



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년06월25일  
 (11) 등록번호 10-0841270  
 (24) 등록일자 2008년06월19일

(51) Int. Cl.

*C23C 14/08* (2006.01) *C03C 17/34* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7028430(분할)

(22) 출원일자 2007년12월05일

심사청구일자 2007년12월05일

번역문제출일자 2007년12월05일

(65) 공개번호 10-2007-0122247

(43) 공개일자 2007년12월28일

(62) 원출원 특허 10-2003-7003888

원출원일자 2003년03월18일

심사청구일자 2006년09월11일

(86) 국제출원번호 PCT/FR2001/002906

국제출원일자 2001년09월19일

(87) 국제공개번호 WO 2002/24971

국제공개일자 2002년03월28일

(30) 우선권주장

00/11959 2000년09월20일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문헌

Journal of Materials Science: Materials in Electronics [9] no.5, 1998.10., Kluwer Academic Publishers, H.Wang et al., pp.327-330\*

Applied Optics [23] no.12, 1984.06.15., Optical Society of America, USA, G.J.Exarhos et al., Raman characterization of all-dielectric multilayer SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> optical coatings, pp.1986-1988\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 이근희

(54) 글레이징

**(57) 요 약**

본 발명은 유리, 유리-세라믹, 플라스틱과 같은 투명 또는 반투명 지지체 기재에 예추석 형태로 적어도 부분적으로 결정화되는 산화 티탄을 포함하는 광촉매 특성의 코팅을 음극 분무 증착하는 방법에 관한 것이다. 상기 기재는 적어도 2Pa의 압력 하에서 분무된다. 본 발명은 최종의 코팅된 기재에 관한 것이기도 한데, 여기서 상기 기재는 일련의 얇은 반사 방지층의 층을 구성한다.

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 리히텐슈타인, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크맨, 터키, 트리니아드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리즈, 모잠비크, 에쿠아도르, 필리핀

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨

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

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우, 적도 기니

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

제 1 면, 제 2 면, 광촉매성 코팅 및 하나 이상의 기능성 코팅을 포함하는 글레이징으로서,

상기 광촉매성 코팅은 상기 제 1 면에 존재하고 상기 광촉매성 코팅은 적어도 부분적으로 결정화된 형태로 산화 티탄을 포함하고, 상기 기능성 코팅은 적어도 상기 제 2 면에 존재하며, 상기 기능성 코팅은 태양광 차단 코팅(solar-protection coating) 또는(or) 저 방사율 코팅(low emissivity coating)을 포함하는, 글레이징.

### 청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 산화 티탄은 아나타제 형태인, 글레이징.

### 청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 기능성 코팅은 스퍼터링, 열분해 또는 콜 웰에 의해 증착되는, 글레이징.

### 청구항 4

삭제

### 청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 기능성 코팅은 하나 이상의 저 방사율 다중층을 포함하는 코팅이고, 상기 저 방사율 다중층은 은, 니켈-크롬, 질화 티타늄 또는 질화 지르코늄 중인, 글레이징.

### 청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 글레이징은 단일 글레이징, 적층 글레이징, 이중 글레이징 또는 다층 글레이징인, 글레이징.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 기술 분야

<1> 본 발명은 전체적으로 특히 유리, 플라스틱 또는 유리-세라믹으로 제조되고, 얼룩 방지 기능 또는 더욱 상세하게 자기 세정 기능을 부여하기 위하여 광촉매 특성을 갖는 코팅이 제공되는, 투명하거나 반투명한 기재에 관한 것이다.

#### 배경 기술

<2> 매우 다양할 수 있는 이러한 기재의 중요한 용도는 실용적인 글레이징, 가전 제품에 사용되는 글레이징, 자동차용 창문 및 건물용 창문과 같은 글레이징과 관련된다.

<3> 이러한 기재는 유리 타입의 반사 글레이징(거주용 거울 또는 자동차용 백미러) 및 에이프런 벽(apron wall) 또는 커튼 벽(curtain walling) 타입의 불투명 글레이징에 적용되기도 한다.

<4> 본 발명은 유사하게 세라믹 기재 또는 특히, 건축 재료(금속, 타일 등)로 사용될 수 있는 임의의 다른 기재와 같이 투명하지 않은 기재에 사용되기도 한다. 본 발명은 바람직하게 기재의 특성이 무엇이든지 간에 대체로 평면이거나 약간 구부러진 기재에 적용한다.

<5> 광촉매 코팅은 이미 연구된 바 있는데, 특히 이러한 광촉매 코팅은 예추석(anatase) 형태로 결정화된 산화 티탄을 기본으로 한다. UV 병사의 작용 하에서 유기 유래(organic origin)의 얼룩 또는 미생물의 얼룩을 분해시키는 광촉매 코팅의 능력은 매우 유익한 것이다.

<6> 광촉매 코팅은 종종 친수성 특성을 갖기도 하는데, 이로 인하여 물의 분무에 의하거나 외부 창의 경우에는 비에 의해 무기(inorganic) 얼룩을 제거할 수 있다.

<7> 얼룩 방지, 살균 및 살조(algicidal) 특성이 있는 이러한 타입의 코팅은 특히, 상기의 특성을 얻기 위한 몇 가지 방법을 설명하는 특허 WO 97/10186에서 이미 설명된 바 있다.

### 발명의 내용

#### 해결 하고자하는 과제

<8> 본 발명의 목적은 코팅을 증착시키는 기술을 개선하는 것인데, 이는 특히 상기 기술을 단순화하기 위함이다. 동시에, 본 발명의 목적은 또한 코팅의 외관을 개선하는 것으로, 더욱 상세하게는 제공되는 기재의 광학적 특성을 개선시키는 것이다.

#### 과제 해결수단

<9> 본 발명은 제 1 면, 제 2 면, 광촉매성 코팅 및 하나 이상의 기능성 코팅을 포함하는 글레이징으로서, 상기 광촉매성 코팅은 상기 제 1 면에 존재하고 상기 광촉매성 코팅은 적어도 부분적으로 결정화된 형태로 산화 티탄을 포함하고, 상기 기능성 코팅은 적어도 상기 제 2 면에 존재하는, 글레이징을 포함한다.

#### 효과

<10> 본 발명은 코팅을 증착시키는 기술을 개선하는 것인데, 이는 특히 상기 기술을 단순화하기 위함이다. 동시에, 본 발명의 목적은 또한 코팅의 외관을 개선하는 것으로, 더욱 상세하게는 제공되는 기재의 광학적 특성을 개선시키는 것이다.

<11> 또한, 본 발명은 유리, 플라스틱 또는 유리-세라믹으로 제조되고, 얼룩 방지 기능 또는 더욱 상세하게 자기 세정 기능을 부여하기 위하여 광촉매 특성을 갖는 코팅이 제공되는, 투명하거나 반투명한 기재에 이용 가능하다.

