



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년07월14일
(11) 등록번호 10-0968907
(24) 등록일자 2010년07월01일

(51) Int. Cl.
G02B 5/20 (2006.01) G02B 1/10 (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01) B32B 7/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7007327(분할)
(22) 출원일자(국제출원일자) 2005년02월25일
심사청구일자 2010년04월05일
(85) 번역문제출일자 2010년04월02일
(65) 공개번호 10-2010-0040757
(43) 공개일자 2010년04월20일
(62) 원출원 특허 10-2006-7017045
원출원일자(국제출원일자) 2005년02월25일
심사청구일자 2008년03월03일
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/005889
(87) 국제공개번호 WO 2005/082610
국제공개일자 2005년09월09일
(30) 우선권주장
60/547,077 2004년02월25일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US05989626 A1
US20020071971 A1

(73) 특허권자
에이지씨 플랫폼 글래스 노스 아메리카, 인코퍼레이티드
미국 30022 조지아주 알파레타 시세로 드라이브 11175 스위트 400
(72) 발명자
마슈비츠 피터
미국 37662 테네시주 킹스포트 피.오. 박스 929 링컨 스트리트1400 에이에프지 인터스트리츠. 인크 내
(74) 대리인
특허법인 엘엔케이

전체 청구항 수 : 총 19 항

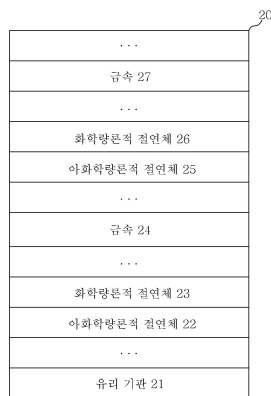
심사관 : 강성철

(54) 열안정화된 아화학량론적 유전체

(57) 요약

광학 스택에서의 아화학량론적 산화물, 질화물 또는 산소질화물 층 단독이나, 이와 직접 접촉하는 하나 또는 두 개 이상의 안정화층은 상기 스택의 광학적 특성을 안정화한다. 상기 안정화층(들)은 가열 중에 아화학량론적 층의 화학적 및 광학적 특성들을 안정화할 수 있다. 가열시, 아화학량론적 층의 광학적 특성 변화는 잔류 광학 스택의 광학적 특성 변화를 상세할 수 있다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

제 1 안정화층과 제 2 안정화층 사이에 직접 접촉하여 샌드위치된 아화학량론적 층을 포함하는 광학 스택으로서,

상기 아화학량론적 층은 산화물, 질화물 및 산소질화물을 포함하는 군으로부터 선택된 아화학량론적 균질 조성물을 포함하고, 상기 아화학량론적 조성물은 금속 원소 및 반도체 원소를 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나의 원소를 포함하고, 상기 아화학량론적 조성물은 산소 및 질소를 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나의 원소의 화학량론적 양을 추가로 포함하고,

상기 제 1 안정화층과 제 2 안정화층 각각은 금속 원소 및 반도체 원소를 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나의 원소와, 산소 및 질소를 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나의 원소의 화학량론적 양을 포함하고,

상기 아화학량론적 층의 두께는 10 내지 100 nm이고 상기 제 1 안정화층 및 제 2 안정화층보다 두꺼운 광학 스택.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 제 1 안정화층과 제 2 안정화층의 조성이 같은 광학 스택.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 제 1 안정화층과 제 2 안정화층의 조성이 다른 광학 스택.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 아화학량론적 층은 균질한 광학 스택.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 아화학량론적 조성물은 산화물, 질화물 및 산소질화물을 포함하는 군의 적어도 두 개의 화합물을 포함하는 광학 스택.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 금속 원소는 전이 금속, Mg, Zn, Al, In, Sn, Sb 및 Bi을 포함하는 군으로부터 선택되고,

상기 반도체 원소는 Si 및 Ge을 포함하는 군으로부터 선택되는 광학 스택.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 금속 원소는 Mg, Y, Ti, Zr, Nb, Ta, W, Zn, Al, In, Sn, Sb 및 Bi을 포함하는 군으로부터 선택되고,

상기 반도체 원소는 Si 및 Ge을 포함하는 군으로부터 선택되는 광학 스택.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 금속 원소와 반도체 원소를 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나의 원소는 Si 및 Al을 포함하는 광학 스택.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 아화학량론적 층의 굴절률은 상기 제 1 안정화층과 제 2 안정화층 각각의 굴절률보다 높은 광학 스택.

청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 아화학량론적 층의 굴절률 n 은 $n \geq 2.3$ 인 광학 스택.

청구항 11

제 1항에 있어서, 상기 아화학량론적 층의 흡광 계수 k 는 $0.03 \leq k \leq 0.15$ 인 광학 스택.

청구항 12

제 1항에 있어서, 상기 제 1 안정화층의 두께는 1 내지 10 nm인 광학 스택.

청구항 13

제 12항에 있어서, 상기 제 2 안정화층의 두께는 1 내지 10 nm인 광학 스택.

