



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년10월05일
(11) 등록번호 10-0763543
(24) 등록일자 2007년09월27일

(51) Int. Cl.

G02B 1/11 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2001-7000898
(22) 출원일자 2001년01월20일
심사청구일자 2005년05월17일
번역문제출일자 2001년01월20일
(65) 공개번호 10-2001-0074731
공개일자 2001년08월09일
(86) 국제출원번호 PCT/FR2000/001313
국제출원일자 2000년05월17일
(87) 국제공개번호 WO 2000/72053
국제공개일자 2000년11월30일

(30) 우선권주장

99/06407 1999년05월20일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문헌

KR100117394 B1

전체 청구항 수 : 총 26 항

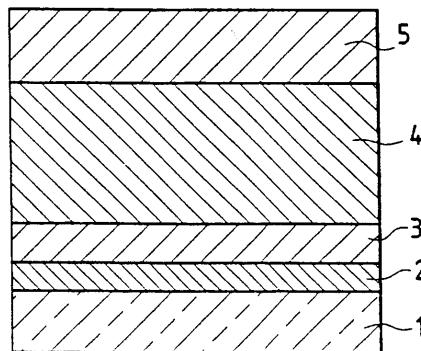
심사관 : 경천수

(54) 저방사율의 눈부심 방지 또는 적외선 흡수 코팅을 구비한 투명 기판

(57) 요 약

본 발명은, 투명 기판에 관한 것으로, 이 기판은 그 표면 중 적어도 한 면에, 번갈아 고굴절률과 저굴절률을 갖는 박층의 스택으로 이루어지고, 특히 유전 물질을 주성분으로 하는 반사방지 코팅(antiglare coating)을 포함한다. 고굴절률을 갖는 박층 중 적어도 하나는, 그 굴절률을 2.40 이하, 특히 2.35 이하의 값으로 낮추기 위해 변형된 티타늄 산화물을 포함한다. 본 발명은 또한, 저방사율 반사방지 코팅 또는 적외선 흡수 코팅에도 적용할 수 있다.

대표도 - 도1



(81) 지정국

국내특허 : 캐나다, 일본, 대한민국, 미국

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일,
덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드,
이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투
칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스

특허청구의 범위

청구항 1

투명 기판으로서,

상기 기판의 면 중 한 면에, 고굴절률 박층(2, 4)과 저굴절률 박층(3, 5)의 순서의 다층을 포함하는 다층 스택(multilayer stack)으로 만들어진 반사방지 코팅, 또는 저방사율(low-emissivity)이나 태양광선 차단(solar-protection) 다층 코팅을 갖는 투명 기판에 있어서,

상기 반사방지, 저방사율 또는 태양광선 차단 코팅의 상기 박층 중 하나는, 그 굴절률을 2.40의 값으로 감소시키기 위해 변형된 티타늄 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하고,

상기 반사 방지 코팅은, $n = 2$ 또는 3인 다층(고굴절률 층/저굴절률 층)스택 형태인 것을 특징으로 하며,

상기 반사 방지 코팅층 중에서 고굴절률 박층(2)과 저굴절률 박층(3)이 중간 굴절률 층(7)으로 바뀌는 것을 특징으로 하는, 투명 기판.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 티타늄 산화물은 질소의 결합에 의해 화학적으로 변형되는 것을 특징으로 하는, 투명 기판.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 티타늄 산화물은 하나의 "도핑제(dopant)" 금속(Me)을 결합시켜 화학적으로 변형되고, 상기 도핑제 금속의 산화물은 티타늄 산화물보다 더 작은 굴절률을 갖는 것을 특징으로 하는, 투명 기판.

청구항 4

제 3항에 있어서, 상기 "도핑제" 금속(Me)은, Ta, Zr, Sn, In, Zn 및 Al으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 투명 기판.

청구항 5

제 3항 또는 제 4항에 있어서, 상기 변형된 티타늄 산화물을 포함하는 층에서 티타늄에 대한 상기 "도핑제" 금속(들)의 원자% ($\Sigma Me/Ti$)는, 40% 이하인 것을 특징으로 하는, 투명 기판.

청구항 6

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티타늄 산화물은, 그 밀도를 감소시키고 그 다공성(porosity)을 증가시켜 물리적으로 변형되는 것을 특징으로 하는, 투명 기판.

청구항 7

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 티타늄 산화물을 포함하는 상기 박층은, 상기 다층의 "전체" 굴절률을 감소시키기 위해, 상기 티타늄 산화물 층을, 굴절률이 1.9 내지 2.3인 하나의 다른 고굴절률 층과 결합시켜, 고굴절률 다층의 일부를 형성하는 것을 특징으로 하는, 투명 기판.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 다층의 다른 고굴절률 층 또는 층들은, 굴절률이 1.9 내지 2.2이고, 탄탈륨, 지르코늄, 주석, 인듐 또는 아연 산화물로부터 선택된 금속 산화물(들)을 주성분으로 하도록 선택되거나, 질화규소 Si_3N_4 또는 질화알루미늄 AlN을 주성분으로 하도록 선택된 것을 특징으로 하는, 투명 기판.

청구항 9

제 7항에 있어서, 상기 다층은 두 개의 서로 인접한 층을 포함하는데, 이 중 한 층은 티타늄 산화물을 포함하고, 상기 두 층은 상기 기판으로부터 세어 나갔을 때 (-) 굴절률 차(Δi)를 갖는 것을 특징으로 하는, 투명 기판.

청구항 10

제 7항에 있어서, 상기 다층은 두 개의 서로 인접한 층을 포함하는데, 이 중 한 층은 티타늄 산화물을 포함하고, 상기 두 층은 절대값으로, 0.1 내지 0.6의 굴절률 차(Δi)를 갖는 것을 특징으로 하는, 투명 기판.

청구항 11

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 저굴절률 층은 1.30 내지 1.65의 굴절률을 갖고, 규소 산화물 SiO_2 , 알루미늄 산화물 Al_2O_3 , 알루미늄 옥시플루오르화물 AlO_xF_y , 알루미늄 플루오르화물 AlF , 마그네슘 플루오르화물 MgF_2 또는 이들의 혼합물을 주성분으로 하도록 선택되고, 상기 층들은 할로겐화될 수 있고, 상기 반사 방지 코팅의 마지막 층에 대해 $SiO-Al_2O_3$ 혼합물을 주성분으로 한 것을 특징으로 하는, 투명 기판.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

제 1항에 있어서, 중간 굴절률을 갖는 상기 층은, 규소 옥시질화물 또는 옥시탄화물(oxycarbide)을 주성분으로 하거나, 규소 산화물과 주석, 아연, 티타늄 또는 탄탈륨 산화물의 혼합물을 주성분으로 하는 것을 특징으로 하는, 투명 기판.

청구항 15

모놀리식(monolithic) 창유리, 적층(laminated) 창유리 또는 가스로 채워진 하나 이상의 구멍(cavity)을 갖는 다중 창유리로서,

상기 창유리는, 제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 기재된 반사 방지 코팅을 구비한 기판이 결합된 것을 특징으로 하는, 창유리.

청구항 16

제 15항에 있어서, 태양광선 차단, 흡수, UV 차단, 정전기 방지, 저방사성, 가열 또는 오염방지 기능을 갖는 층(또는 다층 스택) 또는 방수(anti-rain) 기능을 갖는 소수성 유기층 또는 김서림 방지(anti-fogging) 기능을 갖는 친수성 유기층 또는 이 외에 거울 기능을 갖는 은도금 층이, 반사 방지 코팅(6)을 구비한 기판(1) 또는 상기 창유리를 구성하는 다른 기판 중 하나에 중착되는 것을 특징으로 하는, 창유리.

청구항 17

삭제

청구항 18

제 15항에 있어서, 상기 반사 방지 코팅을 구비한 기판, 또는 상기 창유리를 구성하는 다른 기판 중 하나의 기판은, 투명한 중합체 물질인 것을 특징으로 하는, 창유리.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

제 1항에 있어서, 상기 반사방지 코팅은, 유전 물질을 주성분으로 하는 것을 특징으로 하는, 투명 기판.

청구항 22

삭제

청구항 23

제 1항에 있어서, 반사 방지, 저 방사율 또는 태양광선 차단 코팅의 상기 박층 중 하나의 굴절률은 2.38의 값으로 감소하는 것을 특징으로 하는, 투명 기판.

청구항 24

제 1항에 있어서, 반사 방지, 저 방사율 또는 태양광선 차단 코팅의 상기 박층 중 하나의 굴절률은 2.25의 값으로 감소하는 것을 특징으로 하는, 투명 기판.