### 발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<12> 그러므로 본 발명의 목적은 이러한 타입의 코팅을 증착시키는 기술을 개선하는 것인데, 이는 특히 상기 기술을 단순화하기 위함이다. 동시에, 본 발명의 목적은 또한 코팅의 외관을 개선하는 것으로, 더욱 상세하게는 제공되는 기재의 광학적 특성을 개선시키는 것이다.

<13> 본 발명의 제재는 먼저 스퍼터링(sputtering)에 의해 광촉매 특성을 갖는 코팅을 증착하는 방법으로, 상기 코팅은 투명하거나 반투명한 캐리어 기재 상에서 예추석 형태로 적어도 부분적으로 결정화되는 산화 티탄을 포함한다. 본 발명의 특징은 적어도 2Pa의 증착 압력으로 기재에 스퍼터링을 수행하는 것이다. 상기 증착 압력은 최대 6.67Pa, 상세하게는 적어도 2.67Pa(즉, 적어도 15mtorr, 상세하게는 20 내지 50mtorr)인 것이 바람직하다.

<14> 실제로, 앞서 말한 특허 WO 97/10186에서 알려진 것과 같이, 이런 타입의 코팅은 스퍼터링에 의해 증착될 수 있다. 스퍼터링은 진공 기술인데, 이는 특히 증착되는 층의 두께 및 화학양론을 매우 정교하게 조절할 수 있게 한다. 스퍼터링은 보다 높은 효율을 위한 자기장에 의해 증강된다. 스퍼터링은 반응성일 수 있다. 즉, 이 경우에, 본질적으로 금속 타겟(target)이 사용되는데, 여기서는 티타늄을 기본으로 하는 타겟(다른 금속 또는 실리콘과의 합금일 수 있다)이며, 스퍼터링은 산화 분위기, 일반적으로 Ar/O<sub>2</sub> 혼합물 중에서 수행된다. 스퍼터링은 비반응성일 수도 있다. 즉, 이 경우에 세라믹 타겟이라고 지칭되는 타겟이 사용되는데, 이것은 티타늄이 산화된 형태(합금일 수 있다)이다. 그러나, 이런 타입의 기술에 의해 얻어지는 층은 일반적으로 비결정질인 반면, 본 발명에 의한 코팅의 기능은 대부분이 결정질이어야한다는 사실과 직접적으로 연관된다. 이것은 앞서 언급한 특허에서 추천된 바와 같이 예를 들어, 적어도 400°C에서 약 30분 내지 수 시간동안 코팅을 열처리함으로써 코팅을 결정화하는 것(또는 결정화도를 증가시키는 것)이 필요한 이유이다.

<15> 본 발명에 따라서, 하기의 압력과 비슷한 압력이 코팅의 광촉매 특성의 수준에 현저한 영향을 주는 층의 특정 결정화 및 밀도/거칠기 수준에 유리하다는 것이 밝혀졌다. 어떤 경우에는 어닐링(annealing)이 선택 사항이 될 수 있다. 보다 상세하게, 금속 산화물에 대해 일반적으로 사용되는 증착 압력은 보통 2 내지 8mtorr(즉, 0.27 내지 1.07Pa) 범위이다. 그러므로 본 발명은 이 분야에서 매우 드문 증착 압력을 사용한다.

<16> 상온이 아닌 뜨거운 기재 상에서, 상세하게는 적어도 100°C로 가열하여 층을 스퍼터링 함으로써 후-증착 처리 단계(post-deposition treatment step)가 생략되거나 적어도 선택사항(및/또는 시간 또는 온도에 의해 제한됨)으로 만들 수 있다는 것이 본 발명의 본문에서 또한 밝혀졌다. 증착 도중에 이렇게 가열하는 것은 위에서 언급

한 고압의 사용에 대한 대안이거나 고압의 사용과 같이 사용하는 것이다.

<17> 이러한 가열은 적어도 다섯가지 장점을 갖는다.

<18> →제조 중의 전력 절약,

<19> →400 또는 500°C의 온도에서 열 처리를 견디지 못하는 기재를 적어도 성능 저하없이 사용할 수 있는 가능성,

<20> →어닐링이 기재(유리로 제조되었다면 알칼리 금속 태입임)로부터 요소가 확산하는 것을 방지하는 장벽층(barrier layer)인 삽입물이 광촉매 코팅과 기재 사이에 삽입되는 것을 필요로 할 경우, 본 발명에 의한 열처리가 어닐링 작업보다 훨씬 침투적이지 않기 때문에, 보다 얇은 장벽층을 사용하거나 심지어는 장벽층이 완전히 필요없을 가능성.

<21> →훨씬 얇은 제조 사이클(기재의 열처리가 실질적으로 단축되고 실질적으로 낮은 온도에서 수행되기 때문)

<22> →어닐링될 "반제품(semifinished)"을 저장할 필요성이 없어짐.

<23> 그러나, 코팅에서 광촉매 활성의 수준은 증착되고 그 후 어닐링되는 코팅의 광촉매 활성 수준과 매우 유사하다.

<24> 그러나, 비결정 산화물 매트릭스 내에서 결정 씨드(seed)가 성장하도록 하기 위해서는 장기간의 어닐링 작업이 필요 불가결하다고 생각하는 한, 이것은 종래의 결론이 아니었다.

<25> 그리하여 "뜨겁게" 증착되는 코팅이 금홍석 형태(rutile form)가 아닌 예추석 형태로 바람직하게 결정화된다는 것이 명백한 것도 아니었다{예추석 형태는 산화 티탄의 브루카이트(broockite) 형태보다 훨씬 더 광촉매능이 크다}.

<26> 특히, 사용 가능한 스퍼터링 장비의 형태에 따라서 본 발명을 실시하는 다양한 대안적인 방법이 존재한다. 그러므로, 실제적인 증착 전에 진공 챔버 밖에서 기재를 가열할 수 있다. 증착 챔버에 특히 가열 수단이 갖추어져 있다면 증착 도중에 기재를 가열할 수도 있다. 그러므로, 기재는 코팅이 스퍼터링되기 전에 및/또는 스퍼터링되는 동안에 가열될 수 있다. 가열은 증착 도중에 점진적으로 될 수도 있거나 증착되는 층 두께의 일부에서만(예를 들어 상단 부분) 일어날 수 있다.

<27> 바람직하게, 층이 스퍼터링될 때, 기질은 150 내지 350°C, 바람직하게는 적어도 200°C, 더욱 상세하게는 210 내지 280°C의 온도이다. 놀랍게도, 일반적으로 어닐링 작업을 수행하는데 사용되는 온도 즉, 400 내지 500°C로 기재를 가열할 필요없이 충분히 결정화된 층을 얻는 것이 가능하였다.

