅은 이소프로필 알콜 (IPA) 내 10% 콜로이드 용액을 사용한 딥-코팅에 의한다. 상기 2개의 샘플은 610 °C에서 2시간 동안 수열처리되었다. 한 샘플은 더 이상 처리되지 않았으며(실시예 7a) 및 다른 샘플은 80 °C에서 탈이온 수(DI water)로 2분 동안 예칭되었다(실시예 7b)

[0105] 도 11a 및 11b는 실시예 7a 및 7b의 단면 SEM 이미지들이다. 도 11b는 작은 양의 유리 기관 물질이 물로 예칭 후 표면으로부터 제거되었다. 이는 수용성 및 고도로 수화된 유리 층이 유리 층의 탑(top) 상에 존재하고, 유리 표면으로부터 약 10 nm 깊이의 유리 기관 내로 확장됨을 나타낸다.

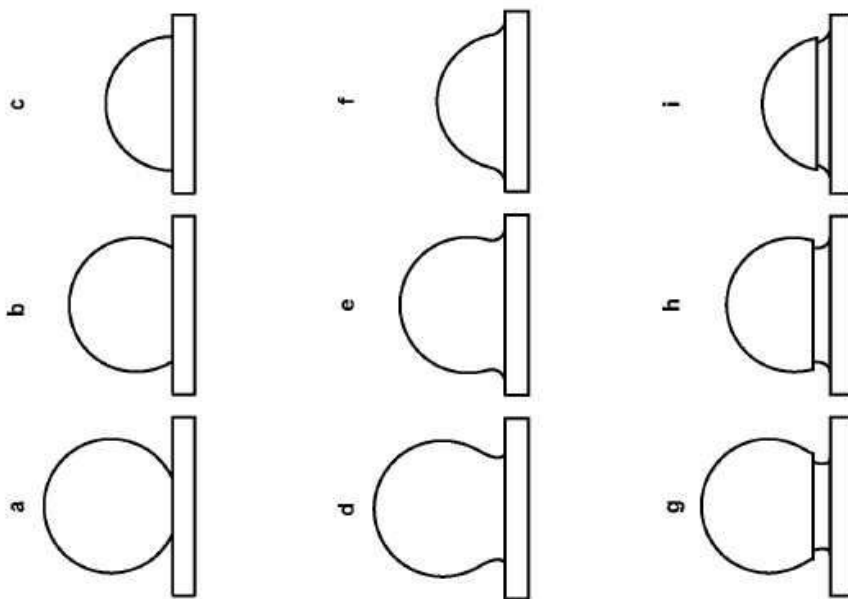
[0106] 후속실험에서, 실시예 7a와 동일한 샘플이 약 80 °C의 온도에서 물로 10분 동안 세척되었다((실시예 7c). 실시예 7c의 헤이즈는 폴 N, 가드너 회사(Paul N. Gardner Company, Inc, 상표명 Haze-Gard)에 의해 제공된 기기를 사용해서 측정되었다. 헤이즈는 세척 후 약 0.5%, 2.9% 내지 2.4% 감소되었으며, 전체 투명도는 1% 이상,

95.8% (세척 전) 내지 97.2% (세척 후) 증가되었으며, 여기에서 불록 형상은 유리 기관 양 측면 모두 상에 존재하였다(예컨대, 2-측면 (two-side) 코팅). 수열 처리는 미립자(particulate) 코팅에서, 소듐 산화물(또는 소듐 하이드록사이드, 또는 소듐 실리케이트의 어떤 형태)의 작은 혼입물(inclusion)을 형성시키는 원인으로 작용할 것으로 생각되며, 이들은 광학 현미경하에서 보이지 않고, 전자 현미경하에서 조차 검출하기 어렵다. 이론에 한정되지 않고, 비록 작지만 이들이 세척단계 동안 뜨거운 물에 의해 용해될 때 까지, 이들 혼입물은 빛을 산란시키는 원인이 된다.

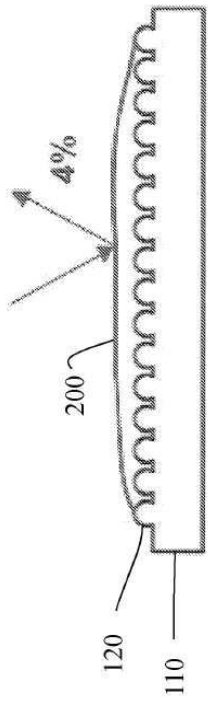
[0107] 여기에 개시된 구체예는 예시의 목적으로 열거되었고, 전술한 명세서는 개시 또는 첨부된 청구항의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 따라서 다양한 변형, 적용 및 택일적인 기제가 당업자가 본 개시 또는 첨부된 청구항의 사상 및 범위로부터 이탈하지 않은 채로 가능하다.

