



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년07월16일
(11) 등록번호 10-2000803
(24) 등록일자 2019년07월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 17/34 (2006.01) C23C 16/40 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7012790
(22) 출원일자(국제) 2012년11월14일
심사청구일자 2017년10월13일
(85) 번역문제출일자 2014년05월13일
(65) 공개번호 10-2014-0093235
(43) 공개일자 2014년07월25일
(86) 국제출원번호 PCT/FR2012/052622
(87) 국제공개번호 WO 2013/072623
국제공개일자 2013년05월23일
(30) 우선권주장
1160418 2011년11월16일 프랑스(FR)
(56) 선행기술조사문헌
JP소화59058065 A
JP평성05208849 A

(73) 특허권자
쎈-고벵 글래스 프랑스
프랑스, 에프-92400 꾸르브르와, 아비뉴 달자스 18
(72) 발명자
토우마제트 클레어
프랑스 에프-75002 파리 루드 클레리 25
펠릭 마르틴
독일 52134 헤르조겐라트 아우프 데어 피프 16
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
양영준, 백만기

전체 청구항 수 : 총 6 항

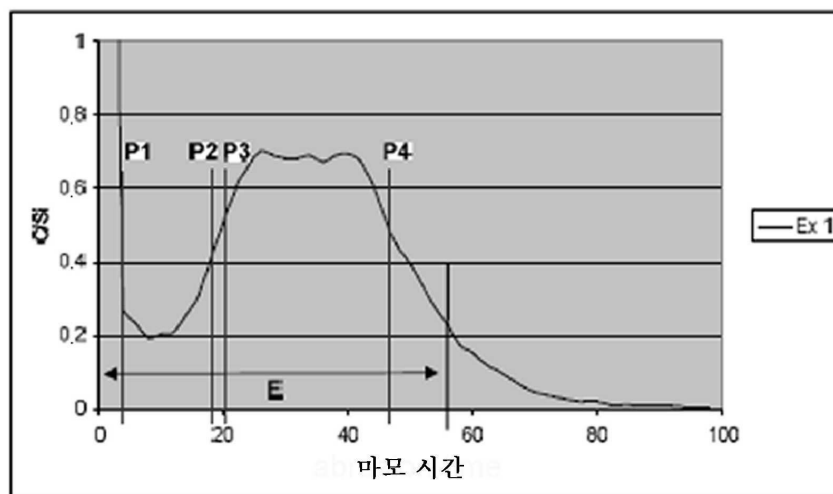
심사관 : 김준규

(54) 발명의 명칭 SiOC 알칼리 금속에 대한 배리어층

(57) 요약

본 발명은 하나 이상의 알칼리 금속 이온을 함유하는 투명 유리 기판 및 (a) C/Si 원자비가 0.5 이상인, 깊이 P₃부터 깊이 P₄까지 연장되는, 탄소-풍부 침층 영역, 및 (b) C/Si 원자비가 0.4 미만인, 깊이 P₁부터 깊이 P₂까지 연장되는, 탄소-빈약 표면 영역과 함께 총 두께 E를 갖는 옥시탄화규소(SiO_xC_y)로 만들어지고, 이 때, P₁ < P₂ < P₃ < P₄이고 (P₂-P₁) + (P₄-P₃) < E이며, P₁과 P₂ 사이의 거리는 옥시탄화규소층의 총 두께 E의 10 % 내지 70 %를 나타내고, P₃과 P₄ 사이의 거리는 옥시탄화규소층의 총 두께 E의 10 % 내지 70 %를 나타내는 투명층을 포함하는 글레이징에 관한 것이다.