<28> 일반적으로, 코팅이 본질적으로 산화 티탄( $TiO_2$ )을 기본으로 하고 스퍼터링("뜨겁거나" 상온에서)하여 증착되면, 코팅은 아주 높은 굴절률 - 2 또는 2.1보다 크거나 2.15 또는 2.2보다 큼 - 을 갖는다. 굴절률은 일반적으로 2.15 내지 2.35 또는 2.50이고(다소 화학양론적이 아닐 수 있음) 더욱 상세하게는 2.40 내지 2.45이다. 이것은 이런 태입의 증착에 특정된 특성인데, 이는 다른 기술, 예를 들어, 졸-겔 기술에 의해 증착되는 동일한 태입의 코팅이 훨씬 더 다공성인 경향이 있고, 현저히 낮은 굴절률(2미만 그리고 심지어 1.8 또는 1.7)을 갖기 때문이다. 본 발명으로 인하여, 2.5 내지 10nm의 다공도 및/또는 거칠기(상세하게는 RMS 거칠기)를 갖는 층을 스퍼터링함으로써 얻는 것이 가능한데, 이것은 층의 광촉매 특성을 증진시킨다. 결과적으로, 스퍼터링함으로써 일반적으로 얻어지는 것보다 더 작은 약 2.15 또는 2.35의 굴절률을 가질 수 있다 - 층의 다공도를 간접적으로 입증함. 이것은 광학적 견지에서 장점이 되는데, 이는 낮은 굴절률을 갖는 층은 주어진 두께에 대해 덜 반사하는 외관을 갖기 때문이다.

<29> 코팅의 결정학적 구조는 코팅이 식은 상태에서 증착된 후 어닐링되거나 뜨거운 상태에서 증착되는 사실에 의해 영향을 받는다는 것이 관찰된 바 있다. 그러므로, 본 발명에 따라서 "뜨거운 상태" 및/또는 고압에서 증착되는 코팅은 예상외로, 일반적으로 50 또는 40 또는 30nm이하, 상세하게는 15 내지 30nm 또는 20 내지 40nm의  $TiO_2$  평균 결정 크기를 갖는다. 표준 방법, 상세하게는 "식은 상태"로 증착된 후 어닐링된 코팅은 표준 증착 압력이 사용되었을 때, 적어도 30 또는 40nm, 일반적으로는 40 내지 50nm로 보다 큰 크기의 미결정(crystallite)을 포함하는 경향이 있다.

<30> 반면, 본 발명의 하나의 변형에 따라 코팅이 상온, 고압에서 증착된 후 어닐링 작업이 수행되면, 미결정 크기는 고압 또는 저압에서 뜨거운 상태로 증착된 코팅의 미결정 크기에 비해 보다 작은 크기(20 내지 40nm)이다.

<31> 상온, 고압에서 증착된 후 어닐링 된 코팅의 광촉매 활성은 상온, 저압에서 증착된 후 어닐링 된 코팅의 광촉매 활성보다 훨씬 우수하다. 모든 다른 조건이 동일하다면, 증착 압력은 특히, "식은 상태"로 증착되는 경우에 코

팅의 성능에 지대한 영향을 미친다는 것이 명백하다.

- <32> 층의 성장과 동시에 가열하면 광촉매 특성에 유리한 거칠기 및/또는 다공도에 도움을 주는 미세구조의 형성을 초래한다. 이것은 높은 증착 압력이 사용될 때(예를 들어, "식은 상태"에서 증착한 후 어닐링 작업을 함)에도 어느 정도 동일하다.
- <33> 본 발명에 따른 방법(뜨거운 상태에서 및/또는 고압 증착) 때문에, 원자력 현미경에 의해 측정되는 RMS{제곱 평균(root mean square)} 거칠기를 갖는 코팅이 얻어질 수 있는데, 이 측정은  $2\text{ }\mu\text{m}$ 의 피치(pitch)로 동일 평면에 대해 수행된다.
- <34> - 본 발명의 의미에서 상온 및 고압(2 내지 5Pa)에서 증착된 후 어닐링 작업을 하는 경우에, 적어도 2nm, 상세하게는 적어도 2.5nm, 바람직하게는 2.8nm 내지 4.6nm.
- <35> - 고압 또는 저압에서 어닐링없이 뜨거운 상태(약 250°C)로 증착하는 경우에, 적어도 4nm, 상세하게는 적어도 5nm, 바람직하게는 5.5 내지 6.0nm.
- <36> 비교로서, 상온 및 표준 압력(상세하게는  $2 \times 10^{-3}$  mbar, 즉, 0.2Pa)에서 증착된 후 어닐링되는 코팅의 거칠기는 최대 2nm이다. 이것은 고압의 사용이 스퍼터링에 의해 증착되는 층에 대해 대단히 큰 거칠기를 달성할 수 있도록 한다는 것을 증명하는데, 이것은 결과적으로 코팅의 광촉매적 특성을 개선한다.
- <37> 바람직하게, 코팅은 150nm미만, 상세하게는 80 내지 120nm 또는 10 내지 25nm인 기하학적 두께를 갖는다. 코팅은 매우 얇더라도 거의 반사되지 않는다는 광학적 장점과 함께 (적어도 몇몇의 용도에 대해) 충분한 광촉매 특성을 가질 수 있다는 것이 입증된다.
- <38> 위에서 나타난 바와 같이, 코팅의 스퍼터링은 반응성이거나 비 반응성일 수 있다. 양 경우에 있어서, 스퍼터링된 타겟은 특히 적어도 하나의 금속으로 도핑될 수 있다. 이것은 Nb, Ta, Fe, Bi, Co, Ni, Cu, Ru, Ce, Mo, Al로부터 선택되는 하나 이상의 금속일 수 있다.
- <39> 특히, 광학적 기능, 정전기 방지 기능, 착색 방지 기능, 반사 방지 기능, 친수 기능 또는 보호 기능을 갖는 하나 이상의 다른 얇은 층을 증착하거나, 광촉매 특성이 있는 코팅의 거칠기를 증가시키기 위하여 하나 이상의 다른 얇은 층을 증착하는 하나 이상의 단계가 본 발명에 따른 증착 방법을 선행 및/또는 후행할 수 있다. 그리하여, 예를 들어, 열분해 또는 졸-겔에 의해 거칠고 광촉매적인 코팅이 되도록 (적어도) 하나의 층이 증착되는 것이 바람직할 수 있다는 것이 관찰되었다. 그 후 코팅은 하층(underlayer)의 거칠기를 "따르는" 경향이 있고 거칠기가 큰 경향이 있는 반면, 스퍼터링에 의해 증착된 층은 매우 거칠지 않은 경향을 갖는다. 그러므로, 화학 증착(CVD)에 의해 증착되는 SiO<sub>2</sub>, SiOC 또는 SiON 타입의 부속층(sublayer)(예를 들어, 적어도 5 또는 10nm의 RMS 거칠기를 가짐)과 그 후 스퍼터링에 의한 광촉매층을 갖는 다중층을 형성할 수 있다.
- <40> 그러므로, 본 발명은 스퍼터링에 의한 하나 이상의 층(적어도 광촉매 코팅을 포함함)의 증착 및 열적 분해(thermal decomposition), 상세하게는 {액상, 증기상 또는 분말상(pulverulant)에서의} 열분해(pyrolysis)를 수반하는 기술 또는 졸-겔 기술에 의해 다중층으로 된 다른 층(들)의 증착의 임의의 조합을 포함한다.
- <41> 위에서 나타낸 바와 같이, TiO<sub>2</sub>-기본의 광촉매 코팅은 높은 굴절률을 갖는다. 이것은 광촉매 코팅이 반사적이어서, 미적인 관심을 거의 끌지 못하는 것으로 종종 간주되는 반사적인 외관을 광촉매 코팅의 캐리어 기재에 부여한다는 것을 의미한다. 이러한 광택이 있는 특성 외에, 반사되는 색상도 바람직하지 않을 수 있다. 반사하는 이러한 외관을 개선하는 것은 간단하지 않은데, 그것은 UV 방사를 수용하고 외부의 얼룩을 분해하기 위하여 코팅은 일반적으로 외부 대기와 접촉해야만 한다는 제한 조건을 광촉매 기능이 부여하기 때문이다. 그러므로, 코팅은 (낮은 굴절률의 층이 매우 얇고/얇거나 다공성이 아닌 한) 낮은 굴절률의 층으로 덮일 수 없다. 코팅은 또한 충분히 효과적이기 위해서 특정의 최소 두께를 가져야만 한다.
- <42> 그러므로, 본 발명의 다른 부분은, 특히 코팅의 광 반사를 가능한 한 낮추고/낮추거나 코팅에 가능한 한 자연스러운 반사 색상을 부여함으로써 코팅의 광촉매 활성을 방해함없이 반사하는 기재의 외관을 개선하는 것이었다.
- <43> 그러므로, 본 발명의 재재는 또한 적어도 부분적으로 예추석으로 결정화된 산화 티탄을 포함하는 광촉매 코팅이 기재의 면 중 적어도 하나의 적어도 부분적으로 제공되는, 위에서 규정한 투명 또는 반투명 기재인데, 여기서 이 코팅은 적어도 2 또는 2.1 또는 2.2의 높은 굴절률을 갖는다. 본 발명에 따라서, 이 코팅은 얇은 반사 방지 층으로 구성되는 다중층의 일부를 형성하는 것으로 간주되는데, 여기서 코팅은 마지막층이다(즉, 코팅은 캐리어 기재에서 가장 멀다). 반사 방지 다중층은 고 굴절률과 저 굴절률이 교대로 구성되므로 이 경우에 높은 광촉매