**도면**

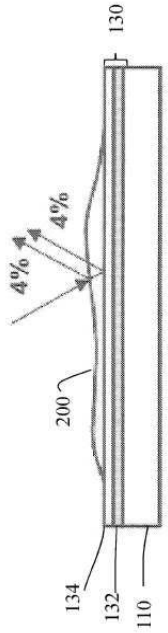
**도면1**



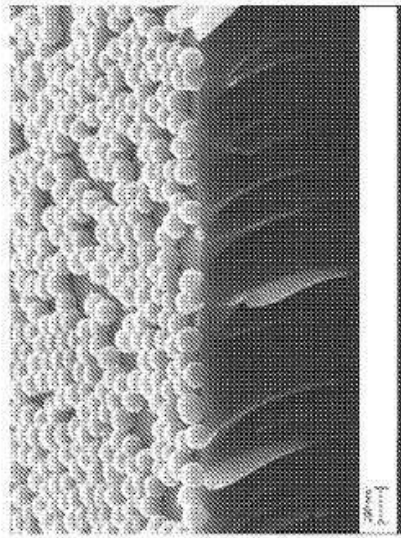
도면2a



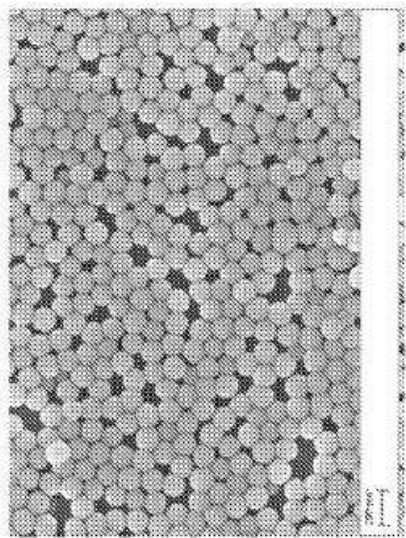
도면2b



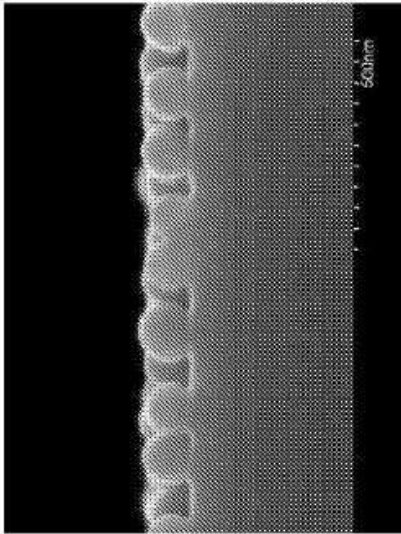
도면3a