청구항 25

제 3항에 있어서, 상기 산화물은 1.9 내지 2.3의 굴절률을 갖는 것을 특징으로 하는, 투명 기판.

청구항 26

제 3항에 있어서, 상기 산화물은 1.9 내지 2.2의 굴절률을 갖는 것을 특징으로 하는, 투명 기판.

청구항 27

제 5항에 있어서, 상기 원자%는 0.1% 내지 30%인 것을 특징으로 하는, 투명 기판.

청구항 28

제 5항에 있어서, 상기 원자%는 0.1 내지 20%인 것을 특징으로 하는, 투명 기판.

청구항 29

삭제

청구항 30

제 10항에 있어서, 상기 굴절률 차는 0.4 내지 0.5인 것을 특징으로 하는, 투명 기판.

청구항 31

제 1항에 있어서, 상기 순서는 상기 기판으로부터 처음 세어 나간 순서인 것을 특징으로 하는, 투명 기판.

청구항 32

제 1항에 있어서, 상기 중간 굴절률은 1.65 내지 1.85인 것을 특징으로 하는, 투명 기판.

청구항 33

제 18항에 있어서, 상기 투명 중합체 물질은 PMMA와 같은 폴리아크릴레이트인 것을 특징으로 하는, 창유리.

명세서

기술분야

<1>

본 발명은, 유기 중합체(들)를 주성분으로 하거나 유리로 만들어져 있으며, 반사방지 코팅을 구비한 투명 기판뿐만 아니라, 이를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 특히 창유리로 이를 사용하는 방법에 관한 것이다. 반사방지 코팅은, 고굴절률과 저굴절률을 갖는 층이 번갈아 있는 간섭 박층(interferential thin layer)을 포함하는 다층 스택(multilayer stack)으로 보통 이루어진다. 투명 기판에 증착시, 이러한 코팅은 그 광 반사를 감소시키는 기능을 하고, 이에 따라 광 투과율을 증가시킨다. 따라서, 이렇게 코팅된 기판은 그 투과된 광/반사된 광의 비율이 증가하고, 이에 따라 기판 뒤에 있는 물체의 가시성을 향상시킨다.

<2> 그러므로, 본 발명은 많은 용도, 예를 들어, 관찰자 뒤에 위치한 광에 의해 비추어진 그림을 보호하거나, 상점 창문의 일부분을 구성하거나 형성해서, 내부 조명이 외부 조명에 의해 약한 경우에도, 창문에 전시된 상품들이 보다 선명하게 눈에 보이도록 하는 용도에 사용될 수 있다.

배경 기술

<3> 반사 방지 코팅의 광학 성능은 다양한 기준에 따라 평가된다. 반사 방지 코팅은, 표준 투명 유리로 제조된 기판의 광 반사율을 주어진 값, 예를 들어 2%, 또는 심지어 1% 미만으로 감소시킬 수 있으면 효과적인 것으로 평가된다.

<4> 이렇게 얻어진 창유리의 색측정(colorimetry) 역시 중요하다. 코팅이 맨 기판(bare substrate)의 반사시 색 외관을 실질적으로 바꾸지 않고, 일반적으로 이 외관은 가능한 한 중립인(neutral) 것을 보장하기 위해 가장 빈번한 시도가 행해진다.

<5> 또한, 두 번째 기준은, 구상된 용도, 특히 코팅의 화학 및/또는 기계적인 내구성 또는 열화 현상 없이 열 처리를 견디는 그 가능한 능력에 따라, 고려될 수 있다. 다른 중요한 점은 이러한 코팅을 산업상 제조하는 실행 가능성으로, 이는 사용된 중착 기술(deposition technique), 다층 스택의 구성 물질의 성질과 비용, 코팅 제조에 필요한 순환 시간, 기판의 크기와 모양 등에 따라 달라진다.

<6> 적어도 광학적인 관점에서, 반사방지 코팅 층의 두께와 굴절률의 최적화는, 많은 출원서의 주제를 이루었다. 제품의 원하는 반사방지 효과와 그 제조 비용 사이에 우수한 절충안을 제공하는 4층 반사방지 코팅에 관해서, 예를 들어, $(\text{ZrO}_2/\text{MgF}_2)_2$ 유형의 다층 스택을 기술한 특허 US 3,432,225호와, $(\text{CeO}_2/\text{MgF}_2)_2$ 또는 $(\text{CeO}_2/\text{SiO}_2)_2$ 유형의 다층 스택을 기술한 특허 US 3,565,509호와, 또는 이와 달리 $(\text{TiO}_2/\text{SiO}_2)_2$ 다층 스택을 기술한 M. Buehler 등의 "All-oxide broadband antireflection coating..." (1998. 8.15) (어플라이드 옵틱스 제 27권, 제 16호)을 언급할 수 있다.

<7> 이러한 후자 유형의 다층 스택은, 구성 물질로, 약 2.45의 굴절률을 효과적으로 갖는 고굴절률의 티타늄 산화물 층을 사용하기 때문에 유리하다. 이 물질은 상업적으로 구입할 수 있는 저 비용의 티타늄 타겟(target)을 이용하여, 산소 환경에서, 자기 강화 반응 스퍼터링(magnetically-enhanced reactive sputtering)에 의해 공지된 방법으로 중착될 수 있는 장점이 있다. 그러나 그 사용에 결점이 없는 것은 아니다. 비록 반사방지 코팅과의 결합에 의해 매우 낮은 반사도가 실제 이루어지지만, 반사시 코팅된 기판의 외관의 "안정성"에 관해서는 최적이 아니다. 이를 통해 다음 두 가지 점이 의미된다.

<8> - 첫째, 입사각 함수로서의 안정성.

<9> 이는, 입사각이, 창유리에 수직으로부터 다소 스치는 입사각(grazing angle of incidence)으로 또는 보다 일반적으로, 창유리가 관측될 수 있는 가장 확실한 입사각에 해당하는 주어진 입사각으로부터 이로부터 멀어진 입사각으로 이동시, 반사 세기의 변화와 반사시 색조의 변화가 변화가 가능한 한 작은 것이 바람직하기 때문이다.

<10> - 둘째, 고정된 입사각에서, 층 두께의 변화의 함수로서의 안정성.

<11> 사용 가능한 생산 도구에 따라, 실제 중착된 층의 두께 및/또는 굴절률에 특정한 공차(tolerance)가 있다는 것을 인정해야 하지만, 반사시 외관은 거의 변하지 않는 것이 또한 중요하다.

발명의 상세한 설명

<12> 따라서, 본 발명의 목적은, 이러한 단점을 완화시키는 한편, 특히, 상술한 용어를 승인하는 내에서, 코팅된 기판에 반사시 그 외관의 보다 큰 "안정성"을 제공해서 광학 성능을 증가시키는, 새로운 유형의 반사방지 코팅을 개발하는 것이다. 본 발명의 목적은 특히, 이러한 유형의 제품을 기초로, 광학 성능과, 산업 및 경제적인 실행 가능성의 요건을 보다 잘 조화시키는 새로운 유형의 반사방지 코팅을 개발하는 것이다.

<13> 본 발명의 주제는, 먼저, 그 면 중 적어도 한 면에, 고굴절률과 저굴절률의 박층을 교대로 포함하는 다층 스택으로 만들어지고, 바람직하게는 유전 물질(dielectric materials)을 주성분으로 한 반사 방지 코팅을 구비한 투명 기판이다. 이 다층 스택 내에서, 고굴절률을 갖는 박층 중 적어도 하나는 티타늄 산화물을 포함하고, 이 티타늄 산화물은 580nm의 파장에서 그 굴절률을 최대 2.40, 특히 최대 2.38 또는 최대 2.35, 바람직하게는 2.25 내지 2.35 또는 2.25 내지 2.38로 감소시키기 위해 변형된다.