청구항 14

제 1항에 있어서,

상기 광학 스택은 투명 기판상에 있고,

상기 광학 스택은 금속층을 추가로 포함하고,

상기 제 1 안정화층, 상기 아화학량론적 층 및 상기 제 2 안정화층은 상기 투명 기판과 금속층 사이에 있는 광학 스택.

청구항 15

제 14항에 있어서, 상기 투명 기판은 유리를 포함하는 광학 스택.

청구항 16

제 14항에 있어서, 상기 금속층은 은을 포함하는 광학 스택.

청구항 17

제 14항에 있어서,

상기 광학 스택은 또 다른 금속층을 추가로 포함하고,

상기 제 1 안정화층, 상기 아화학량론적 층 및 상기 제 2 안정화층은 상기 금속층과 다른 금속층 사이에 있는 광학 스택.

청구항 18

제 1항에 있어서,

상기 광학 스택은 투명 기판상에 있고,

상기 광학 스택은 금속층을 추가로 포함하고,

상기 제 1 안정화층, 상기 아화학량론적층 및 상기 제 2 안정화층은 상기 금속층으로부터, 상기 투명 기판으로부터 외측에 있는 광학 스택.

청구항 19

제 1 안정화층, 아화학량론적 층 및 제 2 안정화층을 적층하는 단계와,

제 1항에 따른 광학 스택을 제조하는 단계를 포함하는 광학 스택 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 아화학량론적(sub-stoichiometric) 유전체 재료에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 투명 기관상에 형성된 광학 스택(stacks)에 이용되는 아화학량론적 유전층에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 아화학량론적 유전체는 박막과 광학적 코팅 분야에 공지되어 있다. 이러한 아화학량론적 재료는 일반적으로 산소나 질소와 불완전 반응하는 금속, 실리콘 또는 게르마늄계 물질이다. 흔히, 이러한 아화학량론적 재료는 가시 광선에서 광 흡수성이 있는 반면에, 완전 반응 대응 화합물은 가시 광선에서 광 흡수성이 없다.

[0003] 아화학량론적 재료는 박막 형태로 광학 스택에 종종 포함될 수 있다. 화학량론적 유전 화합물에 비해, 아화학량론적 유전체는 바람직한 특성이 많다.

[0004] 예를 들면, 아화학량론적 유전체는 일반적으로 대응 화학량론적 유전체보다 굴절률("n")이 높고, 굴절률이 낮은 모든 화학량론적 층에 도달하기 미치지 어려운 광학적 특성을 갖는 광학 스택을 부여할 수 있다. 아화학량론적 유전체가 굴절률이 더 높으면 아화학량론적 유전층은 대응 화학량론적 유전층보다 더 얇아지게 된다.

[0005] 아화학량론적 유전체는 대응 화학량론적 유전체보다 흡광 계수("k")가 더 높다. 이 결과로서, 아화학량론적 유전체 재료는 광학 스택이 비-흡수성 화학량론적 유전체 화합물 단독으로 도달할 수 없는 광학적 특성을 획득할 수 있다.

[0006] 금속 부-산화물과 부-질소화물의 박막은 일반적으로 대응 화학량론적 금속 산화물과 질소화물보다 화학적 장벽으로서의 특성이 더 우수하다. 금속 부-산화물과 부-질소화물의 장벽층은 금속층이 부식되는 것을 방지하는 데 있어 광학 스택에 유용하다. 장벽층은 물이나 산소 등 반응 물질의 스택 내 확산을 감소한다.

[0007] 아화학량론적 산화물과 질소화물 물질에 대한 증착 속도는 일반적으로 화학량론적 물질보다 높다. 이 결과로서, 아화학량론적 층을 이용하면 일반적으로 박막 코팅 제조에 대한 생산 비용이 절감된다. 이는 스퍼터링(sputtering)과 증발 공정에서 그러하다.

[0008] 어떤 광학 설계에서는, 자외선 투과를 막는 것이 바람직하다. 아화학량론적 유전체 재료 대부분은 대응 화학량론적 화합물보다 자외선 파장에 흡수성이 높은 경향이 있다.

[0009] 바람직하지 않은 특성을 지닌 아화학량론적 박막 재료는 완전 산화되거나 완전 질소화된 화합물보다 화학적으로 더 반응하는 경향이 있다. 특히, 광학 스택 내 아화학량론적 층은 스택이 가열되거나 물이나 부식성 화학 물질에 노출되면, 종종 산화될 것이다. 산화는 광학 스택의 스펙트럼 특성을 변화시킬 상기 층의 "n" 및 "k" 값을 변경할 수 있다.