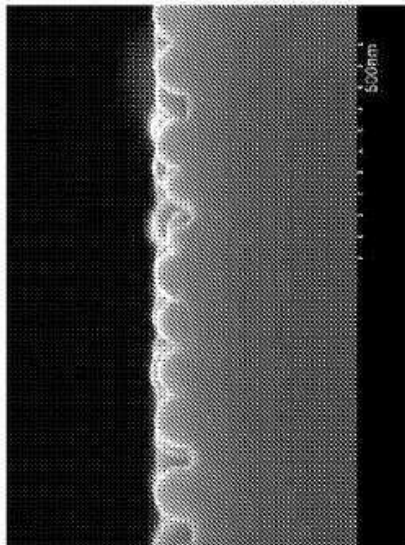
도면3b



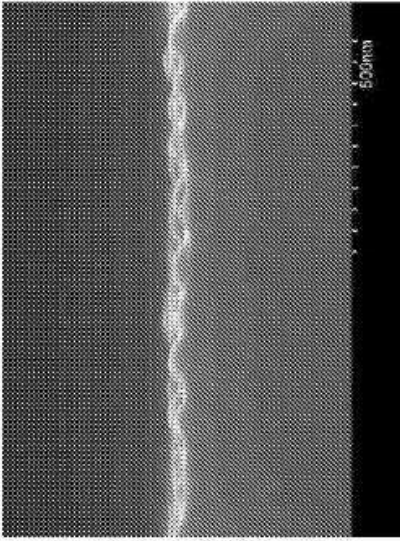
도면4a



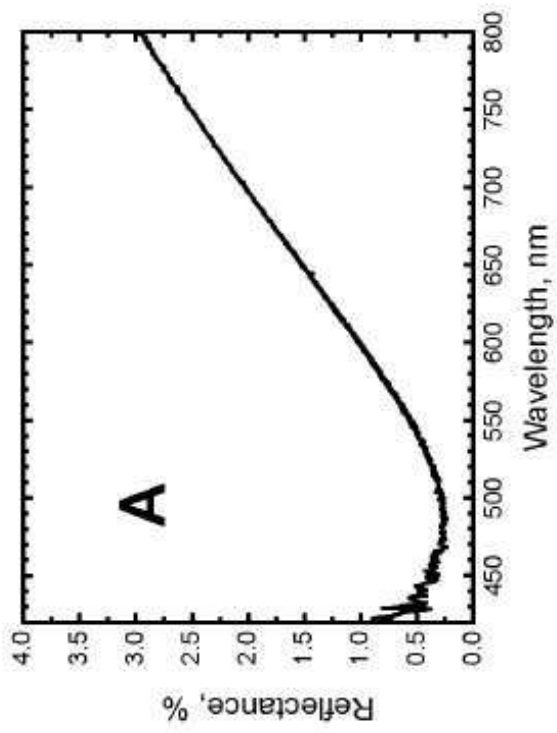
도면4b



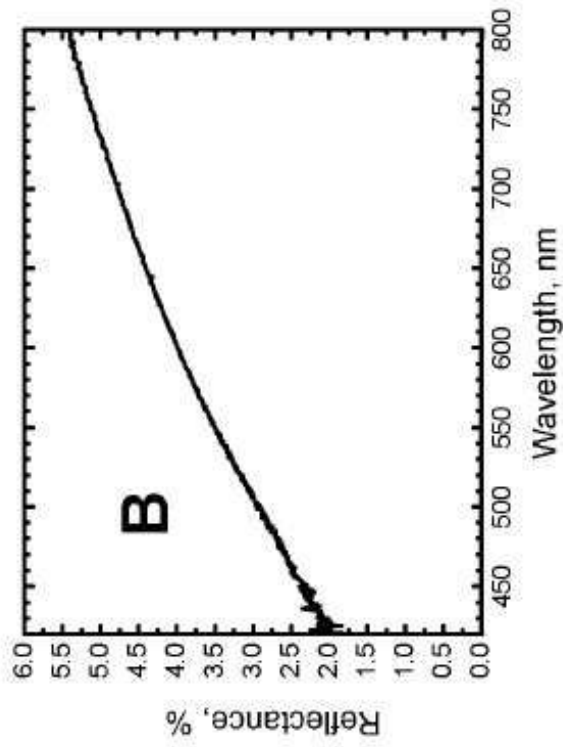
도면4c