- <14> 본 발명의 주제는 또한, 변형된 티타늄 산화물을 주성분으로 하는 동일한 유형의 층을 구비하지만, 저방사율 (low-emissivity) 또는 태양광선 차단(solar-protection) {또는 "태양광선 조절(solar control)"이라고도 불림} 유형의 다층 스택에 결합된 기판이다.
- <15> 이러한 방식으로 티타늄 산화물을 변형시키는 것은 매우 유리한 것으로 밝혀졌다. 그 굴절률을 낮추어서, 전술한 바와 같이, 반사시 코팅된 기판의 외관의 "안정성"이 크게 개선될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 현재, 입사각에 관한 안정성은 모든 종류의 용도, 가장 구체적으로는, 예를 들어, 자동차 전면유리 또는 디스플레이 스크린의 경유에, 더욱 더 필요 조건이 되고 있다. 두께 공차에 관한 안정성에 대해서, 표준 생산도구를 이용하여, 광학적으로 명세서에 적합하지 않은 기판의 스크랩 비율(scrap rate)을 감소시키면서 생산성을 높일 수 있다. 티타늄 산화물을 다른 물질로 치환하지 않고 그대로 유지하는 것은 또한 이러한 유형의 물질의 경우에 이미 알려져 있는 증착 기술(deposition technology)의 장점을 유지하도록 할 수 있다. 이러한 변형을 얻기 위해, 본 발명은, 비제한적인 방법으로, 본 발명을 실행하는 네 가지 서로 다른 방법을 제안하고, 이 방법은 대안이거나 서로 결합될 수 있다.
- <16> 본 발명을 실행하는 첫 번째 방법은 질소를 결합시켜 티타늄 산화물을 화학적으로 변형시키는 것이다. 따라서, 원하는 굴절률의 감소를 얻기 위해 조절될 수 있고, 1 내지 20 원자%로 변할 수 있는 질화도(nitridation level)를 갖는 티타늄 옥시질화물(titanium oxynitride)이 얻어진다. 이 질화는 증착 스퍼터링 방법, 특히 자기 강화 스퍼터링을 선택하고, 적절하게 한정된 비율로 O_2 와 N_2 를 모두 함유한 반응 환경에서 티타늄 타깃(target)을 이용해서 조절될 수 있다. 그래서, 증착실에서 약 17 부피%의 $N_2/(N_2+O_2+Ar)$ 비에 대해 550nm에서 약 2.35의 굴절률을 갖는 질화 티타늄 산화물을 얻을 수 있다 (부피 %로 측정되고, 0.2 내지 1.8로 변하는 증착실의 N_2/O_2 비는 굴절률이 약 2.31 내지 2.41의 값으로 조절되도록 한다). 본 발명을 실행하는 이 방법의 부차적인 장점은, TiO_2 보다 실질적으로 더 빠른 속도에서 반응 스퍼터링에 의해 TiO_xN_y 이 증착될 수 있다는 것이다. 생성된 TiO_xN_y 는 실제 비흡수성(non-absorbing)이고, TiN과 달리 2% 미만의 광 흡수를 갖는다.
- <17> 본 발명을 실현시키는 두 번째 방법은, 적어도 하나의 "도핑제(dopant)" 금속(Me)을 결합시켜 역시 티타늄 산화물을 화학적으로 변형시키는 것이다. 상기 도핑제 금속 산화물은 티타늄 산화물보다 낮은 굴절률을 가지는데, 최대 2.3이고, 바람직하게는 1.90 - 2.2이다. 여기서 "도핑제"는 반도체 분야에 사용되는 그런 의미가 아니다. 여기서는 단지 혼합 산화물을 형성하는 티타늄과 비교해서 소량, 심지어는 극소량 존재하는 금속이라는 것을 강조하기 위하여 본 용어를 사용한 것이다.
- <18> 상기 도핑제 금속(Me)은, Ta, Zr, Sn, In, Zn 및 Al으로부터 적어도 하나를 선택하는 것이 바람직하다.
- <19> 바람직하게는, $\Sigma Me/Ti$ 층에서 티타늄에 대한 도핑제 금속 또는 금속(Me)의 원자%는, 최대 40%, 특히 최대 35 또는 30%, 예를 들어 0.1 내지 20%이고, 바람직하게는 2 내지 10%이다. 실제, 원하는 최종 굴절률을 얻기 위해서 티타늄 산화물 내 Me의 양은 변화되는데, 이는 본 발명을 실현시키는 종전 방법의 질화도와 같다. 또한 스퍼터링에 의한 증착 방법을 선택한다면, 예를 들어, 도핑제 금속 또는 도핑제들(Me)이 적절한 비율 (이 비율은 층에 존재하는 비율과 비슷하다)로 혼합된 티타늄 타깃을 이용하면서, 산소 존재시 반응 증착(reactive deposition)을 실행할 수 있다. 다른 가능성은 금속 형태로 금속 "도핑제"가 부분적으로 포함된 순수한 티타늄 타깃을 이용하는 것이다.
- <20> 본 발명을 실현하는 방법에 있어서, 티타늄 산화물 내 도핑제 금속이 존재하면 굴절률이 변형될 뿐만 아니라 부가적인 기능성을 갖게된다는 사실을 주목해야 할 것이다. 이런 식으로 세륨(cerium)이 존재하면 층이 형성되어 전체적으로 코팅이 생기며, 이는 UV 여과 특성(filtration property)을 갖게 된다. 질화(nitridation)의 경우처럼, 스퍼터링 증착법을 사용했을 때 티타늄 산화물을 상기와 같이 "도핑(doping)"하면 층의 증착률이 증가한다. 금속 "도핑제"의 스퍼터링 효율이 높아질수록, 증착률이 크게 증가한다. 예를 들면, Zr, Ta, Zn 및 Sn 순서로 증착률이 증가한다.
- <21> 본 발명을 실현시키는 세 번째 방법은 티타늄 산화물의 밀도를 낮추고 다공성(porosity)을 증가시켜, 티타늄 산화물의 구조를 물리적으로 변형시키는 것이다. 티타늄 산화물의 표준 굴절률 (즉, 약 2.45)에 해당되는 밀도 (예: 이론상 밀도의 80-95%)를 갖는 층을 얻기 위해, 상기 층 형성에 관련된 증착 변수(parameter)(예: 반응 스퍼터링에 의해 티타늄 산화물이 증착되는 압력)를 조절할 수 있다. 상기 방법은 표준 티타늄 표적을 사용할 수 있으므로 기술적으로 장점이 많다.
- <22> 본 발명을 실현시키는 네 번째 방법은 티타늄 산화물 층을 고굴절률 다층구조에 결합시키는 것이다. 즉, 티타늄

산화물 층을 적어도 하나의 다른 고굴절률 층(굴절률이 최대 2.3인)과 결합시켜, 상기 다층의 "전체" 또는 "평균" 굴절률을 감소시킨다. 따라서 이러한 경우, 고굴절률 층을 다른 물질로 이루어진 층에 겹치게 함으로써, 굴절률이 2.35보다 큰 표준 TiO_2 층을 계속해서 사용할 수 있다. 그러므로 전체 굴절률이 표준 TiO_2 보다 적은 고굴절률 다층 구조를 얻을 수 있다. 다층 구조의 부분을 형성하는 모든 층들의 광학 두께의 합과 물리적 두께의 합의 비율을 알아내면, 전체 굴절률을 계산할 수 있다. 원하는 "전체" 굴절률을 얻기 위해서는, TiO_2 에 근거한 굴절률은 별도로 하더라도, 상기 경우에 각 층들의 물리적 두께 및 굴절률을 선택하는 것이 가능하다. 상기 고굴절률 다층 구조가 통상의 단층이 수행하는 광학적 기능을 갖도록 하기 위해서는, 단층에 동일한 전체 광학 두께가 주어지는 것이 바람직하다. 이것은, 상기 다층 구조에서는, TiO_2 층이 단층으로 사용될 때 필요한 두께보다 더 얇은 TiO_2 층들을 사용하는 것이 필요하다는 것을 의미한다. 이것은 산업적 관점에서 보면 장점이 있는데, 왜냐하면 티타늄 산화물의 스퍼터 증착률이 매우 낮아지는 경향이 있기 때문이다.

<23> 특히 본 발명을 실현시키는 두 번째와 네 번째 방법의 경우에, 다층 스택은 휘어지고(curved)/강화되어(toughened), 광학적으로 큰 손실없이 500°C 이상의 열처리에 견딜 수 있다는 것이 추가로 관측되었다. 이것은 열 처리 하에서 변형된 TiO 가 더 적게 결정화된다는 사실에 기인한다.

<24> 다층 구조의 다른 층 또는 층들은 1.9 - 2.2의 굴절률을 갖는 것이 바람직하다. 상기 다층의 층들은, 특히, 탄탈륨 산화물 Ta_2O_5 , 지르코늄 산화물 ZrO_2 , 주석 산화물 SnO_2 , 인듐 산화물 In_2O_3 또는 아연 산화물 ZnO 유형의 금속 산화물(들)을 주성분으로 하거나, 규소 질화물 Si_3N_4 또는 알루미늄 질화물 AlN 을 주성분으로 하도록 선택된다.