[0010] 광학 스택, 특히 아화학량론적 층을 포함하는 광학 스택의 특성을 안정화할 것이 필요하다. 어닐링(annealing) 또는 템퍼링(tempering) 공정에서 상기 스택을 가열할 때, 특히 그러하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 투과 및 반사 등의 광학적 특성을 안정화하기 위해 아화학량론적 유전층의 특성을 제어하는 아화학량론적 유전층을 포함하는 광학 스택을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 실시 양태에서, 상기 아화학량론적 층은 상기 아화학량론적 층의 화학적 성질을 안정시키도록 작용하는 안정화층이나 피복층에 의해 한 면 또는 양면 상에서 직접 접촉될 수 있다. 이를 테면, 아화학량론적 유전층이 공기나 다른 대기에서 일반적으로 반응할 수 있는 상승 온도에 광학 스택이 노출되면, 상기 안정화 작용이 일어난다. 특히, 아화학량론적 층이 주로 스택에서 광학적 간섭(interference) 작용을 하면, 상기 아화학량론적 유전층의 반응을 저해하고 광학 스택의 화학 작용을 안정화함으로써, 안정화층(들)은 스택의 광학적 특성을 안정화할 수 있다.

[0013] 본 발명의 다른 실시 양태에서는, 가열 시에 아화학량론적 층이 공기나 다른 대기와 반응하면 광학 스택 잔여물 특성 변화와 정확하게 균형이 맞도록 광학적 특성(예를 들면, 광 흡수성)이 변하게 하여, 상기 스택의 광학적 특성이 거의 변하지 않게 하는 상기 아화학량론적 층의 조성과 두께를 선택할 수 있다.

- [0014] 본 발명은 가열 및 템퍼링 중에, 광학 스택의 광학적 특성을 안정화할 수 있는 안정화층 단독 또는 하나 이상이 조합된 아화학량론적 층을 제공한다.
- [0015] 공정 제한 요건에 의해, 화학량론에 의해 지정되는 원소의 정확한 비로 다원소 화합물이 박막층에 증착되는 것은 거의 드물다.
- [0016] 이에 비추어, 여기서 사용되는 용어 "화학량론적(stoichiometric)"은 다른 원소들에 대한 산소 및/또는 질소의 상대 원자비는 1종 이상의 원소의 산화물, 질화물 또는 산소질화 화합물 내에 있는 산소 및/또는 질소 원자비의 $\pm 5\%$ 이내인 1종 이상의 원소의 산화물, 질화물 또는 산소질화물을 말한다. 예를 들면, "화학량론적"인 산화 티타늄은 여기서 $\text{SnO}_x(1.9 \leq x \leq 2.1)$ 를 말한다. "화학량론적"인 질화 실리콘은 여기서 $\text{Si}_3\text{N}_y(3.8 \leq y \leq 4.2)$ 를 말한다. Si-10 질량% Al의 "화학량론적"인 산소질화물은 $(\text{Si}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_3(\text{O}_x\text{N}_y)_w$ 를 말한다(여기서 $x + y = 1$ 이고, x 가 1에 근접하면, w 는 6에 근접하고; y 가 1에 근접하면, w 는 4에 근접한다).
- [0017] 여기서 사용되는 용어 "아화학량론적(sub-stoichiometric)"은 다른 원소에 대한 산소 및/또는 질소의 원자비는 1종 이상 원소의 산화물, 질화물 또는 산소질화물 화합물 내에 있는 산소 및/또는 질소의 원자비의 30% 이상이고 95% 이하인, 1종 이상 원소의 산화물, 질화물 또는 산소질화물을 말한다. 예를 들면, "아화학량론적"인 산화 티타늄은 여기서 $\text{SnO}_x(0.6 \leq x < 1.9)$ 를 말한다. "아화학량론적"인 질화 실리콘은 여기서 $\text{Si}_3\text{N}_y(1.2 \leq y < 3.8)$ 를 말한다.