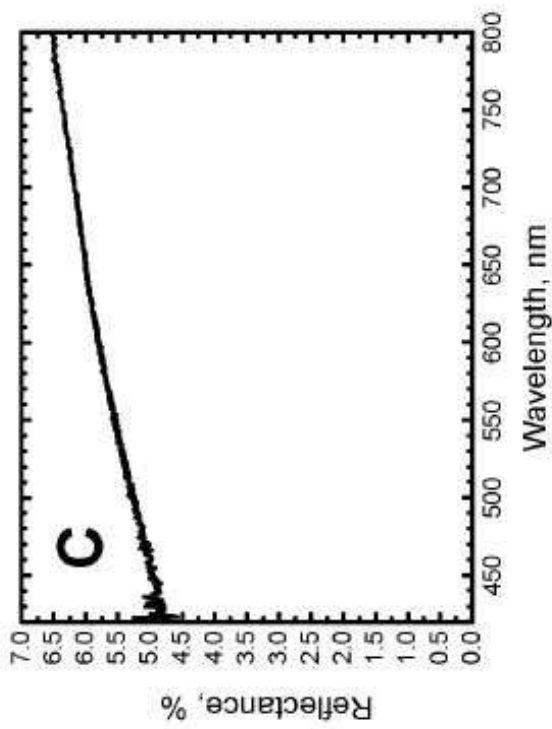
도면5a



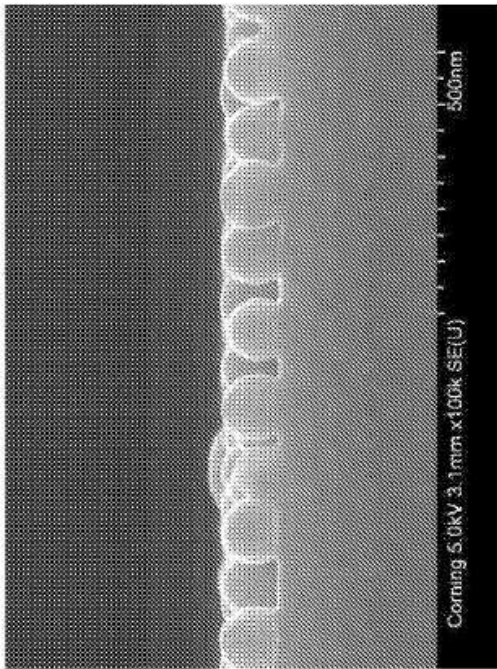
도면5b



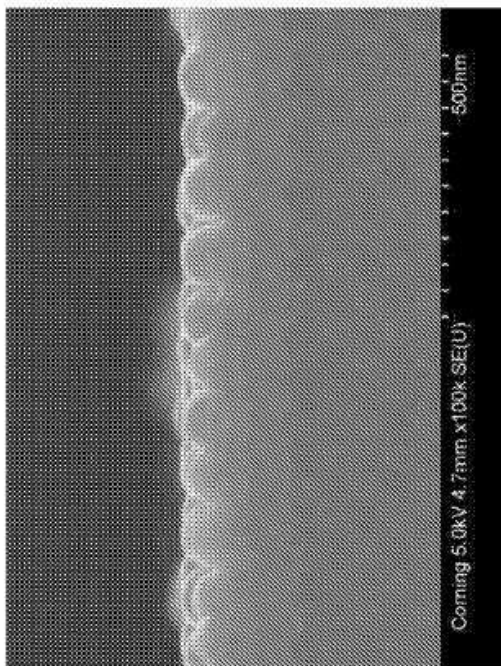
도면5c



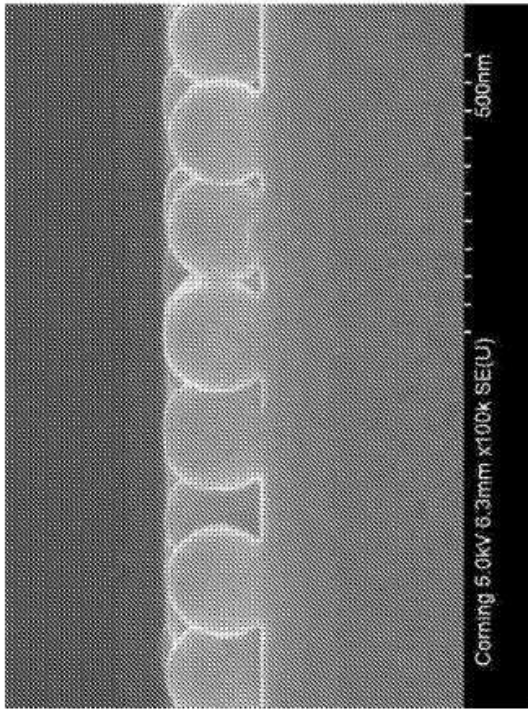
도면6a



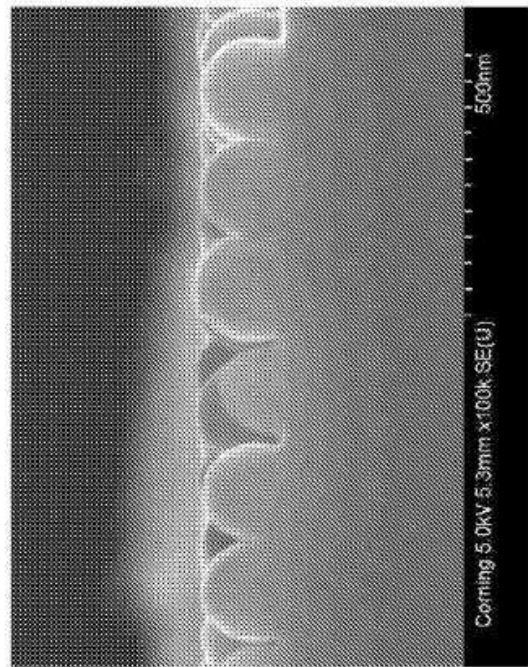