<25> 위에서 본 것처럼, 이러한 물질 중에서 한 가지 또는 이와 다른 것의 선택은, 상기 물질의 성질 및/또는, TiO_2 보다 큰 스퍼터 증착률에 의해 지시될 수 있다. 또한, 본 발명을 실행하는 두 번째 방법의 경우에서와 같이, 이 또는 이러한 추가 층은 다층 스택에 추가 기능성을 제공할 수 있다.

<26> 한편, 본 발명을 실행하는 네 번째 방법의 상황 내에서, 한 가지 특별한 형태가 반사시 외관의 안정성에 유리한 것으로 밝혀졌다. 즉, 이 형태는, 둘 중 하나가 티타늄 산화물을 포함하는 2개의 서로 인접한 층으로 구성된 다층 구조로서, 이러한 두 개의 층은 기판으로부터 세어 나갔을 때 (-) 굴절률 차 (Δi)를 갖는다. 이는, 층들 중 하나가 기판으로부터 세어 나갔을 때 n 번째 층이고, 이 다음 층이 (n+1) 번째 층이면, n 번째 층의 굴절률에서 (n+1) 번째 층의 굴절률을 뺀 것과 동일한 굴절률 차 (Δi)는 (-)이고, 따라서 더 단순하게, 기판으로부터 더 멀리 있는 굴절률이 더 큰 층(이 경우 TiO 층)이다.

<27> 마찬가지로, 상기 형태와 결합될 수 있는 바람직한 형태는, 절대값으로, 이러한 두 개의 서로 인접한 층의 굴절률 차 (Δi)가 0.1 내지 0.6, 특히 0.4 내지 0.5, 바람직하게는 0.4보다 더 큰 형태이다. 실제, 굴절률이 TiO_2 와 크게 다른, TiO_2 층과 결합될 물질을 선택해서, 다층의 전체 굴절률을 감소시키는 것이 훨씬 더 용이할 것이다.

<28> 본 발명에 의하면, 반사 방지 코팅의 저굴절률 층은 1.30 - 1.65의 굴절률을 갖는다. 이러한 층들은 규소 산화물 SiO_2 , 알루미늄 산화물 Al_2O_3 , 알루미늄 옥시플루오르화물 AlO_xF_y , 알루미늄 플루오르화물 AlF 또는 마그네슘 플루오르화물 MgF_2 , 또는 이들의 혼합물로 제조되는 것이 유리하고, 층들은 산화물에 대해 할로겐화될 수 있다(즉, 플루오르화 산화물).

<29> 그래서, 반사 방지 다층 스택의 저굴절률 층 중 적어도 하나, 특히, 다층 스택의 마지막 층은, 규소 산화물과 알루미늄 산화물의 혼합물(선택적으로 플루오르화 혼합물)을 주성분으로 한다는 것을 보장하기 위해, 조처를 취할 수 있다. 이는, 이러한 "혼합" 산화물 층이 순수한 SiO_2 층보다 우수한 내구성, 특히 화학적 내구성을 갖기 때문이다. 이러한 우수한 내구성을 얻기 위해 층에서 알루미늄의 최적량을 선택한다. 그러나, 이 때, 광학 반사 방지 특성에 영향을 미치지 않기 위해, 순수한 실리카(silica)에 비해 층의 굴절률을 과도하게 증가시키지 말아야 한다. 알루미늄 산화물은 사실상 약 1.6 내지 1.65의 굴절률을 갖는데, 이는 약 1.45인 SiO_2 의 굴절률보다 큰 값이다. Si 에 대한 Al 의 바람직한 원자%는, 예를 들어, 5 내지 20%, 특히 8 내지 12%, 특히 약 10%이다. 다층 스택에서, 적어도 층들 중 하나, 즉 저굴절률 층은, 앞에서 명시한 본 발명을 구현하는 네 번째 방법의 고굴절률 "다층"과 유사한 방법으로, 저굴절률 "다층"이 되는 것이 배제되지 않는다.

- <30> 본 발명에 따라, 반사 방지 코팅은, $n = 2$ 또는 3인 (고굴절률 층/저굴절률 층)_n 유형의 다층 스택 형태일 수 있다.
- <31> 그래서, n 이 2인 경우는 4층 반사 방지 코팅에 해당된다. 광학 두께(층은 기판으로부터 세어 나간다)는 다음과 같은 것이 유리하다.
- <32> - 고굴절률 제 1층의 경우: 약 $\lambda/15$ ($\lambda = 580\text{nm}$), 따라서 약 18 내지 22nm (예를 들면, 굴절률이 약 2.00),
 - <33> - 저굴절률 제 2층의 경우: 약 $\lambda/11$ ($\lambda = 580\text{nm}$), 따라서 약 32 내지 38nm (예를 들면, 굴절률이 약 1.48),
 - <34> - 고굴절률 제 3층의 경우: 약 $\lambda/2$ ($\lambda = 580\text{nm}$), 따라서 약 105 내지 125nm (예를 들면, 굴절률이 약 2.45),
 - <35> - 저굴절률 제 4층의 경우: 약 $\lambda/4$ ($\lambda = 580\text{nm}$), 따라서 약 80 내지 90nm (예를 들면, 굴절률이 약 1.48).
- <36> [여기서 뿐만 아니라, 본 명세서의 나머지 부분 전체에서, "층(layer)"이란 용어는 "다층(multilayer)"을 의미하고, 후자의 경우, 그 광학 두께는 다층을 구성하는 층들의 광학 두께의 합이라는 사실을 명확하게 이해해야 한다].
- <37> 다른 가능성은, 전술한 다층 스택에서, (고굴절률 층/저굴절률 층) 순서 중 하나를, 단일 "중간" 굴절률 층, 예를 들어 굴절률이 1.65 내지 1.85, 바람직하게는 약 1.75 내지 1.80인 층으로 바꾸는 것이다. 기판으로부터 세어 나갔을 때 첫 번째 순서가 이렇게 바뀔 수 있는 것이 바람직하고, 중간 굴절률 층의 광학 두께는 약 80 내지 120nm일 수 있다.
- <38> 이러한 중간 굴절률 층은 고굴절률 층/저굴절률 층 순서와 매우 유사한 광학 효과를 갖고, 다층 스택에서 층의 전체 개수를 줄이는 이점이 있다. 이는, 규소 산화물과 주석 산화물의 혼합물, 규소 산화물과 아연 산화물의 혼합물, 규소 산화물과 티타늄 산화물의 혼합물을 주성분으로 하거나, 이와 달리 규소 옥시질화물이나 알루미늄 옥시질화물을 주성분으로 하는 것이 유리하다. 이러한 물질의 여러 구성 성분 간 상대적인 비율에 의해 층의 굴절률이 조절될 수 있다.
- <39> 혼합 산화물 층의 경우, 산소 및 선택적으로 질소 존재 하에 원하는 합금에 기초한 타깃을 이용하고, SiO_xN_y 또는 AlO_xN_y 층의 경우에는, 적절한 비율의 O_2/N_2 혼합물 존재 하에 규소 또는 알루미늄 타깃을 이용해서, 반응 스퍼터링 기술을 사용할 수 있다. 증착 조건을 조절해서, SiO_xN_y 층의 굴절률을 1.46 내지 2.1로, AlO_xN_y 층의 굴절률을 1.65 내지 2.1의 범위 내에서 변화시키는 것이 실제 가능하다.
- <40> 원하는 굴절률 범위에 적합하고, 특정 희토류 산화물(La_2O_3) 또는 기타 물질(Y_2O_3)과 같이 반응 스퍼터링에 의해 증착될 수 있으며, 타깃의 비용이 높은 간단한 산화물이 또한 존재한다.
- <41> 본 발명에 의해 변형된 TiO_2 를 주성분으로 한 층은 별도로 하고, 고굴절률 층에 관해 (이 층은 코팅의 일부분을 형성할 수 있음), 이들의 굴절률은 적어도 1.9 - 2.0, 특히 1.9 - 2.2인 것이 바람직하다. 이들 고굴절률 층은 ZnO , Ta_2O_5 , SnO_2 , Nb_2O_5 또는 ZrO_2 유형의 명시한 산화물일 수 있다. 또한 이들은 규소 질화물 또는 알루미늄 질화물로 제조될 수 있다. 질화물에 기초한 후자의 물질은 다음과 같은 부가적인 장점이 있다. 즉, 기판이 유리 형태인 경우, 유리로부터 이동하기 쉬운 알칼리 유형의 종(species)의 이동에 대한 효과적인 장벽을 형성하고, 산화에 대한 효과적인 장벽을 또한 형성한다. 적절한 형태로 사용되면, 코팅의 전체 부분을 형성하는 이러한 물질은, 손상되지 않으면서 열 처리를 견디는 능력, 특히 운반체 기판(carrier substrate)이 유리로 제조된 경우, 어니얼링(annealing), 경화(toughening) 또는 굽힘 유형의 열 처리에 견딜 수 있는 능력을 또한 부여할 수 있다. 그렇지 않으면, 유리 기판이 일단 열 처리를 거치면, 즉 어니얼링, 경화 및/또는 굽힘 처리를 거치면, 유리 기판에 코팅을 증착시킬 수 있다.
- <42> 그러나, 본 발명은, 폴리카보네이트 또는 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA)를 주성분으로 하는 강성 기판과 같은, 하나 이상의 유기 중합체를 주성분으로 하는 소위 플라스틱 기판에도 적용된다는 것을 주목해야 한다. 이들은 또한 "유연한" 플라스틱 기판일 수 있는데, 반사방지 코팅에 의해 한 면에 기능성이 부여되면, 예를 들어, 유리 유형의 강성 기판에 적용될 것이다.
- <43> 게다가, 본 발명에 의해 여러 가지 방법으로 변형된 티타늄 산화물은, 반사 방지 코팅과는 다른 다층 코팅에서 유용하게 사용될 수 있다는 사실을 주목해야 한다. 특히, 변형된 티타늄 산화물은 저방사율 또는 태양광선 차단 형태의 다층 스택내에서 유전층으로 결합될 수 있다. 이 때, Ag 형태의 금속이나, TiN , ZrN 또는 NbN 형태의 금