- [0018] 화학량론적 또는 아화학량론적 층에서의 산소 및/또는 질소 원자비는 본 기술 분야에 공지된 다양한 기법을 이용하여 결정할 수 있다. 예를 들면, n 및 k 를 측정하여 화학량론을 추정할 수 있다. 많은 화학량론적인 산화물과 질화물에 대한 n 과 k 값은 문헌에서 잘 문서화되어 쉽게 확인할 수 있다. 특정 아화학량론적 재료의 표준 시료에 대한 n 및 k 값도 쉽게 얻을 수 있다. 이러한 값과 특정 화학량론적 또는 아화학량론적 층의 값의 비교는 특정 층 내에 있는 산소 및/또는 질소의 원자비를 나타낼 수 있다. X선 광전자 분광법(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)과 러더포드 후방산란 분광법(RBS: Rutherford Backscattering Spectrometry) 등의 표면 분석법도 화학량론을 결정하는 데 이용할 수 있다.
- [0019] 여기서 사용하는 용어 "유전체(dielectric)"는 "화학량론적"이나 "아화학량론적"일 수 있고, 부분적으로라도 가시광선에 투과되어 박막에서 간섭 효과를 일으키는 산화물, 질화물 또는 산소질화물 물질을 말한다.
- [0020] 여기서 사용하는 용어 "균질성(homogeneous)"은 층의 한 면에서 다른 면까지 화학 조성이 증감하지 않는 층을 설명한다. 따라서, 용어 "균질성"은 단일 화합물을 포함하는 층을 말한다. 용어 "균질성"은 2종 이상의 다른 화합물로 이루어진 균일한 혼합물을 포함하는 층을 설명한다.
- [0021] 본 발명의 실시 양태에서, 본 발명은 아화학량론적인 유전층 및 이와 접촉하는 하나 이상의 안정화층을 포함하는 광학 스택을 제공한다. 바람직하게도, 상기 안정화층은 상기 아화학량론적 유전층과 직접 접촉한다.
- [0022] 아화학량론적 유전층은 산소 및/또는 질소와 적어도 하나의 금속 원소 또는 반도체 원소와의 반응으로부터 얻을 수 있는 아화학량론적 유전체 조성물이다. 적합한 금속 원소는 전이 금속, Mg, Zn, Al, In, Sn, Sb 및 Bi을 포함한다. 바람직하게는, 상기 금속 원소는 Mg, Y, Ti, Zr, Nb, Ta, W, Zn, Al, In, Sn, Sb 및 Bi을 포함한다. 적합한 반도체 원소는 Si와 Ge를 포함한다. 상기 아화학량론적 층은 n 과 k 값을 증가시키는 Ti, Fe 및 Cu 등의 산화물, 질화물 또는 산소질화물로 도핑(doping)할 수 있다. 도핑제와 호스트(host) 재료의 코-스퍼터링(Co-sputtering)으로 비균질 조성물을 포함하는 층을, 즉, 도핑제 농도가 모든 부분에 걸쳐 변하는 층을 제조할 수 있다. 바람직하게도, 아화학량론적 층은 균질 조성물을 포함한다.
- [0023] 아화학량론적 층은 광학 스택에서 주로 광학 간섭층으로서의 역할을 한다. 아화학량론적 층의 두께는 10 내지 100 nm 범위이고, 15 내지 80 nm가 바람직하며, 25 내지 70 nm가 보다 바람직하다. 아화학량론적 층의 두께가 10 nm 미만이면, 그 후 광학 간섭에 충분한 영향을 줄 수 없다. 아화학량론적 층의 두께가 100 nm를 초과하면, 가시광선을 지나치게 흡수하여 광학 스택이 어두워진다.
- [0024] 상술한 바와 같이, 상기 아화학량론적 유전층은 하나 또는 두 개의 안정화층과 직접 접촉할 수 있다. 상기 안정화층에 이용가능한 재료는 열 노출시, 인접 하는 아화학량론적 층의 화학적 및 광학적 변화를 감소시키는 것이다. 바람직하게도, 각각의 안정화층은 균질 조성물을 갖는다.
- [0025] 안정화층은 산소를 포함하는 대기에서 가열 공정 중에 매우 투명한 화합물로 산화하기 쉬운 금속 재료일 수 있다. 금속 안정화층은 예를 들면, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Al 또는 Mg과 상기 원소들의 합금, 알루미늄과