도면6b



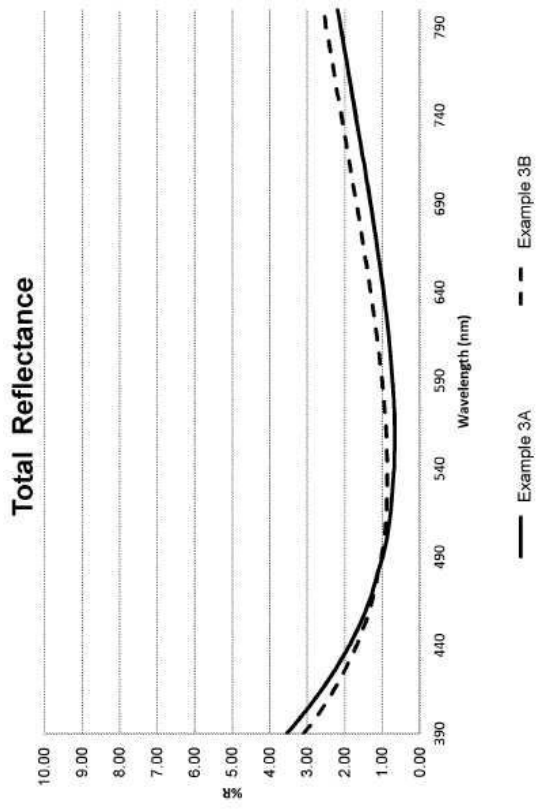
도면7a



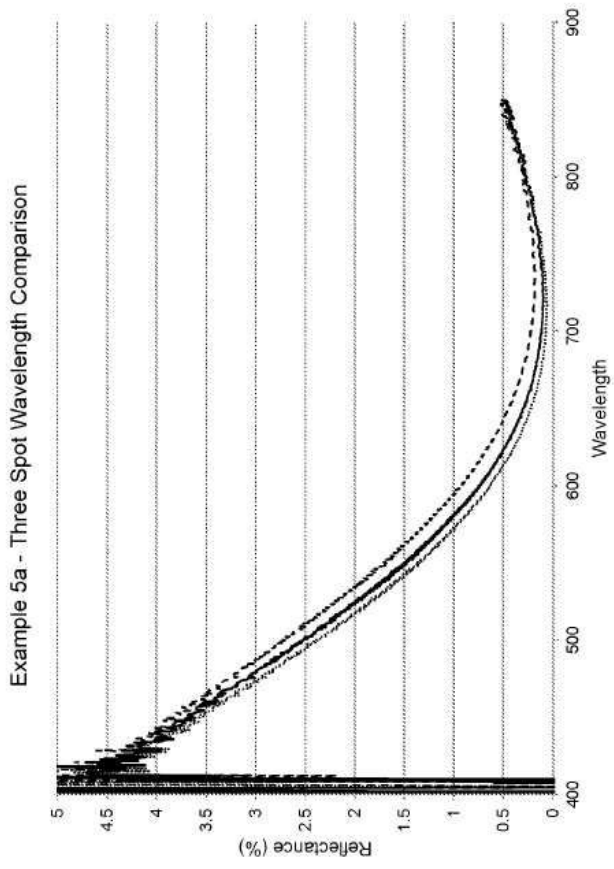
도면7b



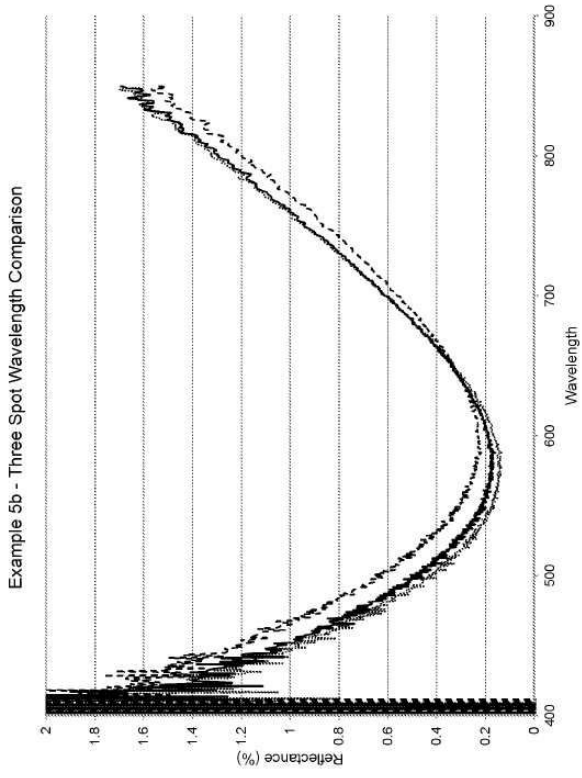
도면8



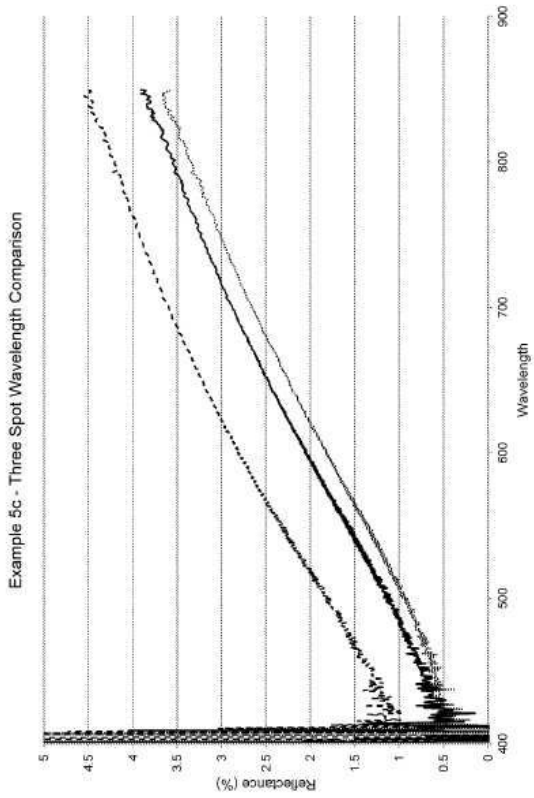