대표도



(72) 발명자

위그나르 아르노

프랑스 에프-60200 콩피예뉴 뤼 필립 오그스트 10

란데 라파엘

독일 50134 헤르조겐라트 브라만트슈트라쎄 10-18

명세서

청구범위

청구항 1

하나 이상의 알칼리 금속 이온을 함유하는 투명 유리 기판 및

(a) C/Si 원자비가 0.5 이상인, 깊이 P_3 부터 깊이 P_4 까지 연장되는, 탄소-풍부 심층 영역, 및

(b) C/Si 원자비가 0.4 이하인, 깊이 P_1 부터 깊이 P_2 까지 연장되는, 탄소-빈약 표면 영역과 함께 총 두께 E를 갖는 옥시탄화규소(SiO_xC_y)로 만들어지고

이 때, $P_1 < P_2 < P_3 < P_4$ 이고 $(P_2 - P_1) + (P_4 - P_3) < E$ 이며,

P_1 과 P_2 사이의 거리는 옥시탄화규소층의 총 두께 E의 10 % 내지 70 %를 나타내고,

P_3 과 P_4 사이의 거리는 옥시탄화규소층의 총 두께 E의 10 % 내지 70 %를 나타내는

투명층을 포함하는 글레이징.

청구항 2

제1항에 있어서, SiO_xC_y 층의 총 두께 E가 10 내지 200 nm인 것을 특징으로 하는 글레이징.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 투명 옥시탄화규소층이 1.45 내지 1.9의 굴절률을 갖는 비다공성층인 것을 특징으로 하는 글레이징.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, -2 내지 +3의 b^* (CIE Lab) 값을 갖는 것을 특징으로 하는 글레이징.

청구항 5

(a) 600 °C 내지 680 °C의 온도에서, 미네랄 유리 기판 표면의 적어도 한 부분 위에, 상기 표면을 에틸렌(C_2H_4), 실란(SiH_4), 이산화탄소(CO_2) 및 질소(N_2)를 함유하는 가스 흐름과 접촉시킴으로써, 탄소-풍부 옥시탄화규소층을 화학 기상 증착(CVD)하는 제1 단계로서, 단계 (a) 동안 에틸렌/실란($\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4$) 부피비는 3.3 이하인 단계,

(b1) 600 °C 내지 680 °C의 온도에서, 단계 (a)에서 얻어진 탄소-풍부층 위에, 에틸렌(C_2H_4), 실란(SiH_4), 이산화탄소(CO_2) 및 질소(N_2)를 함유하는 가스 흐름으로, 탄소-빈약 옥시탄화규소층을 CVD하는 제2 단계로서, 단계 (b1) 동안 에틸렌/실란($\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4$) 부피비는 3.4 이하인 단계, 또는

(b2) CVD, 플라즈마 강화 CVD(PECVD) 또는 마그네트론 스퍼터링에 의해 단계 (a)에서 얻어진 탄소-풍부층 위에 실리카(SiO_2)층을 증착하는 제2 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는, 제1항 또는 제2항의 글레이징의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 580 °C 내지 700 °C의 온도에서 어닐링 및/또는 성형하는 단계를 또한 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 알칼리-금속 이온의 확산에 대한 배리어를 형성하는 박형 옥시탄화규소-기반 투명층에 관한 것이다. 본 발명은 또한 미네랄 유리 기판 위에 이러한 층을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유리(붕규산 유리, 소다-라임 유리)로 만들어진 기판으로부터 박형 기능층, 예컨대 TiO_2 -기반 광촉매층, 투명 전도성 산화물(TCO)층 또는 소수성 유기층 쪽으로의 또는 속으로의, 알칼리-금속 이온, 특히 나트륨 이온의 확산은 이 기능층의 고유한 유리한 특성을 나빠지게 한다는 것이 알려져 있다.

[0003] 알칼리-금속 이온이 풍부한 미네랄 유리로 만들어진 기판과 보호되어야 하는 상기 기능층 사이에, 알칼리-금속 이온의 확산에 대한 배리어로서 미네랄 산화물의 박층을 개재하는(interpose) 것 또한 알려져 있다. 이러한 산화물의 예로서, 실리카, 알루미늄, 지르코니아, 산화 아연/주석, 산화 티타늄 및 옥시탄화규소(SiO_x)가 언급될 수 있다. 옥시탄화규소층의 알칼리-금속 이온에 대한 배리어 특성이, 예를 들어, 출원 EP 1 708 812, EP 1 686 595 및 US 2003/612033에서 언급된다.