속 질화물로 제조된 하나 이상의 기능층을 유전 물질로 제조된 층들과 결합하여 사용한다. 이러한 형태의 다층 스택은, 예를 들면, 유럽 특허 EP-718,250, EP-638,528, EP-638,527 및 EP-650,938에 기재되어 있다. 그리고 저방사율 다층 스택에 관하여는, 생고뱅 비트라쥬 사가 "Planitherm"이라는 상표명으로 판매하고 있다. 또한 기능층들은 Ni, NiCr, 스테인레스 강 또는 인코넬(inconel)로 제조될 수도 있다.

<44> 최대 반사 방지효과를 얻기 위하여, 기판의 각 처리 면들은 본 발명에 따른 반사 방지 코팅을 구비하는 것이 바람직하다. 전술한대로, 반사 방지 코팅에 관련된 물질은 일반적으로 유전 물질이다. 그러나, 예를 들면, 금속 산화물(예: 플루오르 도핑 또는 안티몬 도핑 SnO_2 , 알루미늄 도핑 ZnO)을 공지된 방법으로 다층 스택에 첨가함으로써, 상기 물질에 최소한의 전도성(conducting)을 부여할 수 있다. 이렇게 함으로써 전체 코팅에 정전기 방지(antistatic) 기능을 추가 부여할 수 있는 것이다.

<45> 또한, 본 발명의 주제는, 코팅된 기판을 결합시키는 창유리이다. 창유리가 모놀리식(monolithic) 창유리, 적층(laminated) 창유리 또는 가스로 가득찬 하나 이상의 구멍(cavity)을 구비한 다중 창유리이든 상관없다. 상기 창유리는 빌딩용 내부 또는 외부 창유리, 그림과 같은 유형의 대상을 보호하기 위한 유리, 유리 가구와 같은 상점 창유리(예: 상점의 카운터 또는 냉장 디스플레이 캐비넷), 적층된 전면유리 형태의 자동차용 창유리, 거울, 컴퓨터용 반사방지 스크린, 장식용 유리 및 모든 유형의 디스플레이 스크린으로 사용할 수 있다.

<46> 본 발명에 의해 기판에 반사 방지 코팅을 결합시킨 창유리는 유용한 성질을 추가로 갖고 있다. 이것은 안전 기능을 가진 창유리(예: 생고뱅 비트라지사가 "Stadip"이라는 상표명으로 판매하고 있는 적층 창유리), 또는 경화 창유리(예: 생고뱅 비트라지사가 "Sekurit"이라는 상표명으로 판매)일 수 있다. 또한 생고뱅 비트라지사가 "Contrasonor"(이중 창유리) 또는 "Phonip"(적층 창유리)이라는 상표명으로 판매하고 있는 파단방지 창유리(anti-break-in glazing), 그 밖에 내화 창유리(화염 장벽 또는 화재 장벽)일 수도 있다.

<47> 또한 특정 기능을 가진 층(또는 다층 스택)이 반사 방지 다층 스택을 구비한 기판 위에, 또는 창유리를 구성하는 다른 기판들의 표면 중 어느 일부에 중착되도록 창유리를 선택할 수 있다. 예를 들어, 태양광선 차단 또는 열 흡수층(예: 전술한 특허 문헌에 기재된 티타늄 질화물 층), 생고뱅 비트라쥬 사가 "Cool-lite" 또는 "Antelio" 또는 "Cool-lite K"라는 상표명으로 판매하고 있는 층, 또는 UV 차단 기능, (약간의 전도성이 있는 금속 첨가 산화물 층의) 정전기 방지 기능, 저방사성 기능을 갖는 층들(예: 전술한 특허 등에 기재된 Planitherm 타입의 Ag 층 또는 생고뱅 비트라쥬 사가 판매하고 있는 EKO 타입의 주석 첨가 산화물층)이다. 정전기 방지 기능을 갖는 층의 경우, 반사 방지 다층 스택을 구비한 기판의 표면에 상기 층이 존재하는 것이 바람직하다. 또한, 적당한 전류 리드를 갖는 금속층을 포함한 형태의 층을 설계하여 열을 공급하게 할 수 있다. 이것은 냉장 디스플레이 캐비넷의 경우, 표면에 김이 서리는 것을 방지하기 위해서 특히 유용하다. 또한 오염 방지 특성을 갖는 층(예: 특허 WO-97/10186 및 WO-97/10185에 기재된 매우 얇은 TiO_2 층), 방수 기능을 갖는 소수성 유기 층 또는 김서림 방지(anti-fogging) 기능을 갖는 친수성 유기 층일 수도 있다. 소수성 층의 한 가지 예로, 미국 특허 제 5,368,892호와 제 5,389,427호에 기재된 플루오르화 유기 실란을 주성분으로 한 층을 참조할 수 있다. 상기 층은 반사 방지 코팅, 또는 기판의 다른 표면이 반사 방지 코팅으로 처리되지 않은 경우 기판 위에 직접 중착될 수 있다.

<48> 또한 거울 기능을 가진 은(Ag) 도금 층일 수도 있다. 모든 형태가 가능하다. 따라서 거울 기능을 가진 모노리식(monolithic) 창유리의 경우, 반사 방지 코팅을 제 1 표면(즉 관찰자 쪽의 면)에 중착시키고, 은 도금면을 제 2 표면(즉, 거울이 벽에 부착된 면)에 중착시키는 것이 바람직하다. 이렇게 하면, 본 발명의 다층 스택 반사 방지 코팅은 반사되는 이미지가 이중으로 되는 것을 방지할 수 있다.

<49> 이중 창유리(여기서는 가장 바깥쪽 면으로부터 유리 기판의 면에 번호를 붙임)의 경우, 반사 방지 다층 스택을 보통 제 1면에 위치시키고, 다른 기능층들은 UV 차단 또는 태양광선 차단층의 경우에 제 2 면에 위치시키며, 저방사성 층의 경우에는 제 3면에 위치시킬 수 있다. 따라서, 이중 창유리의 경우, 기판 표면 중 하나에 적어도 하나의 반사 방지 다층 스택과, 추가 기능성을 제공하는 적어도 하나의 다른 층 또는 다른 다층 스택을 구비할 수 있다. 또한 이중 창유리는 여러 개의 반사 방지 코팅을, 특히 적어도 제 2면이나 제 3면에 가질 수 있다.

<50> 모놀리식 창유리의 경우, 제 2 반사 방지 다층 스택과 함께 정전기 방지 기능을 갖는 층을 중착할 수 있다.