적 굴절률을 갖는 층으로 마무리된다. "반사 방지"라는 용어는 편의상 사용된다. 즉, 일반적으로, 기재 자체만의 광 반사보다 낮은 광 반사를 얻는 것이 요구될 때 사용된다. 본 발명의 본문 내에서, 반사 방지는 산화 티탄을 함유하는 코팅을 사용함으로써 발생하는 광 반사의 증가를 제한하는 것(및/또는 반사 색상을 변경시키거나 줄이는 것) 이상의 논제이다.

<44> 본 발명의 본문 내에서, "층"이라는 용어는 단일층 또는 층들의 결합을 의미하는 것으로 이해된다. 층이 결치면, 층의 총 두께는 각 층의 두께의 합이고 층의 전체 굴절률은 상기 층의 굴절률의 평균이다. 이것은 광촉매 코팅에도 적용한다. 이는 다른 고 굴절률 층과 관련될 수도 있다.

<45> 본 발명의 본문 내에서 그리고 위에서 생각한 바와 같이, "반사 방지"라는 용어는 코팅된 기재를 가능한 한 얇게 그리고 가능한 한 자연스럽게, 즉, 가능한 한 미적으로 관심을 끌 수 있도록 코팅된 기재의 광 반사값을 낮추는 것 및/또는 코팅된 기재의 반사되는 색상을 줄이는 것을 가능하게 하는 기능을 의미하는 것으로 이해된다(이 경우 "색상 방지"효과라고 부를 수도 있다).

<46> 이것은 통상의 반사 방지 다중층의 매우 자유스럽고 예상치 못한 개조(adaptation)이다. 이것은 이러한 다중층이, 알려진 방법으로 고 굴절률 및 저 굴절률 층이 교대되고, 저 굴절률(굴절률은 굴절률이 1인 공기의 굴절률과 가능한 한 비슷하다) 층으로 마무리되며 일반적으로  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  등을 기본으로 하기 때문이다. 그러나, 본 경우에서, 다중층은 고 굴절률 층으로 마무리되는데, 이는 매우 역설적인 것이다. 그럼에도 불구하고, 다양한 층의 특성을 적절하게 선택함으로써, 이러한 특정 반사 방지 다중층은 고 굴절률  $\text{TiO}_2$  고유의 반사 특성을 현저히 줄이며, 기재에 용인할 수 있는 반사 색상을 부여할 수 있다(적색 및 다른 진한 색상이 아닌 얇은 색조인 중간색은 미적으로 관심을 별로 끌지 않을 것으로 생각되고 회색, 청색 또는 특히 녹색은 바람직하다).

<47> 바람직하게, 광촉매 코팅은 2.30이상, 상세하게는 2.35 내지 2.50 또는 2.40 내지 2.45의 굴절률을 갖는다(위에서 본 바와 같이, 광촉매 코팅이 2.10 내지 2.30의 굴절률을 갖도록 코팅을 증착시키는 것도 가능하다). 광촉매 코팅은 바람직하게 스퍼터링으로 증착된다. 다중층 중 다른 층의 두께와 함께 광촉매 코팅의 광학적인 두께는 기재의 광 반사를 줄이도록 바람직하게 선택된다. 최적의 광학 두께는 바람직하게는 약  $\lambda/2$ (이 때  $\lambda$ 는 약 580nm)이라는 것이 밝혀졌다. 이것은 250 내지 350nm, 상세하게는 270 내지 310nm의 두께에 해당하고, 80 내지 120nm, 상세하게는 90 내지 110nm의 기하학적 두께에 해당한다. 이 기하학적 두께 범위는 충분하다고 간주되는 광촉매 활성을 얻기에 충분하다고 밝혀졌다(광촉매 활성은 실제로 두께, 표면 거칠기, 층의 결정 형태, 다공도 등을 포함하는 다수의 매개 변수에 의해 결정된다). 특히, 10 내지 25nm의 기하학적 두께를 갖는 실질적으로 보다 얇은 층을 사용하는 것도 가능하다.