[0004] 출원인의 지식에 따르면, 현재 알칼리-금속 이온을 차단 또는 포획하는 능력에 대한 SiO_x 층의 탄소 함유량의 영향에 관한 연구는 존재하지 않는다. 소수성제에 의한 그의 후속하는 기능화를 위하여 옥시탄화규소 서브층을 최적화하는 것을 목표로 하는 연구의 경우, 출원인은 탄소가 가장 풍부한 옥시탄화규소층이 알칼리-금속 이온에 대한 최상의 배리어 특성을 가졌고 또한 소수성 기능제(functional agent)에 대한 우수한 결합층(tie layer)이었다는 것을 관찰했다.

[0005] 그러나, 박형 옥시탄화규소층의 탄소 함유량을 증가시키는 것은 글레이징(glazing)의 바람직하지 않은 황색 착색의 외관을 초래했다. 이러한 착색은, 특히 자동차 글레이징 및 주택의 글레이징 분야에 있어, 미적 관점에서 문제가 된다. 그것이 가시광의 청색 및 녹색 성분을 필터링함으로써 에너지 효율을 현저하게 감소시키는 광전지 분야에서는 더 큰 문제이다.

발명의 내용

[0006] 본 발명은 박형 탄소-풍부(carbon-rich) 옥시탄화나트륨층의 황색을, 하부층(underlying layer)보다는, 필수적으로 탄소를 함유하지 않는 실리카(SiO_2)의 박층 또는 현저하게 탄소가 적은 옥시탄화나트륨층을 이 층 위에 직접적으로 증착함으로써 현저하게 감소시키는 것이 가능했다는 발견을 기초로 한다.

[0007] 그 때문에 본 발명은 알칼리-금속 이온을 함유하고 제1 투명 박형 탄소-풍부 옥시탄화규소층 및 제1 층 위에 직접적으로 증착되고 제1 층보다 탄소가 현저하게 덜 풍부하거나 심지어 본질적으로 탄소를 함유하지 않는 제2 투명 박층이 제공된 유리 기판에 관한 것이다.

[0008] 그러나, 최종 제품에서, 탄소-풍부 SiO_x 층 및 탄소-빈약 또는 무탄소층 사이의 경계를 결정하는 것이 종종 불가능하기 때문에, 이 두 층은 본 출원에서 탄소-풍부 심층 영역(deep zone)(상기 언급한 제1 층에 상응함) 및 탄소-빈약 또는 무탄소 표면 영역(상기 언급한 제2 층에 상응함)을 가지는 단일층으로 정의된다.

[0009] 따라서 본 발명의 일 대상은 하나 이상의 알칼리 금속 이온을 함유하는 투명 유리 기판 및

[0010] - C/Si 원자비가 0.5 이상인, 깊이 P_3 부터 깊이 P_4 까지 연장되는, 탄소-풍부 심층 영역 및

[0011] - C/Si 원자비가 0.4 미만인, 깊이 P_1 부터 깊이 P_2 까지 연장되는, 탄소-빈약 표면 영역과 함께 총 두께 E를 갖는 옥시탄화규소(SiO_xC_y)로 만들어지고

[0012] 이 때, $P_1 < P_2 < P_3 < P_4$ 이고 $(P_2 - P_1) + (P_4 - P_3) < E$ 이며,

[0013] P_1 과 P_2 사이의 거리는 옥시탄화규소층의 총 두께 E의, 10 % 내지 70 %, 바람직하게 15 % 내지 50 % 및 특히 25 % 내지 40 %를 나타내고($0.1 \leq (P_2 - P_1)/E \leq 0.7$),

[0014] P_3 와 P_4 사이의 거리는 옥시탄화규소층의 총 두께 E의, 10 % 내지 70 %, 바람직하게 25 % 내지 60 %, 및 특히 35

% 내지 50 %를 나타내는($0.1 \leq (P_4 - P_3)/E \leq 0.7$))