<51> 마찬가지로, 본 발명에 따라 다층 스택으로 코팅된 기판용으로 선택된 유리, 또는 창유리 조합체를 형성하기 위하여 다층 스택과 결합된 다른 기판용으로 선택된 유리는, 생고뱅 비트라쥬 사가 "Diamant"이라는 상표명으로 판매하고 있는 특수 유리(예: 초(超) 투명 유리), 또는 Planilux 타입의 투명 유리나 Parsol 타입의 색조 유리일 수 있다. 여기서, 상기 양 제품은 생고뱅 비트라쥬 사가 판매하고 있다. 유리 자체는 자외선 형태의 광선을

여과시킬 수 있다. 또한, 기판 또는 기판들은 열처리, 즉 경화, 굽힘(curving) 또는 심지어 휨(bending) 작용, 즉 곡률 반경이 아주 작아질 정도로 구부리는 작용 (특히, 상점의 카운터/디스플레이 캐비넷 용도)을 받을 수 있다. 특수-투명 유리에 증착된 반사 방지 코팅으로 인해, 창유리는 상당한 투과율을 나타낸다는 것이 증명되었다.

<52> 또한, 기판은 표면 처리, 특히 에칭(etching) 또는 프로스팅(frosting) 처리될 수 있는데, 이 경우 반사 방지 다층 스택은 에칭면 또는 그 반대면에 증착될 수 있다.

<53> 기판, 또는 유리가 결합된 기판 중 하나는, 장식용이거나 프린트 또는 스크린 프린트된 유리 형태일 수 있다.

<54> 본 발명에 따라 기판을 반사 방지 코팅에 결합시킨 특히 유용한 창유리는 다음과 같다, 즉, 폴리비닐부티랄 타입의 얇은 중합체 박판에 의해 접합된, 두 개의 유리 기판을 갖는 적층(laminated) 구조의 창유리이다. 기판 중 적어도 하나, 바람직하게는 두 개의 기판 모두에 본 발명에 의한 반사 방지 코팅이 구비된다. 특히, 다음과 같은 순서로 외부 표면에 위치하는 것이 바람직하다. 즉, 반사 방지 코팅/ 유리/ PVB/ 유리/ 반사 방지 코팅.

<55> 상기 구조, 특히 두 개의 휘어지고/휘어지거나 경화된 기판으로 인하여, 장점이 매우 많은 자동차용 창유리(특히, 전면유리)를 얻을 수 있다. 이는, 자동차 규격은, 수직 입사시, 전면유리(windscreen)가 적어도 75%의 높은 광 투과율을 가질 것을 요구하기 때문이다. 반사 방지 코팅을 표준 적층 전면유리 구조에 결합시켜, 창유리의 광투과율이 증가되고, 이를 통해 에너지 전달율이 약간 감소되면서도 이와 동시에 광 투과율에 대한 표준을 만족시킨다. 따라서, 예를 들면, 유리 기판의 흡수에 의해서, 전면유리의 태양광선 차단 효과를 증대시킬 수 있는 것이다. 특히, 표준 적층 전면유리의 광 반사값(light reflection value)을 8%에서 1% 미만으로 감소시킬 수 있는 반면, 광 투과율을 1 내지 10%만큼 감소시킬 수 있다 (예: 85%에서 81%로 낮춤). 따라서, 더 큰 태양광선 차단 효과를 나타내는 더 어두운 색채 유리를 사용할 수 있는 반면에, 반사 방지 코팅으로 인해 발생한 광 투과율의 감소를 보상하는 것이다.

<56> 또한, 본 발명의 목적은, 반사 방지 코팅을 갖는 유리 기판 제조방법이다. 한 가지 방법은, 진공 기술, 특히 자기 강화 스퍼터링을 이용하여 모든 층을 증착시키는 것이다. 즉, 산소 존재시 해당 금속에 대한 반응 스퍼터링을 이용하여 산화물 층을 증착시킬 수 있고, 질소 존재시 질화물 층을, 질소와 산소 존재시 옥시질화물(oxynitride) 층을 증착시킬 수 있다.

<57> 한편, 적당한 전구물질(precursor)을 이용한 화학적 증기 증착 기술을 이용하여, 다층 스택의 모든 또는 일부 층들(특히, 첫 번째 층 또는 층들)을 증착시킬 수 있다.

<58> 사용된 기술에 관계없이, 전술한 반사 방지 다층 스택으로 인해 기판이 기능성을 갖게되면, 본 발명을 이용하여 수직 입사시 최대 광 반사율 R_L 이 2%, 심지어 1%가 되는 기판을 제조할 수 있다. 물론, 다층 스택의 층의 광학 두께를 적당하게 변형시켜, 수직 입사시 멀어지는 입사각에서 광 반사를 감소하도록 선택할 수 있다. 그런데, 이는, 예를 들면, 수직선에 65° 기울어진 전면유리에 사용하는 경우 유리한 점이 있다.

<59> 이와 마찬가지로, 기판의 반사되는 색 측정(colorimetry)은, 고굴절률 물질로서 표준 TiO_2 를 사용한 공지된 반사 방지 코팅에 비해서 특히 안정성이 있다. 따라서, 광 반사율의 최소화가 수직 입사시 최적화된 경우라도, 반사값(reflection value)과 반사된 색은 거의 변하지 않고, 심지어 수직 입사시 크게 멀어진 입사각에서도 기판을 관측할 수 있다.

<60> 특히 (L^*, a^*, b^*) 색측정계의 a^* 및 b^* 의 기호는, 불리한 입사 {특히, 그레이징(grazing) 입사}에서도 변하지 않는다. a^* 및 b^* 의 기호가 변하지 않는다는 사실은, 어느 색에서 다른 색으로, 특히 유리한 색인 파랑 또는 녹청색 { a^* 및 b^* 의 기호가 (-)임}으로부터, 덜 유리한 색 [a^* 및 b^* 의 기호가 (+)이며, 노랑색, 보라색 또는 붉은 색에 대응됨}으로 "변화(swithing)"되지 않는다는 것을 의미한다. 색의 강도를 고려한 특성 요소인 포화 c^* 값 [$c^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$]의 증가도 역시 제한된다.

<61> 또한, 본 발명의 반사 방지 코팅은, 반사시 그 외관을 크게 바꾸지 않으면서 반사 방지 코팅을 구성하는 층의 두께에, 예를 들어 약 ±2%의 공차를 허용하고, Δa^* 와 Δb^* 로 표시된 a^* 와 b^* 값의 차이(절대값으로 최대 2)인, 크기의 차수(order of magnitude)를 제공하기 위해, a^* 와 b^* 의 기호는 그대로 유지된다.

<62> 본 발명의 상세한 점 및 유리한 특성은, 도 1 내지 4 및 이하의 비제한적인 실시예들을 통하여 알게될 것이다.

<63> 매우 개략적인 도면인 도 1 내지 4는, 본 발명에 의한 반사 방지 다층 스택으로 코팅된 기판을 단면도로 표시하고 있다. 여기서, 기판 두께와 층 두께 간 비율은 도면을 더 알아보기 쉽게 하기 위하여 고려되지 않았다. 실제, 기판의 각 면은 동일한 다층 스택을 구비한다. 하지만, 명확함을 위해, 단지 하나의 다층 스택만이 표시되었다. 기판의 각 면의 코팅은 이하 모든 실시예에서 사용되고, 이는 오히려 빌딩이 구비하고자 하는 창유리에 관한 것이다.

<64> 이하의 실시예에서는 박층들이 자기-강화 반응 스퍼터링에 의해서 증착되지만, 구해지는 층들의 두께를 충분히 조절할 수 있는 그 밖의 다른 진공 또는 화학적 증기 증착 형태의 기술에 의해서도 증착될 수 있다는 사실이 언급되어져야 한다.

<65> 반사 방지 코팅이 증착된 기판은, 두께가 4mm인, Planilux 타입의 투명 실리카-소다-석회 유리의 기판이다.

실시예

예 1

<71> 이 예는 도 1에 해당된다. 이것은 본 발명에 의한 반사 방지 다층 스택으로 코팅된 유리(1)와, 두 개의 고굴절률의 박층(2,4)과, 두 개의 저굴절률의 박층(3,5)으로 이루어져 있다.

<72> - 저굴절률 층(3)은 SiO_2 로 제조된다.

<73> - 저굴절률 층(5)은 규소와 알루미늄 산화물 SiAl_xO_y 의 혼합물이다 (Si 에 대하여 약 10 원자%의 Al).

<74> - 고굴절률 층(2)은 SnO_2 로 제조된다.

<75> - 고굴절률 층(4)은 본 발명에 의한 부분적 질화에 의해서 변형된 티타늄 산화물이고, 상기 물질은 화학식 TiO_{x}N_y 에 해당하고, 질화도는, 580nm에서 약 2.35의 굴절률을 얻기 위해, 즉 증착실에서 약 15 내지 20%의, 부피% 단위의 질소비, $\text{N}/(\text{N}_2+\text{O}_2+\text{Ar})$ 를 얻기 위해 조절된다.