<48> 코팅이 "뜨거운" 상태에서 스퍼터링으로 증착되느냐 또는 실온에서의 스퍼터링 및 어닐링으로 증착되느냐에 따라, 위에서 본 바와 같이 다양한 크기의 미결정을 함유한다(위에서 본 바와 같이, 일반적으로 "뜨거운" 상태에서 스퍼터링되면 30nm미만의 미결정을 함유하게 되고, 상온 및 표준 압력에서 스퍼터링되면 약 30 내지 50nm의 미결정을 함유하게 된다).

<49> 본 발명의 반사 방지 다중층은 가장 단순한 실시예에서, 3개의 층을 포함하는데, 이를 층은 차례로, 고 굴절률 층, 저 굴절률 층 및 고 굴절률의 광촉매 코팅이다.

<50> 광촉매 코팅과는 별도로 다중층의 고 굴절률 층(들)은 일반적으로 적어도 1.9, 상세하게는 1.9 내지 2.3 또는 1.9 내지 2.2의 굴절률을 갖는다. 상기 층(들)은 산화 아연, 산화 주석, 산화 지르코늄, 질화 알루미늄 또는 질화 실리콘으로 제조될 수 있다. 상기 층들은 이런 화합물의 적어도 2개 이상의 혼합물로 제조될 수도 있다.

<51> 이러한 고 굴절률 층의 광학 두께는 선택된다. 이러한 층의 최적 광학 두께는 약  $\lambda/10$ 인데, 여기서  $\lambda$ 는 약 580nm이다. 이것은 48 내지 68nm, 상세하게는 53 내지 63nm의 광학 두께에 해당되고 20 내지 40nm, 상세하게는 25 내지 35nm의 기학학적 두께에 해당된다. 특히 20 내지 48nm의 보다 작은 두께를 선택하는 것도 가능하다.

<52> 저 굴절률 층(들)은 일반적으로 1.4 내지 1.75, 상세하게는 1.45 내지 1.65의 굴절률을 갖는다. 저 굴절률 층(들)은 예를 들어, 산화 실리콘, 산화 알루미늄 또는 이 둘의 혼합물을 기본으로 할 수 있다. 이러한 저 굴절률 층의 광학 두께는 선택된다. 저 굴절률 층의 최적 광학 두께는 바람직하게 약  $\lambda/20$ 인데, 여기서  $\lambda$ 는 약 580nm이다. 이것은 20 내지 79nm, 상세하게는 19 내지 39nm, 상세하게는 25 내지 35nm의 광학 두께에 해당되고 12 내지 50nm, 상세하게는 15 내지 30nm, 예를 들어, 20 내지 28nm의 기학학적 두께에 해당된다.

<53> 다른 변형에 따라서, 위에서 언급된 3개 층으로 된 다중층에 있어서, "중간 정도"의 굴절률을 갖는 층, 다시 말해서, 바람직하게는 1.65초과 1.9미만인 층이 고 굴절률 층/저 굴절률 층을 대체할 수 있다. 바람직한 굴절률

범위는 1.75 내지 1.85이다. 상기 층은 실리콘 산화질화물(oxynitride) 및/또는 알루미늄 산화질화물을 기본으로 할 수 있다. 상기 층은  $\text{SiO}_2$ 와 같은 저 굴절률의 산화물과 적어도 하나의  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ 와 같은 고 굴절률의 산화물의 혼합물을 기본으로 할 수도 있다(산화물 간의 상대 비율을 조절함으로써 굴절률을 조정할 수 있다).

<54> 3개층이 아닌 예를 들어, 5개 또는 7개층을 함유하는 다중층으로 제 1 순서 - 고 굴절률 층/저 굴절률 층 - 을 대체하기 위하여 이러한 중간층을 사용하는 것도 가능하다.

<55> 이러한 중간 굴절률 층의 광학 두께는 선택된다. 최적의 광학 두께는 약  $\lambda/4$ 인데, 여기서  $\lambda$ 는 약 580nm이다. 이것은 120 내지 150nm, 상세하게는 125 내지 135nm의 광학 두께에 해당되고 65 내지 80nm, 상세하게는 68 내지 76nm의 기하학적 두께에 해당된다.

<56> 위에서 언급한 바와 같이, 이러한 다양한 광학 두께는 반사시 기재의 전체적인 외관을 고려하여 선택된다. 광 반사값( $R_L$ )을 낮추는 것뿐 아니라 오늘날 미적으로 관심을 끄는 색조를 기재에 부여하는 것(즉, 차가운 색상보다는 황색 또는 적색 계통)과 가능한 한 가장 낮은 강도를 갖는 것에도 노력을 하고 있다. 그러므로, 반사시 기재의 외관이 전체적으로 더욱 좋아지도록 최상의 절충점을 찾는 것이 필요하다. 사용 분야에 따라서,  $R_1$  [원문대로]의 값을 낮추는 것 또는 반사시 색채계의 특정 응답(예를 들어,  $L, a^*, b^*$  색채계 시스템의  $a^*$  및  $b^*$  값에 의해 또는 색상 순도와 관련된 우세 파장의 값에 의해 정량화됨)을 선택하는 것이 더욱 바람직할 수 있다.

<57> 바람직하게, 반사 방지 다중층의 모든 층은 동일한 제조 라인에서 스퍼터링에 의해서 차례로 증착될 수 있다.

<58> 본 발명의 선택 가능한 변형에 따라서, 기재와 반사 방지 다중층 사이에는 기재 바깥으로 확산되기 쉬운 종류를 차단하는 장벽층이 삽입될 수 있다. 상기 종류는 기재가 유리로 제조되었을 때 특히, 알칼리 금속이다. 예를 들어, 장벽층은 산화 실리콘(또는 옥시카바이드)을 기본으로 한다.  $\text{SiO}_2$ 는 스퍼터링으로 증착될 수 있고,  $\text{SiOC}$ 는 알려진 방법인 화학 증착(CVD)으로 증착될 수 있다. 장벽층은 바람직하게 적어도 50nm, 예를 들어, 80 내지 200nm의 두께를 가진다. 비교적 낮은 굴절률(약 1.45 내지 1.55)을 갖는 이런 타입의 물질이 선택된다면, 장벽 층은 사실 일반적으로 광학적인 관점에서 볼 때 매우 "중간적"인 것이다. 산화 실리콘은 특히, Al, C, N에서 선택되는 소량의 원소를 포함할 수 있다.