- [0015] 투명층을 포함하는 글레이징이다.
- [0016] P_2 와 P_3 사이에, C/Si 비가 0.4와 0.5 중간인 영역, 및, P_4 를 지나, C/Si 비가 0.5 미만인 영역이 존재하기 때문에, P_1 과 P_2 사이의 거리 및 P_3 과 P_4 사이의 거리의 합은 당연히 옥시탄화규소층의 전체 두께 E보다 항상 작다. 또한, P_1 보다 얇은 깊이에 위치한, 표면에 최근접한 영역은, 대기로부터 또는 표면에서 흡수된 유기 오염원으로 부터 기원한 CO_2 의 존재 때문에 일반적으로 극도로 높은 C/Si 비를 갖는다.
- [0017] 본 발명의 글레이징의 옥시탄화규소층은 1.45 내지 1.9의 굴절률을 갖는 조밀한 비다공성 층이다.
- [0018] 그것의 총 두께 E는 바람직하게 10 내지 200 nm, 더 바람직하게 20 내지 100 nm, 및 특히 40 내지 70 nm이다.
- [0019] 옥시탄화규소층의 총 두께 값을 측정하는 것을 가능하게 하는 절대적인 방법은 X-선 반사측정법 및 투과 전자 현미경(TEM)이다.
- [0020] 첨부한 도면에서, 이 SiO_xC_y 층의 총 두께는 화살표에 의해 체계적으로 나타나있다. 이 도면에서, 및 특히 비 $(P_2 - P_1)/E$ 및 $(P_4 - P_3)/E$ 를 측정하기 위하여, 상기에서 언급한 절대적인 방법 중 하나에 의하지 않고, 분석 시간의 및 그에 따른 분석된 샘플의 깊이의 함수로서 실리카(SiO_2) 함유량의 변화를 얻는 것을 가능하게 하는, 2차 이온화 질량 분석(SIMS)에 의해 측정된다.
- [0021] 본 발명에서, 기판과 옥시탄화규소층 사이의 계면은 실리카의 농도가, 유리 기판의 그것과 계면 근처의 국부 최소점에서의 그것 사이의 정확히 중간인 깊이가 되는 것으로 정의된다. 층의 총 두께 E에 상응하는 이 깊이의 측정은, 도 1의 샘플의 실리카(SiO_2) 함유량의 변화를 보여주는, 도 2에 도시된다. 미네랄 유리 기판의 실리카 함유량은 SiO_{2S} 이고 계면 근처의 국부 최소점에 상응하는 것은 SiO_{2M} 이다. 유리 기판과 CVD에 의해 증착된 층 사이의 계면은 실리카 함유량($SiO_{2중간}$)이 SiO_{2S} 와 SiO_{2M} 사이의 등거리에 있는 깊이에 위치하는 것으로 정의된다. $SiO_{2중간}$ 에 상응하는 이 깊이 E는 도 1에 보고되어 있다.
- [0022] 옥시탄화규소층의 탄소 함유량은 SIMS에 의해 또한 측정된다. 이는 본 출원에서 규소 원자 수에 대한 탄소 원자 수의 비(C/Si 원자 비)로 표현된다.
- [0023] 도 1은, 예로서, 본 발명에 따른 샘플의 마모 시간(SIMS 분석 동안)의 함수로서 C/Si 비를 보여준다. 알려진 바와 같이, 마모 시간(x축에 나타남)은 분석된 깊이에 비례하고, 비례 인자는 실험 조건에 및 샘플의 특성 및 성질에 의존한다. 있을 수 있는 탄소-함유 오염원 및/또는 대기로부터 기원한 흡착된 CO_2 때문에 C/Si 비는 표면에서 매우 높다는 것이 본 도면에서 관찰된다. P_1 과 P_2 사이, 표면에 근접한 층에서, 이는 상대적으로 낮고 (0.2 정도) 이어서 깊이에 따라 증가하여 깊이 P_2 에서 0.4의 값, 및 깊이 P_3 부터는 0.5의 값을 초과한다. 이는 깊이 P_4 까지 이 값을 초과하여 유지되고 이어서 유리 기판에 이르면 0으로 도달한다.
- [0024] 도입에서 앞서 설명한 바와 같이, 본 발명은 박형 탄소-풍부 옥시탄화규소층의 황색이, 실리카의 또는 규소의 박형 탄소-빈약층의 증착에 의해 약화, 또는 심지어 제거될 수 있다는 발견에 기초한다.
- [0025] 본 출원에서, 이 황색은, 알려진 바와 같이, 층의 증착 후, CIE $L^*a^*b^*$ (이하 CIELab) 표색계를 사용하여, 글레이징에서 측량된 측정으로부터 정량화된다. CIELab 시스템은 밝기를 특징짓는 축 L^* , 적색/녹색 축 a^* 및 청색/황색 축 b^* 가 있는 구의 형태로 색 공간을 정의한다. 0 초과와 a^* 값은 적색 성분의 색에, 음의 a^* 값은 녹색 성분의 색에, 양의 b^* 값은 황색 성분의 색에 및 음의 b^* 값은 청색 성분에 상응한다.
- [0026] 일반적으로, 낮은 a^* 및 b^* 값, 즉 0에 가까운 값을 갖는 회색 또는 무색층이 추구될 것이다.
- [0027] 본 발명의 글레이징은 바람직하게 -2 내지 +3, 특히 -1.5 내지 +2.0의 b^* 값(CIELab, 광원 D65); 및 -2 내지 +2, 특히 -1.5 내지 +1.5의 a^* 값(CIELab, 광원 D65)을 갖는다. 이 값은 상표명 SGG 플라닐럭스(Planilux)® 하에 생-고뱅 글래스 프랑스(Saint-Gobain Glass France) 회사가 판매하는 투명 플롯 유리로 만들어진 투명 무색 기판에 증착된 층이 있는 글레이징에 적용된다.
- [0028] 본 발명의 또 다른 대상은 상기에서 설명한 글레이징을 제조하는 방법이다.