<76> 아래의 표 1은 다층 스택에서 층의 굴절률과, 물리적, 광학적 두께를 제공한다.

【표 1】

유리(1)	굴절률	물리적 두께(nm)	광학적 두께(nm)
SnO_2 (2)	≈ 2	19.2	38
SiO_2 (3)	≈ 1.45	37.2	54
TiO_{x}N_y (4)	≈ 2.35	118.5	278
SiAl_xO_y (5)	≈ 1.48	85	126

예 2

<79> 이 예는 예 1의 다층 스택을 반복하지만, 도 2에 나타낸 바와 같이, 층(2) 및 층(3)을, 규소 옥시질화물 SiO_{x}N_y 로 제조된 하나의 중간 굴절률 층(7)으로 치환하고, 그 질소 함량은 굴절률을 약 1.78의 값으로 조절하기 위하여 변한다.

<80> 이 3층 코팅 예에 대해, 표 2는 이전 표에서 명시된 데이터를 다시 제공한다.

【표 2】

유리 (1)	굴절률	물리적 두께(nm)	광학적 두께(nm)
SiO_{x}N_y (7)	1.78	60	107
TiO_{x}N_y (4)	≈ 2.35	118.5	278
SiAl_xO_y (5)	≈ 1.48	85	126

<82>

예 3

<83>

이 예는 예 2의 3층 스택 형태를 반복하지만, 다른 형태의 변형된 티타늄 산화물 층을 이용한다. 여기서는 TiO_xN_y 층(4) 대신, 층에 Ta/Ti 원자% 비율로 약 10 내지 15%, 특히 13%의 탄탈륨을 함유하는 티타늄 산화물이 있다 (적당한 비율의 Ti-Ta 합금 타깃이 사용). 따라서, 층의 굴절률은 약 2.33 내지 2.40, 특히 2.35이다 (광학 두께는 예 2와 동일).

<84>

여기서 다음의 다층 스택을 얻을 수 있다 :

<85>

유리 / SiO_xN_y / $Ti-Ta_xO_y$ / $SiAl_xO_y$

<86>

(1) (7) (4) (5)

<87>

탄탈륨-변형 티타늄 산화물로 인해서, TiO_2 에 의해서 얻을 수 있는 것보다 40% 더 큰 증착률을 얻을 수 있음이 입증되었다.

<88>

예 4

<89>

이 예는 예 3과 동일하지만, 티타늄 산화물이 탄탈륨이 아닌 지르코늄에 의해서 변형되었다. 이 예에서는, 약 2.24 내지 2.39, 특히 2.30의 굴절률을 얻고, 층에서 약 25 내지 30%, 특히 27%의 Zr 원자% 값을 위해, 화학식 $TiZr_xO_y$ 의 층(4)이 사용되었다. 지르코늄에 의해서 이렇게 변형된 티타늄 산화물은, TiO_2 보다 20% 더 큰 증착률을 가지고 있음이 입증되었다.

<90>

예 5

<91>

이 예는 도 3에 표시되어 있다. 이 경우 5개의 층으로 이루어진 스택이 존재하는데, 층(2), 층(3) 및 층(5)은 예 1과 동일한 형태이다. 이 예와의 차이점은, 고굴절률 층(4)이 SnO_2/TiO_2 의 순서로 구성된 두 개의 층으로 치환된다는 사실이다. 이것은 본 발명에 따른 변형된 형태인데, 티타늄 산화물 층(4b)의 굴절률은 층(4a)의 물질과의 결합에 의해서 변형된다. 층(4a)의 물질은 굴절률이 적어도 1.9인 고굴절률의 성질을 가지지만, 표준 TiO_2 보다 굴절률이 작다. 이중 층(4a + 4b)은 예 1의 층(4)이 갖는 광학 두께와 비슷한 광학 두께를 갖는다.

<92>

아래의 표 3은 이러한 다층 스택에 관한 데이터를 보여주고 있다.

【표 3】

<93>

유리 (1)	굴절률	물리적 두께(nm)	광학적 두께(nm)
SnO_2 (2)	≈ 2	12.5	25
SiO_2 (3)	≈ 1.45	29.2	42
SnO_2 (4a)	≈ 2	29.6	59
TiO_2 (4b)	≈ 2.45	94.4	231
$SiAl_xO_y$ (5)	≈ 1.48	80.6	119

<94>

예 6

<95>

이 예는 예 5의 데이터를 반복하고 있으나, 도 4에 따라 이중층 (4a, 4b)을 삼중층 (4c-4d-4e)으로 치환한 것이다.

<96>

상기 삼중층은 다음과 같은 순서로 되어있다.

<97> TiO₂ / SnO₂ / TiO₂

<98> (4c) (4d) (4e)

<99> 여기서는 저굴절률의 SnO₂ 층과 접해있는 두 개의 "표준" TiO₂ 층이 존재한다. 한편, 삼중층 (4c-4d-4e)은 예 5의 이중층 또는 예 1의 단일층의 광학 두께에 근접한 전체 광학 두께를 갖는다 (실제, 약 $\lambda/2$ 의 값. 여기서 $\lambda = 580\text{nm}$).

<100> 아래의 표 4는 상기 다층 스택에 대한 데이터를 보여주고 있다.

【표 4】

유리 (1)	굴절률	물리적 두께(nm)	광학적 두께(nm)
SnO ₂ (2)	2	18.5	27
SiO ₂ (3)	≈ 1.45	33.8	49
TiO ₂ (4c)	≈ 2.45	33.9	83
SnO ₂ (4d)	≈ 2.00	32.9	66
TiO ₂ (4e)	≈ 2.45	32.9	81
SiAl _x O _y (5)	≈ 1.48	87	129

<102> 전술한 모든 예에서, SiAl_xO_y 층(5)을 간단히 SiO₂로 치환할 수 있는 것에 주목해야 한다. 또한 알루미늄이 존재하면 상기 층의 내구성을 크게 증가시킬 수 있으며, 그 결과, 전체적인 다층 스택의 내구성도 증가된다.

<103> 마찬가지로, 예 3에서 행해진 것처럼, 첫 번째 다층의 순서를 중간의 층으로 치환하는 것은 다른 예에서 또한 가능하다.

<104> 수직 입사(normal incidence)에서 반사를 최소화시킬 수 있도록 하기 위해, 광학적 두께를 선택했다.

<105> 비교에 의해서, 비교예 5a가 또한 수행되었는데, 상기 예에서 SnO₂/TiO₂ 이중층은, 이중층(광학 두께 = 262nm, 물리적 두께 = 107nm)과 동일한 광학 두께를 갖는 표준TiO₂ (굴절률 = 2.45) 단일층으로 치환된다.

<106> 따라서 상기 실시예는 다음 형태를 가진다:

<107> 유리 / SnO₂ / SiO₂ / 표준 TiO₂ / SiAl_xO_y<108> 여러 가지 입사각 α ($\alpha = 0$ 은 수직 입사에 대응됨)에서, 예 5와 예 5a에 따라 코팅된 기판에 대한 (L^*, a^*, b^*) 색 측정계의 R_L (단위는 %) 값과 a^* 및 b^* 값이 측정되었다.

<109> 그 결과는 아래의 표 5에 나타나 있다.

【표 5】

<110>

	실시 예 5a	실시 예 5
<u>$a = 0$</u>		
R_L	0.80	0.80
a^*	- 3.00	- 3.00
b^*	- 3.00	- 3.00
<u>$a = 20^\circ$</u>		
R_L	1.04	1.01
a^*	- 4.46	- 4.23
b^*	- 2.01	- 1.45
<u>$a = 40^\circ$</u>		
R_L	2.52	2.45
a^*	- 3.20	- 2.70
b^*	- 3.30	- 1.00
<u>$a = 60^\circ$</u>		
R_L	10.75	10.95
a^*	+ 0.47	- 0.61
b^*	- 4.09	- 0.45
<u>$a = 70^\circ$</u>		
R_L	24.54	25.04
a^*	+ 1.26	- 0.23
b^*	- 2.76	- 0.43

<111>

상기 표로부터 유추할 수 있는 것은, 예 5가 색측정의 관점에서 볼 때, 두 가지 면에서 예 5a보다 유리하다는 사실이다.

<112>

첫째, 매우 불리한 입사각 ($a = 60^\circ$ 또는 70°)에서도, 본 발명에 따른 예는 a^* 및 b^* 의 부호를 변화시키지 아니하여, 모두 (-) 상태로 유지시킨다. 즉, 푸른 빛을 띤 모습을 그대로 유지한다. 반면, 비교예의 경우, a^* 값은 (+)가 되는데, 이는 색이 다른 색으로 변화되었음을 의미하는 것이다.