<59> 본 발명의 제재는 또한 글레이징, 특히 단일 글레이징(단단한 기재), 적층 글레이징 및 이중 글레이징 타입의 다중 글레이징인데, 이 글레이징은 위에서 언급한 방식으로 코팅된 적어도 하나의 기재를 포함한다.

<60> 본 발명의 반사 방지 효과로 인하여, 상기 글레이징은 바람직하게 최대 20%, 상세하게는 최대 18%로 유지되는 광 반사도( $R_L$ )(다중층 측면에서)를 갖는다. 바람직하게, 이러한 광 반사도는 ( $L, a^*, b^*$ )색채계 시스템에서 음의  $a^*$  및  $b^*$  값, 상세하게는 절대값으로 3 또는 2.5 미만의 값을 갖는 청색 또는 녹색의 기분 좋은 색조를 갖는다. 그러므로 이러한 색조는 눈을 즐겁게 하며 강도가 낮은 얇은 색조이다.

<61> 글레이징은 광촉매 코팅이 제공되는 기재의 동일면 또는 이 기재의 마주보는 면 또는 글레이징 유닛(이중 글레이징 또는 적층 글레이징)의 제 1면과 결합되는 다른 기재의 면에 하나 이상의 다른 기능성 코팅(스퍼터링 또는 열분해 또는 콜-겔에 의해 증착됨)을 포함할 수도 있다. 창유리의 외부면(들)에 광촉매 코팅이 있으며, 내부면(기체가 채워진 공동 쪽으로)에 1개 또는 2개의 은층(silver layer)을 함유하는 다중층이 있는 유리/기체 충진 공동/유리 타입의 이중 글레이징 유닛을 갖는 것도 가능하다. 동일한 타입의 형태가 적층 글레이징에 사용된다.

<62> 다른 기능 코팅(들)은 특히 얼룩 방지, 태양광 차단, 저 방사율, 가열, 소수성, 친수성, 반사 방지 또는 정전기 방지 코팅 또는 다른 광촉매 코팅 등일 수 있다. 상세하게는 하나 이상의 은층, 또는 니켈-크롬 또는 질화 티타늄 또는 질화 지르코늄으로 구성되는 저 방사율의 다중층 또는 태양광 차단이 언급될 수 있다. 질화 금속을 기본으로 하는 층의 경우에, CVD 기술을 사용하는 것이 가능하다.

<63> 본 발명은 제한하는 것이 아닌 설명을 위한 실시예로써 이제 더욱 상세하게 설명될 것이다.

<64> 실시예 1과 비교예 1은 스퍼터링으로  $\text{TiO}_2$  광촉매층을 뜨거운 상태로 증착하는 것과 관련된다.

## 실시예

<65> 실시예 1

<66> 다음은 두께가 4mm인 투명한 실리카-소다-석회 유리에 증착되었다. CVD 증착으로 80nm  $\text{SiOC}$  제 1 층과 그 후

90nm의  $TiO_2$  광촉매 제 2 층(Al이 도핑된 Si 타겟으로부터 반응성 스퍼터링에 의해 얻어지는  $Al:SiO_2$ 층으로  $SiOC$  층을 대체하는 것도 가능하다).

<67>  $TiO_2$ 층은 자기장이 강화된 스퍼터링에 의해 증착되었다. 이것은 산소 존재 하에서 티타늄 타겟으로부터의 반응성 스퍼터링이다. 이 유리는 약 220°C 내지 250°C의 온도로 예열되었다. 이 온도는 타겟의 반대편에 위치된 히터를 사용하여 층을 스퍼터링 하는 동안 5°C 내로 일정하게 유지되었다.

<68> 얻어진  $TiO_2$ 층은 2.44의 굴절률을 가졌다. 상기  $TiO_2$  층은 예추석 형태로 결정화되었는데(비결정 영역도 포함할 수 있다), 평균 미결정의 크기는 25nm미만이었다.

<69> 상기  $TiO_2$ 층의 광촉매 활성은 팔미트산을 이용하는 테스트에 의해 정량화되었다. 이것은 광촉매 코팅에 주어진 팔미트산의 두께를 증착하고, 테스트하는 전체 기간동안 중심이 365nm이고, 약  $50W/m^2$ 의 표면 전력 밀도를 갖는 UV 방사에 상기 증착한 팔미트산을 노출시키며, 그 후 다음의 식에 따라서 팔미트산의 소멸 속도를 측정하는 것이다.

$$V(nm/h) = \frac{[팔미트산의 두께(nm)]}{[2t_{1/2} \text{소멸 (h)}]}$$

<70> 본 발명에 따른 층에 의한 광촉매 활성은 압력 및 온도 탑입의 증착 매개 변수의 선택에 따라, 상기 식을 이용하여, 적어도 10nm/h, 상세하게는 적어도 20nm/h, 상세하게는 20 내지 100nm/h가 얻어졌다.

<72> 그러므로 2개의 층으로 코팅된 유리는 조명  $D_{65}$ , 광 반사도( $R_L$ ) 23%일 때, ( $L, a^*, b^*$ ) 색채계 시스템에서 반사시  $a^*$  및  $b^*$ 의 값이 각각 약 17 및 28 이었다.

<73> 그러므로, 층의 광촉매 활성은 유용하지만 그 광학 외관은 아직도 매우 강렬한 색상을 가지고 명백히 반사적이다.

<74> 층을 증착한 후에 통상적인 어닐링 작업(적어도 400°C에서 1시간 또는 수시간 동안)을 거침으로써 층의 광촉매 활성을 증가시킬 수 있다는 것을 주목해야 한다.

#### 비교예 1

<76> 실시예 1이 반복되었지만, 이번에는  $TiO_2$  층이 가열되지 않은 기재에 증착되었고 그 후 약 500 내지 550°C에서 4시간동안 처리되었다. 게다가,  $SiO_2$  부속층은 그 두께가 100nm였다. 층의 형태는 조금 달랐는데, 평균 미결정 크기가 30nm보다 약간 컸다.

<77> 상기  $TiO_2$ 층의 광촉매 활성은 실시예 1의 어닐링되지 않은 층의 광촉매 활성과 유사했지만, 보다 작은 두께의  $SiO_2$  부속층이 선택되었다면, 비교예 1의  $TiO_2$ 층의 광촉매 활성은 실시예 1의  $TiO_2$ 층의 광촉매 활성보다 작았다.