- [0029] 이 방법은 다음의 두 연속 단계를 필수적으로 포함한다:
- [0030] (a) 단계 (a) 동안 에틸렌/실란(C_2H_4/SiH_4) 부피비는 3.3 이하인, 600 °C 내지 680 °C의 온도에서, 미네랄 유리 기관 표면의 적어도 한 부분 위에, 상기 표면을 에틸렌(C_2H_4), 실란(SiH_4), 이산화탄소(CO_2) 및 질소(N_2)를 함유하는 가스 흐름과 접촉시킴으로써, 탄소-풍부 옥시탄화규소층을, 화학 기상 증착(CVD)하는 제1 단계,
- [0031] (b1) 단계 (b1) 동안 에틸렌/실란(C_2H_4/SiH_4) 부피비는 3.4 이하인, 600 °C 내지 680 °C의 온도에서, 단계 (a)에서 얻어진 탄소-풍부층 위에, 에틸렌(C_2H_4), 실란(SiH_4), 이산화탄소(CO_2) 및 질소(N_2)를 함유하는 가스 흐름으로, 탄소-빈약 옥시탄화규소층을, 화학 기상 증착(CVD)하는 제2 단계, 또는
- [0032] (b2) CVD, PECVD 또는 마그네트론 스퍼터링에 의해 단계 (a)에서 얻어진 탄소-풍부층 위에 실리카(SiO_2)층을 증착하는 제2 단계.
- [0033] 제1 단계(단계 (a))는 바람직하게 주석 조(bath) 위의 노(furnace) 안의 또는 노에서 꺼내어진 직후의 플로트 유리 위에서 수행된다. 특히 유리한 일 실시양태는, 반응성 혼합물의 및 증착된 층의 화학 조성의 만족스러운 제어에 필수적인 제한된 분위기를 생성하기가 상대적으로 쉬운, 노 안에서 CVD에 의한 증착을 수행하는 것을 포함한다.
- [0034] 상기에서 나타낸 증착 온도는 반응성 가스가 통과하여 도달하는 노즐의 바로 근처(20 cm 미만 떨어짐)에서 측정된 주석 조의 온도이다.
- [0035] 두 층(단계 (a) 및 (b1))이 CVD에 의해 증착될 때, 두 노즐은 일반적으로 2 내지 5 m의 거리에서, 서로 평행하게 위치하며, 리본의 이동 방향에서 상류의 것은 가장 깊은 층/영역을 형성하고 하류의 것은 최소 깊이의 층/영역을 형성한다.
- [0036] 노즐 각각은 바람직하게 유리 리본의 전체 폭을 커버한다.
- [0037] 본 방법이 옥시탄화규소층을 형성하는 두 단계를 포함하지만, 이 "층들"은 최종 제품에서 서로 구별하기가 불가능하여, 단일 옥시탄화규소층의 탄소-풍부 및 탄소-빈약 영역에 상응한다는 것을 숙지하는 것이 중요하다.
- [0038] CVD에 의한 박형 옥시탄화규소층의 증착은 알려져 있고 통상의 기술자는 유리의 이동 속도, 노 온도, 및 얻기를 원하는 층의 두께의 함수로서 반응성 가스의 유동 속도를 어떻게 조정하는지 알 것이다. 본 발명에서, 단계 (a) 및 임의적 (b1)의 실험 조건은 단계 (b1) 후, 증착된 SiO_xC_y 층의 두께가, 10 내지 200 nm, 특히 20 내지 100 nm 및 특히 바람직하게 40 내지 70 nm가 되도록 바람직하게 조정된다. 실리카층이 CVD 외의 방법에 의해 탄소-풍부 SiO_xC_y 영역 아래 증착될 때도 이 층 두께 범위가 또한 바람직하다.
- [0039] 단계 (a) 동안 에틸렌/실란(C_2H_4/SiH_4) 부피비는 바람직하게 1 내지 3.3, 특히 1.5 내지 3.3이다. 실란(SiH_4)에 대한 산화 가스(CO_2)의 비는 일반적으로 1 내지 50, 바람직하게 1.5 내지 10 및 특히 2 내지 6이다.
- [0040] 탄소-빈약 옥시탄화규소층의 증착(단계 (b1))에 대해, 에틸렌/실란(C_2H_4/SiH_4) 부피비는 바람직하게 3.5 내지 6, 특히 3.7 내지 5.5이다.
- [0041] 실리카층의 CVD(단계 (b2))는 통상적으로 전구체로서 테트라에톡시실란을 사용하여 수행된다.
- [0042] 본 발명의 글레이징을 제조하는 방법은 바람직하게, 단계 (b1) 또는 (b2) 후, 옥시탄화규소층을 지니는 기관을 어닐링하고/하거나 성형하는 제3 단계(단계 (c))를 또한 포함한다. 이 단계 (c) 동안, 기관은 580 °C 내지 700 °C, 바람직하게 600 °C 내지 680 °C의 온도에 놓인다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0043] 실시예
- [0044] 본 발명에 따른 글레이징은, 각각 648 °C 및 638 °C의 온도(노즐 바로 근처의 주석 조 온도)에서, 투명 플로트 유리(플라닐릭스®)로 만들어진 기관 위에, 각각 3.3 m 폭을 갖는 평행한 두 CVD 노즐로, CVD(C_2H_2 , SiH_4 , CO_2 , N_2)에 의해 제조했다; 리본의 폭은 3.6 m, 그 두께는 2.5 mm이고 그 이동 속도는 15 m/분이었다. 두 노즐은 서로 3 m의 거리로, 유리-제조 노 안에 있었다.