규소 화합물을 포함할 수 있다.

- [0026] 안정화층은 아화학량론적 유전체일 수도 있다. 안정화층이 아화학량론적 유전체이면, 상기 안정화층은 안정화층에 접촉하는 아화학량론적 층보다 다양한 조성을 갖는다. 상기 아화학량론적 안정화층은 가열시에 아화학량론적 상태를 유지하거나 보다 화학량론적인 상태로 산화시킬 수 있다.
- [0027] 바람직하게는, 상기 안정화층은 화학량론적 유전체이다. 안정화된 화학량론적 층은 가장 높은 산화 상태(예를 들면, Nb₂O₅, 여기서 Nb⁵⁺임)인 화학량론적 층의 산화물, 질화물 또는 산소질화물 내의 금속 및/또는 반도체 원소와 상기 안정화층과 접촉하는 아화학량론적 층이 완전 반응한 형태이다. 한편, 안정화층은 가장 높은 산화 상태가 아닌 원소들로 이루어진 아화학량론적 층의 산화물, 질화물 또는 산소질화물의 화학량론적 형태일 수 있다(예를 들면, NbO₂ 여기서 Nb⁴⁺임). 안정화층은 아화학량론적 층보다 다양한 원소와 부분 또는 완전 반응한 화학량론적 산화물, 질화물 또는 산소질화물일 수 있다.
- [0028] 화학량론적 안정화층(들)은 아화학량론적 층보다 가시광선에 대한 흡수성이 높거나 낮을 수 있다. Mg, Y, Ti, Zr, Nb, Ta, W, Zn, Al, In, Sn, Sb, Bi 및 Ge 등 많은 원소들은 상기 원소의 완전 반응한 화학량론적 산화물, 질화물 및 산소질화물보다 가시 광선에 대한 광 흡수성이 높은 아화학량론적 산화물, 질화물 및 산소질화물을 형성한다. 한편, Cr, Fe, Ni 및 Cu 등의 금속은 1종 이상의 화학량론적 산화 상태를 갖고, 가장 높은 산화 상태는 가시광선에 대한 흡수성이 가장 낮은 경우도 있다. 이러한 산화물의 박막을 가열한 후, 추가로 산화하면 광 흡수성이 더 높은 층을 얻을 수 있다. 예를 들면, Cu₂O 및 CuO는 구리의 두 종류의 화학량론적 산화물이고, Cu₂O는 가시광선 영역에서 가장 흡수성이 낮다.
- [0029] Mg, Y, Ti, Zr, Nb, Ta, W, Zn, Al, In, Sn, Sb, Bi 및 Ge의 산화물은 완전 산화 상태에서 가시 광선 전 영역에서 흡광 계수 k가 0에 근접하는 경향이 있다(본질적으로, 비-흡수성). Al 및 Si 질화물은 동일한 경향을 갖는다. 이러한 비-흡수성에 대한 특성은 이들 재료로 이루어진 안정화층이 광학 스택에 매우 유용하게 해 준다. 많은 광학적 설계에서, 흡수는 매우 바람직하지 않다. 그러나, 흡수가 허용될 수 있거나 바람직한 광학적 설계도 있다.
- [0030] 도 1은 아화학량론적 및 아화학량론적 SiAlO_xN_y 스퍼터링된 막에 대한 굴절률과 흡광 계수 값을 비교한 것이다. 도 1은 아화학량론적 SiAlO_xN_y는 화학량론적 SiAlO_xN_y보다 굴절률과 흡광 계수가 높은 것을 나타낸다.
- [0031] 상기 안정화층은 주로 아화학량론적 안정화층을 화학적으로 안정화하는 기능을 한다. 바람직하게는, 아화학량론적 안정화층과 접촉하는 안정화층(들)은 아화학량론적 안정화층을 광학적 특성이 거의 변하지 않으면서, 4 - 5분 동안 600 °C까지, 바람직하게는 700 °C까지, 보다 바람직하게는 800 °C까지 가열할 수 있게 해 준다.
- [0032] 안정화거나 피복한 층의 두께는 1 내지 10 nm 범위이고, 2 내지 8 nm가 바람직하고, 2 내지 5 nm가 보다 바람직하다.
- [0033] 본 발명의 실시양태에서는, 아화학량론적 층의 굴절률 n은 1.8 이상일 수 있고(즉, n ≥ 1.8), 2.3 이상이 바람직하다(즉, n ≥ 2.3). 아화학량론적 층의 흡광 계수 k는 0.03 ≤ k ≤ 0.15의 범위일 수 있다.
- [0034] 아화학량론적 유전층의 산화물, 질화물 또는 산소질화물은 안정화층보다 굴절률이 높고 하나 이상의 안정화층보다 두꺼울 수 있어, 두께가 같으면서 화학량론적 층보다 굴절률이 높은 아화학량론적 층과 화학량론적 층의 조합물을 얻을 수 있다.
- [0035] 다른 방법으로는, 아화학량론적 유전층의 산화물, 질화물 또는 산소질화물은 안정화층(들)보다 굴절률이 더 낮다. 하나 이상의 안정화층을 이러한 굴절률이 낮은 아화학량론적 유전층과 조합하면, 아화학량론적 유전층보다 굴절률이 높은 층을 얻을 수 있다.
- [0036] 아화학량론적 유전층이 두 개의 안정화층 사이에 샌드위치되면, 두 개의 안정화층은 조성과 두께가 각각 같거나 다를 수 있다.
- [0037] 본 발명의 광학 스택은 층을 차례로 증기 증착하여 다양한 층의 적층물을 형성하는 스퍼터링 등의 종래 박막 증착 기법을 이용하여 제조할 수 있다.
- [0038] 다양한 금속과 유전층으로 이루어진 광학 스택은 유리 등의 투명 기판의 방사율을 감소시킬 수 있다. 도 2는 유리 기판(21)상에 증착된 저-방사율("low-e") 광학 스택(20)을 나타낸다. 광학 스택(20)은 Ag, Cu 또는 Au 등

의 적외선 반사 금속을 포함할 수 있는 금속층(24, 27)을 포함한다. 유리 기판(21)과 금속층(24) 사이에는 아화학량론적 유전층(22) 및 이와 직접 접촉하는 화학량론적 유전층(23)이 있다. 금속층(24, 27) 사이에는 아화학량론적 유전층(25) 및 이와 직접 접촉하는 화학량론적 유전층(26)이 있다.

[0039] 도 3은 유리 기판(31) 상에 증착된 저-방사율("low-e") 광학 스택(30)을 나타낸다. 상기 광학 스택(30)은 Ag, Cu 또는 Au 등의 적외선 반사 금속을 포함할 수 있는 금속층(35, 39)을 포함한다. 유리 기판(31)과 금속층(35) 사이에는 화학량론적 유전층(32, 34) 사이에 직접 접촉하여 샌드위치된 아화학량론적 유전층(33)이 있다. 금속층(35, 39) 사이에는 화학량론적 유전층(36, 38) 사이에 직접 접촉하여 샌드위치된 아화학량론적 유전층(37)이 있다.

[0040] 도 2 및 3에서, "..." 표시는 하나 이상의 불특정 층이 존재함을 나타낸다.