<78> 그러므로, 종종 오랜 기간의 어닐링 작업을 "면하게 하는" 것을 가능하게 하는 본 발명에 따른 "뜨거운 상태"에서의 증착은 층의 성능을 손실을 주지 않는다는 것이 이것으로 또한 확인된다. 이것으로 또한 본 발명의 부가적인 장점이 확인된다. 즉, 어닐링 작업을 하지 않고 뜨거운 상태에서 증착함으로써, 동일한 광촉매 성능에 대해, 보다 얇은 장벽 부속층을 사용하는 것이 가능하다(그러므로, 다시, 제품 제조 비용이 감소된다).

<79> 실시예 2 및 다음의 실시예는 광학 특성을 개선시키기 위하여 고 굴절률의  $TiO_2$  광촉매 층을 반사 방지 다중층에 결합시키는 것에 관한 것인데, 상기 고 굴절률의  $TiO_2$  광촉매 층은 특히 스퍼터링으로 증착된다.

#### 실시예 2 - (실행)

<81> 다음의 다중층 스택(stack)이 두께 4mm의 실리카-소다-석회 플로트 유리(float glass)에 증착되었다.

<82> 유리 /  $Si_3N_4^{(1)}$  /  $SiO_2^{(2)}$  /  $TiO_2^{(3)}$

<83> 30nm 22nm 104nm (기하학적 두께).

<84>  $Si_3N_4$  층(1)은 질소 존재 하에서 Al-도핑된 Si 타겟으로부터 반응성 스퍼터링으로 증착되었다.

- <85>  $\text{SiO}_2$  층(2)은 산소 존재 하에서 Al-도핑된 Si 타겟으로부터 반응성 스퍼터링으로 증착되었다.
- <86> 광촉매  $\text{TiO}_2$  층(3)은 실시예 1에서 설명된 것과 같이, 뜨거운 상태에서 증착되었다.
- <87> 선택적으로, 유리와  $\text{Si}_3\text{N}_4$  층 사이에는 위에서 설명한 다른  $\text{SiO}_2$  층과 같이 제조된 약 100nm의  $\text{SiO}_2$  층이 [원문 누락] 추가층으로 삽입될 수 있다. 이 층은 기재의 광학 특성에 실질적으로 아무런 영향을 미치지 않고 유리에 대해 알칼리-금속 장벽층의 역할을 할 수 있다. 이것은 선택 사항이지만, 그 이상일 수 있는데, 이는 광 촉매층 아래 있는 반사 방지 코팅층 즉, 층(1) 및 (2) 그 자체가 그들의 광학적 특성에 더하여 매우 만족스런 장벽층의 구성 요소가 되기 때문이다. 즉, 이들 2층은 유리로부터 확산되기 쉬운 종류에 대한 100nm 장벽층을 형성한다.
- <88> 층(3)의 광촉매 활성은 80nm/h 였다.
- <89> 대안적으로, 비교예 1에서 서술한 바와 같은 식은 상태에서 증착되고 어닐링된  $\text{TiO}_2$  층이 사용되었을 수 있다.
- <90> 다중층 층에서 반사시에, 이러한 다중층에 대한 결과는 다음과 같다. 즉,
- <91>  $R_L$ (조명  $D_{65}$  하에서) = 17.3%
- <92>  $a^*(R_L)$  = -2
- <93>  $b^*(R_L)$  = -2.8
- <94>  $\lambda_d$ (광 반사의 주 파장) = 494nm
- <95>  $\rho e$ (반사시의 색상의 순도) = 2.5%
- <96> 이것은 실시예 1과 비교했을 때,  $R_L$ 값의 상당한 감소를 나타내며, 이 경우 청색-녹색의 보다 얇은 색상이 얻어진다. 그러므로 반사시의 전체적인 외관은 미적으로 개선되고 실질적으로도 개선된다.
- <97> 실시예 3
- <98> 이것은 실시예 2와 매우 유사하나, 유일한 변화는  $\text{TiO}_2$  층 두께가 약간 감소되었다는 것이다.
- <99> 여기서, 다음이 증착되었다.
- <100> 유리 /  $\text{Si}_3\text{N}_4^{(1)}$  /  $\text{SiO}_2^{(2)}$  /  $\text{TiO}_2^{(3)}$
- <101> 30nm 22nm 99nm (기하학적 두께).
- <102> 광 반사시의 결과는 다음과 같았다(실시예 2와 동일한 규칙을 사용함). 즉,
- <103>  $R_L$  = 17.9%
- <104>  $a^*$  = -0.8
- <105>  $b^*$  = -0.7
- <106>  $\lambda_d$  = 494nm
- <107>  $\rho e$  = 0.8%.
- <108> 그러므로, 이 경우에서, 약간의 다른 절충이 있는데,  $R_L$ 은 다소 더 크나  $a^*$  및  $b^*$ 의 절대값은 더 작다.
- <109> 실시예 4 - (모델링)
- <110> 이것은 실시예 2와 매우 유사하나, 유일한 다른 점은 제 1층인  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 두께가 변경되었다는 것이다.
- <111> 유리 /  $\text{Si}_3\text{N}_4^{(1)}$  /  $\text{SiO}_2^{(2)}$  /  $\text{TiO}_2^{(3)}$
- <112> 25nm 22nm 104nm(기하학적 두께).

<113> 광 반사시의 결과는 다음과 같았다(동일한 규칙을 다시 사용함)

<114>  $R_L = 15.8\%$

<115>  $a^* = 0$

<116>  $b^* = -9$

<117>  $\lambda_d = 475\text{nm}$

<118>  $*p e = 4.9\%.$

<119> 이 경우에서,  $R_L$ 의 값은 현저히 낮아졌지만, 반사시의 색상은 크게 변화되었다.

#### 실시예 5 - (모델링/비교)

<121> 여기서, 실시예 2와 비교했을 때, 모든 두께가 변경되었다.

<122> 유리 /  $\text{Si}_3\text{N}_4^{(1)}$  /  $\text{SiO}_2^{(2)}$  /  $\text{TiO}_2^{(3)}$

<123>  $28\text{nm} \quad 30\text{nm} \quad 75\text{nm}$ (기하학적 두께).

<124> 광 반사시의 결과는 다음과 같았다.

<125>  $R_L = 25.8\%$

<126>  $a^* = -0.3$

<127>  $b^* = -0.7$

<128>  $\lambda_d = 492\text{nm}$

<129>  $p e = 0.5\%.$

<130> 기재가 반사시에 만족스런 색상을 갖지만, 20%를 훨씬 넘는  $R_L$  값을 갖는데, 이는 너무 높은 것이다. 즉 선택된 두께는 적정한 것이 아니다.

#### 실시예 6 - (모델링/비교)

<132> 이 실시예는 본 발명에 의해 추천되는 총 두께에서 많이 벗어난 것으로, 다음의 다중층을 갖는다.