도면9a



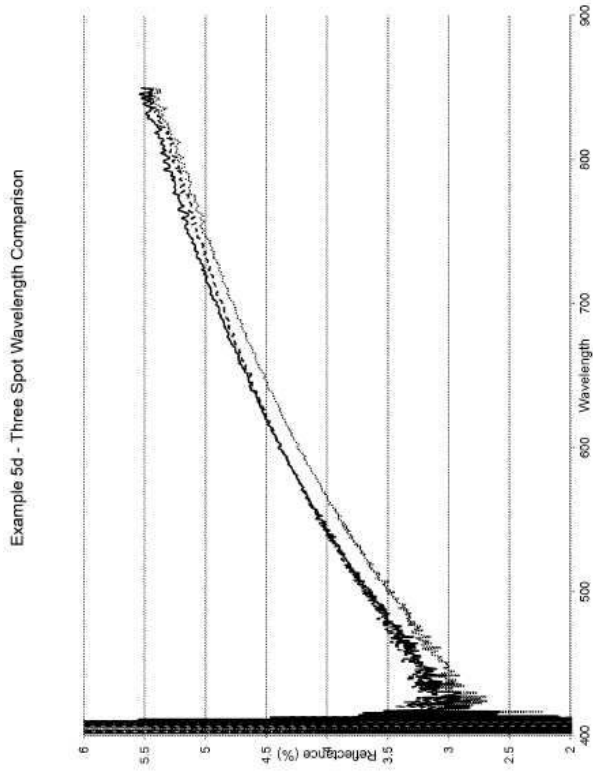
도면9b



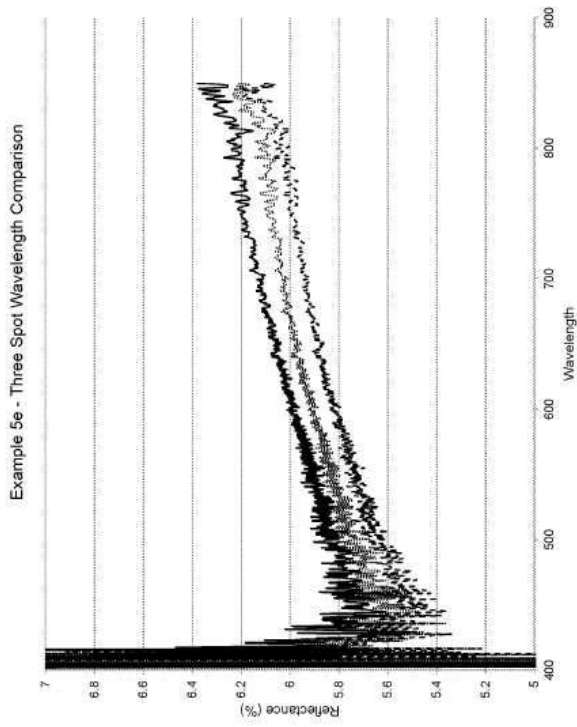
도면9c



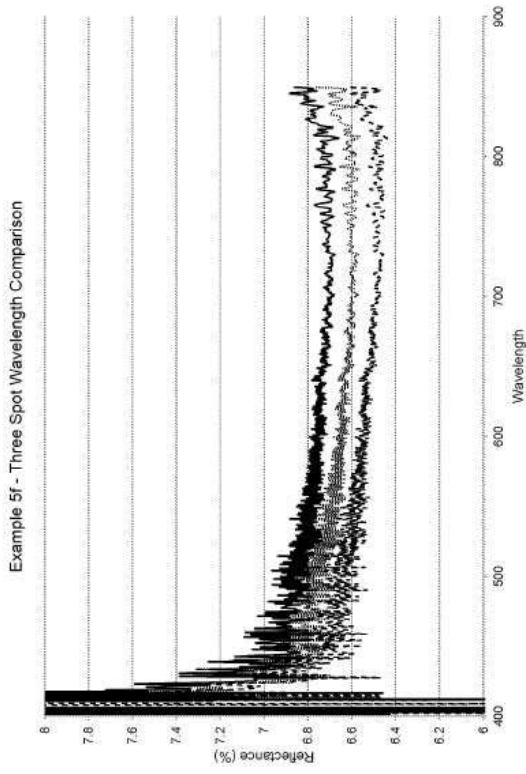
도면9d



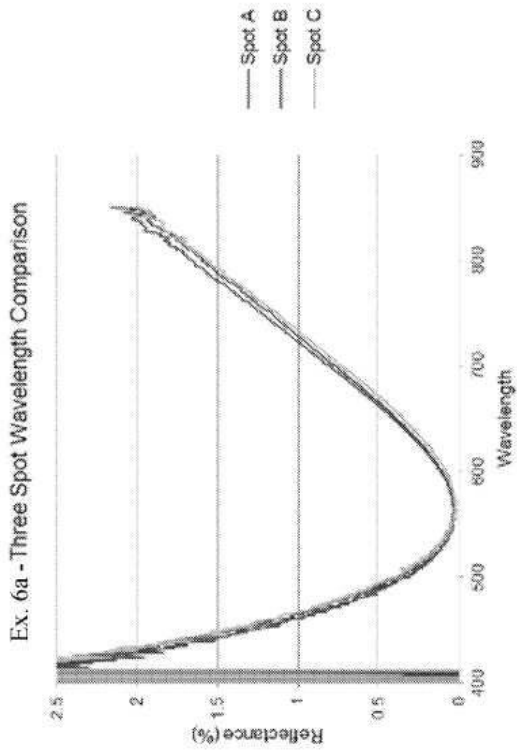
도면9e