[0041] 본 발명의 다른 실시양태에서는, 가열시 아화학량론적 층의 광학적 특성 변화가 잔여 스택의 광학적 특성 변화를 상쇄할 수 있도록 아화학량론적 유전층의 조성과 두께를 선택하는 광학 스택이 제공된다. 템퍼링 공정 중 가열시에, 스테퍼링된 아화학량론적 $NiCrO_x$ 은 가시 광선에 대한 흡수성이 더 높고, 굴절률이 증가된다. 한편, 방사율이 낮은 스택 대부분은 보다 투명하여 템퍼링 중에 빛을 낸다(lighten). 본 기술 분야에 공지된 기법에 의해 가시 광선에 대한 흡수성을 높이는 데 적합한 두께를 갖는 아화학량론적 재료를 선택하면 템퍼링 중 가열시에 1.00% 이하, 바람직하게는 0.50% 이하, 보다 바람직하게는 0.25% 이하의 투과율 절대 변화(% TY 변화)를 겪도록 광학 스택을 설계할 수 있게 된다(즉, 각각 $\pm 1.00\%$ 이하, $\pm 0.50\%$ 이하, 또는 $\pm 0.25\%$ 이하 투과율 변화). 두께가 2 내지 20 nm인, 바람직하게는 3 내지 12 nm인 아화학량론적 $NiCrO_x$ 는 가열시에 투과율 증가를 막는 데 이용할 수 있다.

[0042] $NiCrO_x$ 층이 너무 얇으면, 다른 스택층의 투과율 변화를 저지할 수 없을 것이다. $NiCrO_x$ 층이 너무 두꺼우면, 다른 스택층의 투과율 변화를 극복하고 템퍼링 시에 덜 투명해져서 어두워진다. $NiCrO_x$ 두께는 다른 층이 빛을 내는 성향을 정확하게 조절하고 템퍼링 투과율 변화가 없도록 설계될 수 있다. 아화학량론적 $NiCrO_x$ 층은 균질한 것이 바람직하다.

도면의 간단한 설명

[0043] 본 발명의 바람직한 실시 양태는 하기 도면을 참조하여 상세하게 기술될 것이다.

도 1은 질소 스퍼터링 가스에 알루미늄 10 질량%을 포함하는 실리콘 표적으로부터 스퍼터링한 실리콘 알루미늄 질화물에 대한 굴절률("n")과 흡광 계수("k")를 나타낸다.

도 2는 화학량론적 유전체 안정화층 및 이와 직접 접촉하는 아화학량론적 유전층을 포함하는 광학 스택을 나타낸다.

도 3은 두 개의 화학량론적 유전체 안정화층 사이에 직접 접촉하여 샌드위치된 아화학량론적 유전층을 포함하는 광학 스택을 나타낸다.

도 4는 730 °C, 공기에서 4분 동안 가열하기 전과 후의 39 nm 두께 $NiCrO_x$ 시료에 대한 굴절률(n)과 흡광 계수(k)를 나타낸다.

도 5는 단일 은의 템퍼링 시 $NiCrO_x$ 층 두께의 함수로서, $NiCrO_x$ 층을 포함하는 방사율이 낮은 광학 스택 투과율($\Delta\%$ TY)의 변화를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 하기 실시예는 본 발명을 이용한 유리 상에 방사율이 낮은 코팅의 예를 나타낸다. 실온 기판상에 증주파수(~30 kHz), 이중 전자관 스테퍼링하여 유전체 코팅을 형성하였다. Ar/ O_2/N_2 대기에서 SiAl 표적으로부터 $SiAlO_xN_y$ 을 스테퍼링하였다. Ar/ O_2 대기에서 Zn 표적으로부터 ZnO를 스테퍼링하였다. Si 및 10 질량% Al을 포함하는 표적으로부터 $(Si_{0.9}Al_{0.1})O_xN_y$ 를 스테퍼링하였다. Ar 대기에서 Ag 표적으로부터 Ag을 DC 스테퍼링하였다. Ar/ O_2 대기에서 NiCr 표적으로부터 $NiCrO_x$ 을 스테퍼링하였다.

[0045] 스퍼터링 표적의 조성과 스커퍼링 대기를 조절하여 산화물, 질화물 또는 산소질화물의 화학량을 조절하였다. 실리콘을 포함하는 화학량론적 질화물과 실리콘을 포함하는 화학량론적 산소질화물의 화학량을 확인하는데 광투과성(transparency)을 이용하였다.

[0046] 실시예 1

[0047] 아화학량론적 $SiAlO_xN_y$ 층을 안정화된 화학량론적 $SiAlO_xN_y$ 층과 접촉한 경우와, 동일한 아화학량론적 $SiAlO_xN_y$ 층을 안정화된 화학량론적 $SiAlO_xN_y$ 층과 접촉하지 않은 경우에 대해, 아화학량론적 $SiAlO_xN_y$ 층의 템퍼링 시 광학적 특성 변화를 비교하였다.