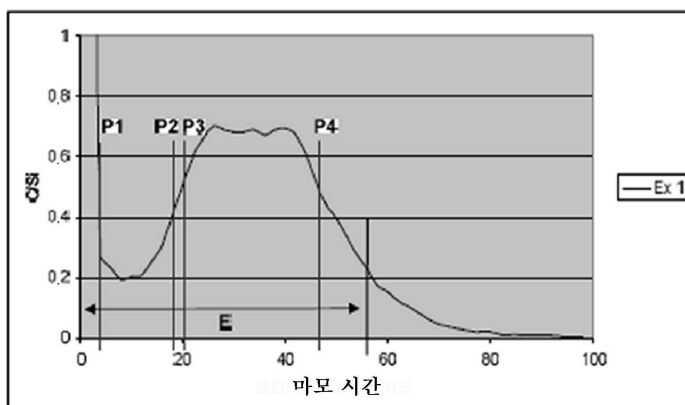
- [0045] 제1, 상류 노즐은 다음의 반응성 가스의 혼합물을 분출한다:
- [0046] SiH_4 : 14 nL/분, CO_2 : 30 nL/분, C_2H_4 : 39 nL/분(희석제 N_2 내)($\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4$ 부피비 = 2.79).
- [0047] 제1의 하류인, 제2 노즐은 다음의 반응성 가스의 혼합물을 분출한다:
- [0048] SiH_4 : 14 nL/분, CO_2 : 30 nL/분, C_2H_4 : 52 nL/분(희석제 N_2 내)($\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4$ 부피비 = 3.71).
- [0049] 비교용 글레이징을 동일한 실험 조건 하에서 제조하였다. 이 비교예는 단순히 제2 노즐이 제2 노즐의 그것과 동일한 가스의 혼합물, 즉 다음의 혼합물을 분출한다는 사실에서 본 발명에 따른 실시예와 상이하다:
- [0050] SiH_4 : 14 nL/분, CO_2 : 30 nL/분, C_2H_4 : 39 nL/분(희석제 N_2 내)($\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4$ 부피비 = 2.79).
- [0051] 모든 글레이징은 640 °C의 온도에서 8 분 동안 어닐링 단계를 거쳤다.
- [0052] 도 1은 $(P_2-P_1)/E$ 비가 약 29 %이고 $(P_4-P_3)/E$ 비가 약 46 %인, 본 발명에 따른 글레이징의 SIMS 스펙트럼을 보여준다.
- [0053] 도 3은 비교예의 SIMS 스펙트럼을 보여준다. 이 샘플의 옥시탄화규소층은 표면 영역 및 더 깊은 영역 모두에서 높은 탄소 함유량($\text{C}/\text{Si} > 0.4$)을 갖는다. P_1 , P_2 및 P_3 값을 측정하는 것은 불가능하다.
- [0054] 표 1은 실시예 및 비교예에 따라 얻어진 글레이징의 파라미터 a^* 및 b^* (CIELab) 값을 나타낸다.
- [0055] 무탄소 또는 탄소-빈약 표면층이 결여된 비교예의 샘플은 상당히 현저한 황색($b^* = 3.52$)을 갖는다는 것을 관찰할 수 있었다. 이 값은 본 발명에 따른 실시예의 탄소-빈약층의 존재 때문에 본 발명에 따른 실시예에 대해서는 현저하게 감소했다($b^* = 1.39$).