<113>

둘째, 수직 입사각에서 멀어지자마자, 본 발명에 따른 예의 a^* 및 b^* 의 절대값은 감소(포화 c^* 값은 감소)되는 일 반적인 경향이 있다. 따라서, a 가 증가함에 따라, 반사는 중립(neutrality)으로 되는 경향이 있다. 이것은 어느 정도 유리한 일이다. 왜냐하면, 이와 병행하여, 마치 필연적인 것처럼, R_L 값 자체는 증가하려는 경향이 있기 때문이다. 따라서 반사 수준을 증가시키는 모든 요소들은 덜 불리하게 작용하는데, 이는 마치 색의 중립성이 증

가함에 의해서 "보상"을 받는 것처럼 보인다.

예 7

이 예는 층(4a)과 층(4b)의 순서를 뒤바꾸는 것만 제외하면, 예 5의 데이터를 반복하는 것이다.

따라서 다음과 같은 다층 스택이 구해진다:

유리⁽¹⁾ / SnO₂⁽²⁾ / SiO₂⁽³⁾ / TiO₂^(4b) / SnO₂^(4a) / SiAlO_x⁽⁵⁾

각 해당 층들은 예 5의 동일 형태의 층들과 두께가 같다.

예 8

이 예는 두 개의 SnO₂ 층(2) 및 층(4a)을 Si₃N₄ 층으로 치환하는 것만 제외하면, 예 7의 데이터를 반복한 것이다. 양 물질의 두께는 동일하며, 굴절률도 약 2로서, 거의 동일하다.

따라서 다음과 같은 다층 스택이 구해진다:

유리⁽¹⁾ / Si₃N₄⁽²⁾ / SiO₂⁽³⁾ / TiO₂^(4b) / Si₃N₄^(4a) / SiAlO_x⁽⁵⁾

예 9

이 예는 SnO₂ 층(4a)을 규소 질화물층으로 치환하는 것만 제외하면, 예 7의 데이터를 반복한 것이다.

따라서 다음과 같은 다층 스택이 구해진다:

유리⁽¹⁾ / SnO₂⁽²⁾ / SiO₂⁽³⁾ / TiO₂^(4b) / Si₃N₄^(4a) / SiAlO_x⁽⁵⁾

예 7은 광학적 관점에서 훌륭한 결과를 생성한다. 적은 굴절률을 가진 물질층이 TiO₂ 와 결합하는 본 발명의 변형에서, TiO₂를 전술한 층의 위 또는 아래에 위치시키는 것이 가능하다는 사실을 확인할 수 있게 된 것이다.

예 8과 예 9는 Si₃N₄를 사용한다. 전체 다층 스택이 더 좋은 내구성, 특히 기계적 내구성을 갖도록 하기 위해서 상기 물질을 사용한다. 최적으로 이러한 개선 효과를 얻기 위해서는, 예 9의 경우와 같이, 맨 끝의 저굴절률 층의 바로 아래 있는 층이 Si₃N₄로 제조되어야만 한다. 예 8의 경우처럼, 두 번째 Si₃N₄ 층은 이러한 내구성의 개선 효과를 더욱 증가시킨다.

특히 예 5, 7, 8 및 9의 기판들은, 굽힘/경화될 수 있는 코팅된 기판들이다. 층들이 증착된 후에, 유리 기판은 약 500 - 550°C에서 열처리되고, 큰 광학 변화를 보이지 않는다. 이러한 주목할만한 성질에 대한 한 가지 설명은, TiO₂ 층을 다른 층과 결합한 것 때문에 TiO₂가 더 작은 두께로 사용될 수 있다는 것이다. 더 얇은 TiO₂ 층이라면, 일정 두께(예: 100nm) 이상의 TiO₂ 층보다는, 결정화(crystallization)되는 능력 및 열처리 효과에 의해서 광학적으로 변형되는 능력이 떨어질 것이다.

금속 "도핑제"가 TiO₂에 결합되어 있는 본 발명의 변형예에서, TiO₂ 가 화학적으로 변형되었을 때에도, 열처리 효과로 인해서 결정화가 일어나지 않거나 또는 약간 일어나는 현상이 또한 관측되었다.

산업상 이용 가능성

결론적으로, 본 발명에 의한 반사 방지 코팅은 광학적 관점에서 봤을 때 매우 유용하다. 게다가 적어도 몇몇의 본 발명의 변형예에서는, 반사 방지 코팅이 기계적 관점에서 봤을 때 매우 내구성이 있어서 굽힘/경화될 수 있는 것이다. 반사 방지 코팅은 빌딩용 또는 그림 보호용으로 사용될 수 있다. 또한 모든 종류의 스크린, 특히 컴퓨터 스크린에 사용될 수 있다. 후자의 경우, "사용자 쪽"에는 반사 방지 코팅을 가진 스크린 유리 박판이 존재하고, 다른 쪽에는 정전기 방지 기능(예: 다층 스택의 고굴절률 층의 일부분을 주석 도핑 인듐 산화물 ITO 형태의 전도층으로 치환)을 가진 별개의 반사 방지 코팅이 존재하는 것이 일반적이다. 이와 같이 다층 스택은 10nm의 ITO에서 시작될 수 있다. 따라서, 기판에 제공된 두 개의 반사 방지 코팅 간에는 구조적인 대칭이 존재할 수 있는데, 두 개의 반사 방지 코팅은 본 발명의 내용 또는 그 중 일부만을 따를 수 있다. 또한 본 발명의 반사 방

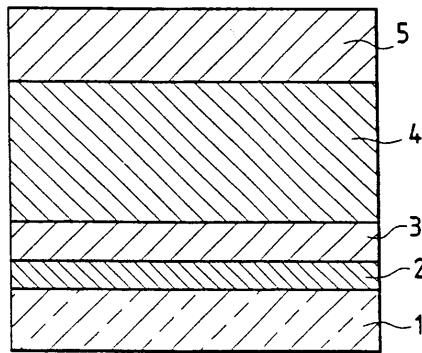
지 코팅은, 다른 특성, 특히 자외선 여과 특성을 가질 수 있다. 이것은, 예를 들면 세륨 산화물을 적어도 하나의 층에 결합시켜서 가능하다.

도면의 간단한 설명

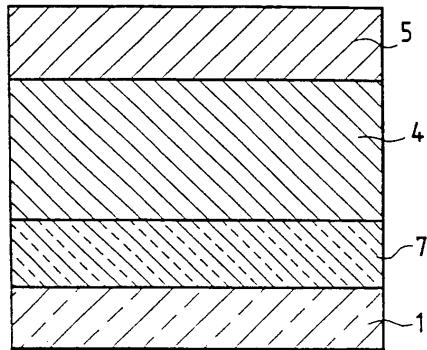
- <66> 도 1은, 반사방지 다층 스택으로 코팅된 유리(1)와, 두 개의 고굴절률의 박층(2,4)과, 두 개의 저굴절률의 박층(3,5)으로 구성된 기판을 나타낸 도면.
- <67> 도 2는, 반사방지 다층 스택으로 코팅된 유리(1)와, 고굴절률의 박층(4)과, 저굴절률의 박층(5)과, 규소 옥시질화물 SiO_xN_y 로 제조된 중간 굴절률을 갖는 층(7)으로 구성된 기판을 나타낸 도면.
- <68> 도 3은, 반사방지 다층 스택으로 코팅된 유리(1)와, 고굴절률의 박층(2)과, SnO_2/TiO_2 의 순서로 구성된 두 개의 층(4)과, 두 개의 저굴절률의 박층(3,5)으로 구성된 기판을 나타낸 도면.
- <69> 도 4는, 반사방지 다층 스택으로 코팅된 유리(1)와, 고굴절률의 박층(2)과, $TiO_2/SnO_2/TiO_2$ 순서로 구성된 세 개의 층(4)과, 두 개의 저굴절률의 박층(3,5)으로 구성된 기판을 나타낸 도면.

도면

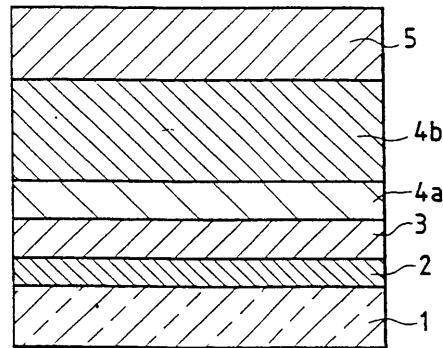
도면1



도면2



도면3



도면4