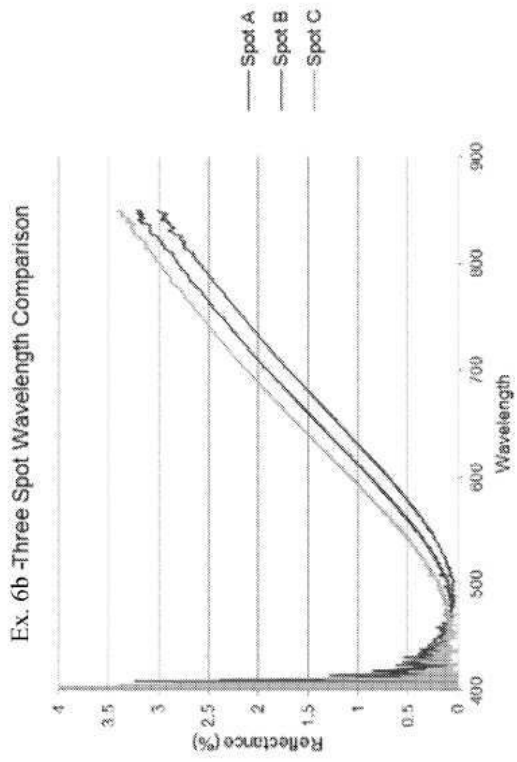
도면9f



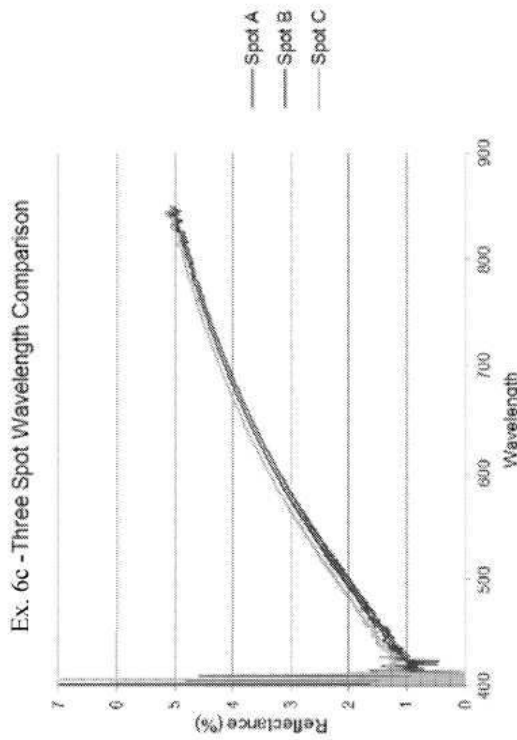
도면10a



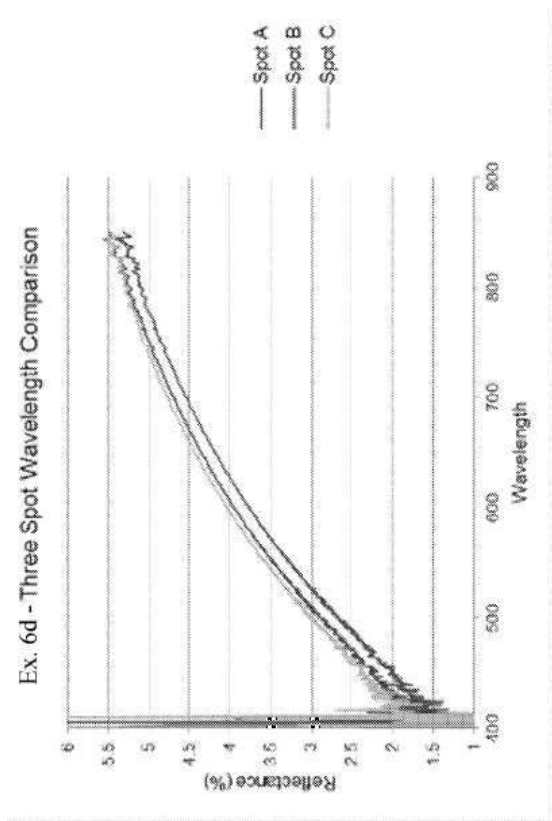
도면10b



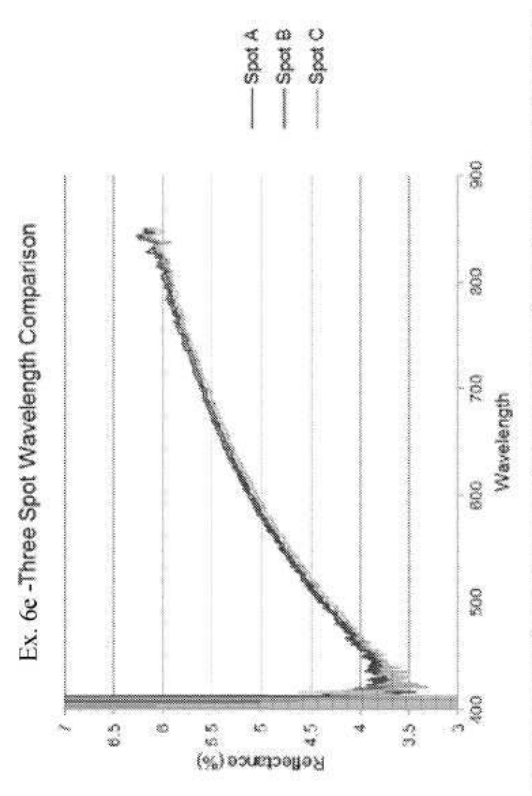
도면10c