표 1

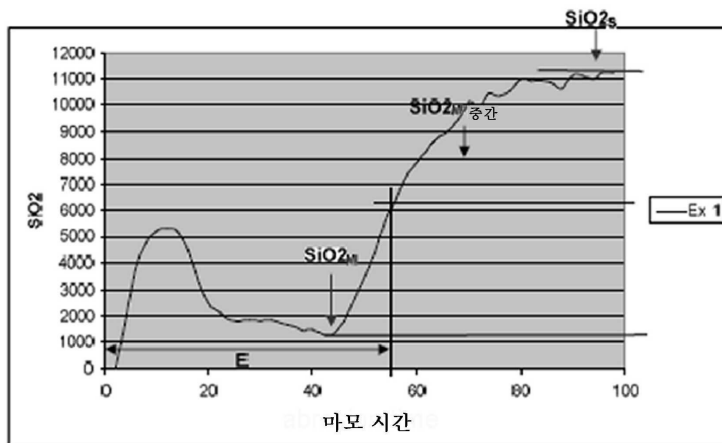
	본 발명에 따른 실시예	비교예
광 투과율	82.08 %	78.57 %
a^*	-0.95	-1.09
b^*	1.39	3.52
TEM에 의해 측정된 총 두께	60.8 nm	54 nm

도면

도면1



도면2



도면3