<133> 유리 /  $\text{Si}_3\text{N}_4^{(1)}$  /  $\text{SiO}_2^{(2)}$  /  $\text{TiO}_2^{(3)}$

<134>  $20\text{nm} \quad 20\text{nm} \quad 60\text{nm}$ (기하학적 두께).

<135> 광 반사시의 결과는 다음과 같았다.

<136>  $R_L = 30\%$

<137>  $a^* = 2.3$

<138>  $b^* = 7.2$

<139>  $\lambda_d = 587\text{nm}$

<140>  $p e = 14\%.$

<141> 다중층은 반사시에 매우 높은  $R_L$  값과 매우 바람스럽지 않고 더욱 강한 색상을 갖는다. 그러므로 반사시에 다중층의 외관은 만족스럽지 않다.

#### 실시예 7 - (실행)

<143> 이번의 스택은 다음과 같았다.

<144> 유리 /  $\text{SnO}_2^{(1)}$  /  $\text{SiO}_2^{(2)}$  /  $\text{TiO}_2^{(3)}$

<145> 30nm 27nm 105nm(기하학적 두께).

<146> 그러므로  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 는  $\text{SnO}_2$ 로 대체되었고, 산소 존재 하에서 주석 타겟으로부터 반응성 스퍼터링으로 증착되었다.

<147> 광 반사시의 결과는 다음과 같았다.

<148>  $R_L = 17.4\%$

<149>  $a^* = -2.8$

<150>  $b^* = -2.7$

<151>  $\lambda_d = 496\text{nm}$

<152>  $\rho_e = 2.8\%$ .

<153> 반사시의 외관은 실시예 2에서 얻어진 것과 유사하다.

<154> 실시예 8 - (모델)

<155> 여기서, 처음 2개의 층이 굴절률이 1.84인 실리콘 산화질화물( $\text{SiON}$ )로 된 단일층으로 대체되었다.

<156> 그러므로 다중층은 다음과 같았다.

<157> 유리 /  $\text{SiON}$  /  $\text{TiO}_2$

<158> 72nm 101nm (기하학적 두께).

<159> 광 반사시의 결과는 다음과 같았다.

<160>  $R_L = 17.4\%$

<161>  $a^* = 0$

<162>  $b^* = -1.08$

<163>  $\lambda_d = 480\text{nm}$

<164>  $\rho_e = 1\%$ .

<165> 그러므로 반사시의 외관은 만족스럽다.

<166> 실시예 9 - (모델)

<167> 이 실시예는 실시예 8을 반복한 것이지만,  $\text{SiON}$  층의 굴절률은 1.86이다.

<168> 반사시의 외관은 실시예 8과 약간 다르다.

<169>  $R_L = 17.8\%$

<170>  $a^* = -1.1$

<171>  $b^* = -1.5$

<172>  $\lambda_d = 494\text{nm}$

<173>  $\rho_e = 1.3\%$ .

<174> 실시예 10 (실행)

<175> 다중층은 다음과 같았다.

<176> 유리 /  $\text{Si}_3\text{N}_4^{(1)}$  /  $\text{SiO}_2^{(2)}$  /  $\text{TiO}_2^{(3)}$  /  $\text{TiO}_2^{(3)}$

<177> 24nm 17.5nm 24nm 92.5nm

<178> 그러므로, 마지막 고 굴절률 "층"은  $\text{Si}_3\text{N}_4$  층과  $\text{TiO}_2$  층을 겹친 것이었다. 다중층 측에서의 광 반사도( $R_L$ )는 16.5 내지 17.5%이었고 광촉매 활성은 약 80nm/h이었다.

#### 실시예 11 (실행)

<180> 실시예 3에서의 다중층 타입이 반복되었지만, 두께가 달랐다. 다중층은 다음과 같았다.

<181> 유리 /  $\text{Si}_3\text{N}_4^{(1)}$  /  $\text{SiO}_2^{(2)}$  /  $\text{TiO}_2^{(3)}$

<182> 14.5nm 43nm 14.5nm

<183> 다중층 측에서의 광 반사도는 13 내지 16%였다. 스택의 각층이 3%만큼 변했다면, 코팅된 기재에서의 광학적인 변화는 다음과 같았다.

<184>  $\Delta R_L$  : 0.8%

<185>  $\Delta a^* (R_L)$  : 0.3

<186>  $\Delta b^* (R_L)$  : 1.3.

<187> 이 실시예는 약 15 내지 20nm/h의 광촉매 활성을 나타낸다.

<188> 이 실시예는 몇 가지 점에서 유용하다. 즉, 두께의 변화에 크게 영향 받지 않으므로 공업적인 규모에서 생산하기에 쉬울 것이다. 산화 티탄층이 매우 얇더라도 이 다중층은 충분할만큼의 광촉매성을 유지할 것이다. 색채계적인 견해에서 만족스럽다.

<189> 결론적으로, 본 발명은 광촉매  $\text{TiO}_2$ 를 함유하는 진공 증착층에 대한 새로운 방법을 개발하였다. 본 발명은 또한 높은 굴절률 층으로 마무리되는 새로운 타입의 반사 방지/색상 방지 다중층을 개발하였는데, 상기 다중층은 공업적인 규모에서 생산하기가 간편하고 광촉매 특성을 감소시킬 없이  $\text{TiO}_2$ 의 반사 양상을 현저히 감소시킨다. 본 발명으로 인하여 반사시에 청색 또는 짙은 그린색의 글레이징을 얻을 수 있는 한편, 100 나노미터 정도의 일관된 광촉매층 두께를 유지한다. 12 내지 30nm의 실질적으로 더욱 얇은 광촉매층을 선택하는 것도 가능하다.

<190> 본 발명의 2가지 양상(제품 및 방법)에서, 본 발명은 동일한 방법으로  $\text{TiO}_2$ 를 함유하지 않는 광촉매 코팅에 적용할 수 있다.

<191> 그러므로 본 발명은 주목할만한 얼룩 방지 특성을 나타내는, 매우 특이한 특성을 갖는 진공 증착층을 얻기 위하여, 이러한 코팅이 "뜨거운" 상태에서 증착되고 대안적으로 상온에서 증착된 후 적절하게 열처리되는 것을 제안하는데, 여기서, 증착 압력은 바람직하게 세밀히 조절된다.

#### 산업이용 가능성

<192> 상술한 바와 같이 본 발명은 유리, 플라스틱 또는 유리-세라믹으로 제조되고, 얼룩 방지 기능 또는 더욱 상세하게 자기 세정 기능을 부여하기 위하여 광촉매 특성을 갖는 코팅이 제공되는, 투명하거나 반투명한 기재에 이용 가능하다.