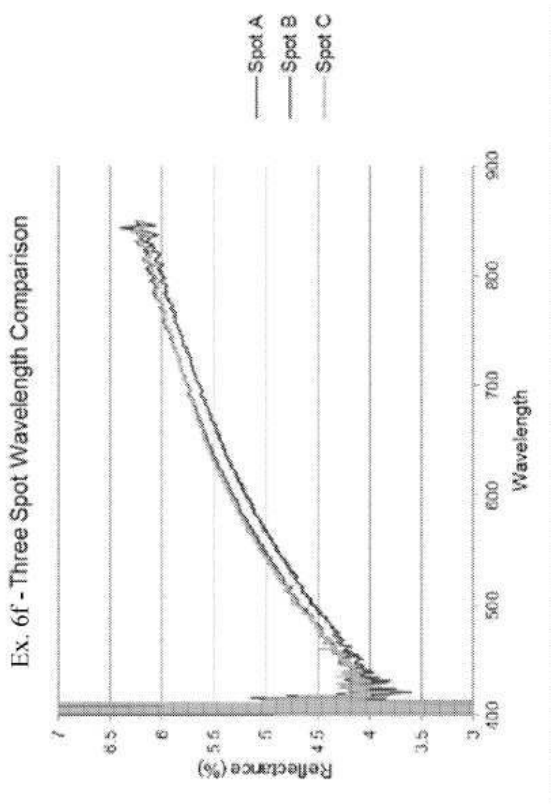
도면10d



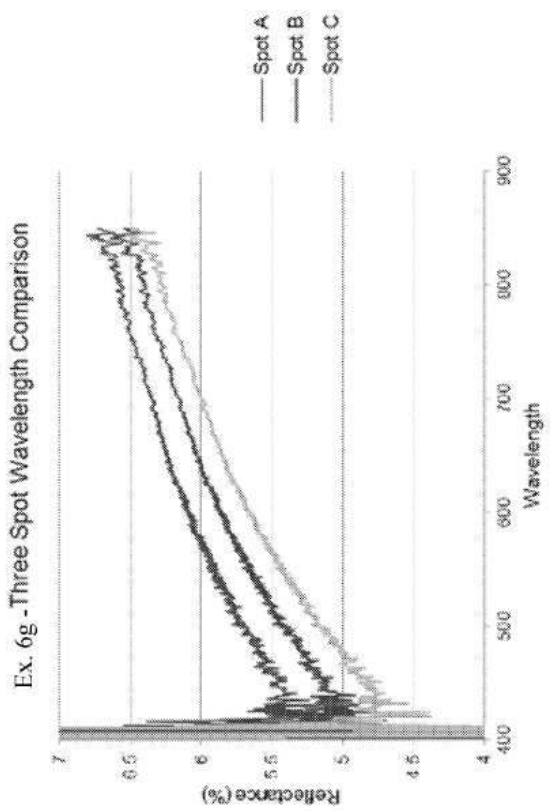
도면10e



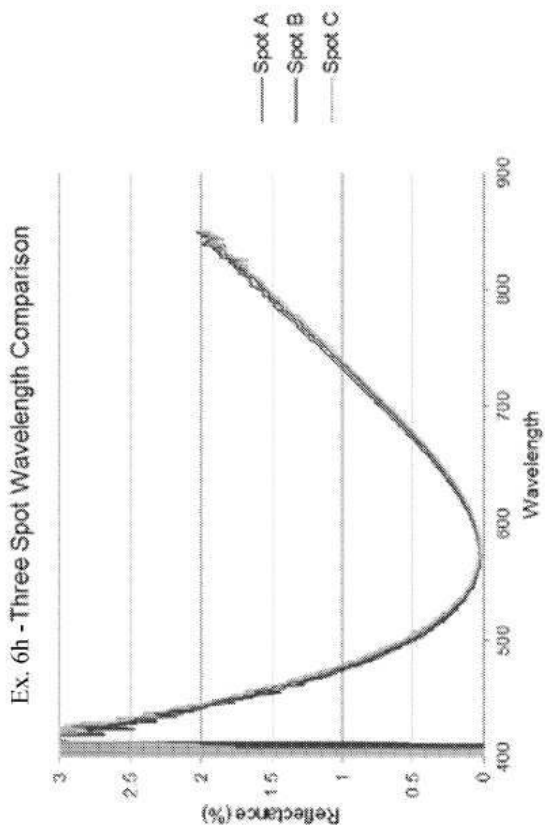
도면10f



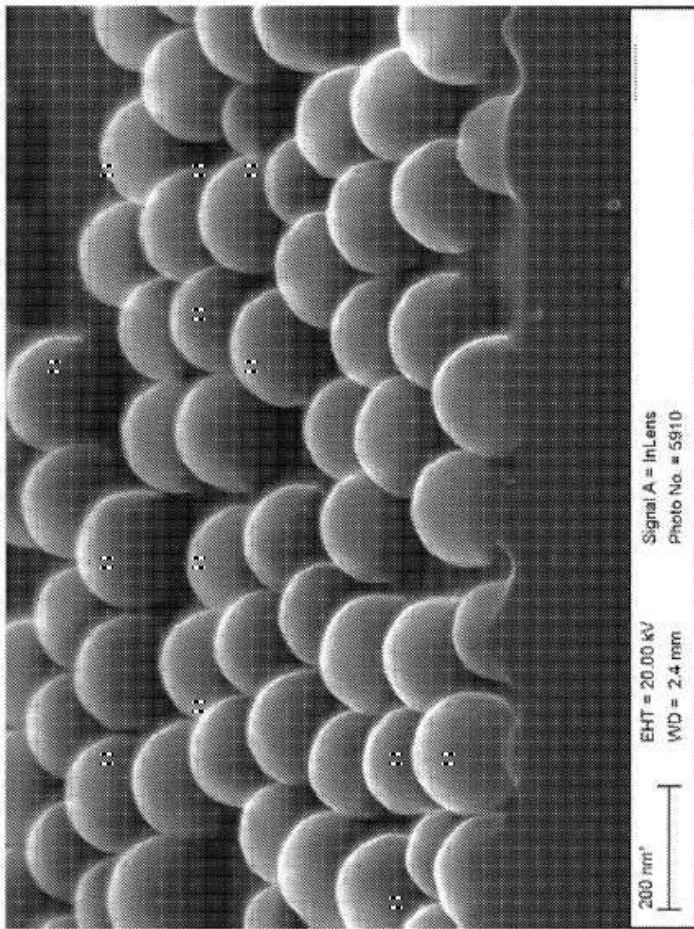
도면10g



도면10h



도면11a



도면11b