[0048] 상기 비교에서, Ag 단일층을 포함하는 방사율이 낮은 스택은 소다석회 유리 기관상에 증착하였다(5 cm x 5 cm x 0.3 cm). 표 1과 2는 증착된 다양한 층을 번호순으로 나타낸다. 표 1은 아화학량론적 $SiAlO_xN_y$ 층이 안정화된 화학량론적 $SiAlO_xN_y$ 층과 직접 접촉하지 않는 광학 스택을 형성하는 데 이용되는 증착 조건을 나타낸다.

[0049] 표 2는 아화학량론적 $SiAlO_xN_y$ 층이 안정화된 화학량론적 $SiAlO_xN_y$ 층과 직접 접촉하지 않는 다른 광학 스택을 형성하는 데 이용되는 증착 조건을 나타낸다. 이중 전자관 스퍼터링에 의해 $SiAlO_xN_y$ 를 증착하는 데 이용되는 두 개의 스퍼터링 표적 각각의 크기는 표적의 유효 표면적 0.11 m²에 대하여 1 m x 110 mm이다. 약 16.3 W/cm² 전력 밀도에 대한 17.8 - 18.0 kW 전력에서 $SiAlO_xN_y$ 를 스퍼터링하였다. 83 sccm의 N₂ 기류로 스퍼터링하여 아화학량론적 $SiAlO_xN_y$ 를 획득하였다. 98 sccm의 N₂ 기류로 스퍼터링하여 화학량론적 $SiAlO_xN_y$ 를 획득하였다.

표 1

번호	층	기류(Gas Flow)			교류 전력(kW)
		Ar (sccm)	O ₂ (sccm)	N ₂ (sccm)	
1	SiAlO _x N _y (*)	100	10	83	17.8
2	ZnO	50	165	0	14.4
3	Ag	33	3	-	-
4	NiCrO _x	50	37	-	-
5	SiAlO _x N _y	100	10	98	17.9

[0051] * 아화학량론적 SiAlO_xN_y

표 2

번호	층	기류			교류 전력(kW)
		Ar (sccm)	O ₂ (sccm)	N ₂ (sccm)	
1	SiAlO _x N _y (**)	100	10	98	17.9
2	SiAlO _x N _y (*)	100	10	83	18
3	ZnO	50	165	0	14.4
4	Ag	33	3	-	-
5	NiCrO _x	50	37	-	-
6	SiAlO _x N _y	100	10	98	17.9

[0053] * 아화학량론적 SiAlO_xN_y

[0054] ** 안정화된 화학량론적 SiAlO_xN_y

[0055] 도막한 기판은 머플로(muffle furnace)에서 730 ℃, 4분 동안 템퍼링하였다.

[0056] 표 3은 상기 템퍼링에 의한 색상 변화량(ΔE)를 나타낸다. ΔE(Lab)는 L, a* 및 b* 값들을 포함하는 색상 변화량이다. ΔE(ab)는 색상(a* 및 b*)은 포함하지만 강도(L)은 포함하지 않는 색상 변화량이다.

표 3

	표 1 스택 (안정화층 없음)		표 2 스택 (안정화층 있음)	
	ΔE(Lab)	ΔE(ab)	ΔE(Lab)	ΔE(ab)
T	2.0	1.5	2.3	1.5
Rg	3.6	3.6	3.1	3.0
Rf	4.4	4.4	3.7	3.7

[0058] T = 투과율

[0059] Rg = 유리(코팅하지 않음) 측 반사색

[0060] Rf = 박막 코팅 측 반사색

[0061] 표 3은 안정화된 화학량론적 SiAlO_xN_y 층에 의해 투과색 변화가 감소하였음을 나타낸다. 한편, 표 3은 아화학량론적 SiAlO_xN_y층에 직접 접촉하는 화학량론적으로 안정화된 SiAlO_xN_y층을 첨가하여 반사색 변화가 감소하였음을 나타낸다. 특히, 유리 측 반사색 변화(즉, Rg ΔE) 감소는 0.5 내지 0.6 색 단위이었다. 표 3은 아화학량론적 SiAlO_xN_y층을 포함하는 광학 스택의 특성은 아화학량론적 SiAlO_xN_y층을 화학량론적으로 안정화된 SiAlO_xN_y층과 직접 피복하여 안정화됨을 나타낸다.

[0062] 실시예 2

[0063] 방사율이 낮은 두 개의 단일 은으로 이루어진 광학 스택을 제조하였다. 제 1 스택은 하나의 아화학량론적 (Si_{0.9}Al_{0.1})O_xN_y 바닥 유전체를 포함한다. 제 2 스택은 상기 (Si_{0.9}Al_{0.1})O_xN_y 바닥 유전체와 유리 기판 사이에 열적으로 안정화된 화학량론적 (Si_{0.9}Al_{0.1})O_xN_y층을 포함한다. 각 스택의 최상부는 동일한 (Si_{0.9}Al_{0.1})O_xN_y층이 있었다. 전체 스택 설계는 하기와 같이 나타낸다:

[0064] 제 1 스택:

[0065] 유리/아화학량론적(Si_{0.9}Al_{0.1})O_xN_y/ZnO/Ag/NiCrO_x/(Si_{0.9}Al_{0.1})O_xN_y

[0066] 제 2 스택:

[0067] 유리/화학량론적(Si_{0.9}Al_{0.1})O_xN_y/아화학량론적(Si_{0.9}Al_{0.1})O_xN_y/ ZnO/Ag/NiCrO_x/(Si_{0.9}Al_{0.1})O_xN_y

[0068] 두 개의 시료를 템퍼링하고, 템퍼링에 의한 색 변화를 조사하였다. ΔE a* b* 로 표시하는 색상 변화는 다음 식으로 계산하였다:

[0069]
$$\Delta E_{a^* b^*} = [(a_{BB}^* - a_{AB}^*)^2 + (b_{BB}^* - b_{AB}^*)^2]^{0.5}$$

[0070] 여기서, BB는 템퍼링 전 색을 나타내고 AB는 템퍼링 후 색을 나타낸다.

[0071] 하기 표 4는 투과에 대한 템퍼링 색 변화($T\Delta E_{a*b^*}$), 유리 측 반사($Rg\Delta E_{a*b^*}$) 및 박막(즉, 스택) 측 반사($Rf\Delta E_{a*b^*}$)를 나타낸다.

표 4

	제 1 스택	제 2 스택
	화학량론적 $(Si_{0.9}Al_{0.1})O_xN_y$ 안정화층 없음	화학량론적 $(Si_{0.9}Al_{0.1})O_xN_y$ 안정화층 있음
$T\Delta E_{a*b^*}$	1.5	1.5
$Rg\Delta E_{a*b^*}$	3.6	3.0
$Rf\Delta E_{a*b^*}$	4.4	3.7

[0073] 표 4는 $(Si_{0.9}Al_{0.1})O_xN_y$ 의 보호 안정화층을 제 2 스택에 첨가할 경우, 유리 측 반사 및 박막(광학 스택) 측 반사에서 모두 템퍼링 색 변이가 감소되는 것을 나타낸다.

[0074] 본 발명의 실시양태에서, 안정화층에서는 4.0 이하, 바람직하게는 3.5 이하, 보다 바람직하게는 3.0 이하, 보다 바람직하게는 2.5 이하의 유리 측 반사에 대한 템퍼링 색 변이가 일어났다. 또한, 안정화층에서는 4.0 이하, 바람직하게는 3.5 이하, 보다 바람직하게는 3.0 이하, 보다 바람직하게는 2.5 이하의 박막(광학 스택) 측 반사에 대한 템퍼링 색 변이가 일어났다.

[0075] 실시예 3

[0076] 다음과 같이 광학 스택을 제조하였다:

[0077] 6 mm 유리 기판/20 nm 화학량론적 $SiAlO_xN_y$ /8 nm ZnO/12 nm Ag/2nm NiCrO_x/5 nm 화학량론적 $SiAlO_xN_y$ /55 nm 아화학량론적 $SiAlO_xN_y$ /5 nm 화학량론적 $SiAlO_xN_y$ /8 nm ZnO/15 nm Ag/2 nm NiCrO_x/36 nm 화학량론적 $SiAlO_xN_y$

[0078] Si 및 10 질량% Al을 포함하는 표적으로부터 $SiAlO_xN_y$ 를 스테퍼링하였다.

[0079] 상기 광학 스택에서, 중간 유전체(즉, 화학량론적 $SiAlO_xN_y$ /아화학량론적 $SiAlO_xN_y$ /화학량론적 $SiAlO_xN_y$)는 $SiAlO_xN_y$ 의 지수(index)가 가장 높은 형태이므로, 증착 공정에서 층의 물리적 두께가 더 얇고, 스테퍼링 속도가 더 높은 효과를 얻을 수 있다.

[0080] 표 5에 나타난 조건으로 중간 유전체 조합물을 증착하였다.

표 5

	기류			교류 전압 (kW)
	Ar (sccm)	O ₂ (sccm)	N ₂ (sccm)	
화학량론적 $SiAlO_xN_y$	100	10	90	14.2
아화학량론적 $SiAlO_xN_y$	100	10	83.5	14.2

[0082] 광학 스택의 색은 중간층의 지수와 광학적 두께에 매우 민감하다. 일반적으로, 730 °C 온도, 4분 동안 유리 템퍼링은 상기 인덱스와 광학적 두께를 변화시켰다. 그러나, 아화학량론적 층의 양면 상에 화학량론적 안정화 층을 피복하여 이러한 변화를 줄일 수 있다.

[0083] 실시예 4

[0084] 산화주석아연(SnZnO_x)은 템퍼링할 수 있고 방사율이 낮은 설계에 이용되는 통상적인 유전체 재료이다. 박막 설계에서 특정 광학적 효과를 얻기 위해, SnZnO_x는 아화학량론적 상태에서 증착할 수 있다.

[0085] 광학적 흡수성의 화학량론적 SnZnO_xN_x은 화학량론적 SiAlO_xN_y층을 이용하여 열적으로 안정화될 수 있는지를 결정하기 위해 조사하였다. 박막 구조는 하기 표 6에 나타난 바와 같이 석영 기판상에 형성할 수 있었다.

표 6

시료	층 1 5 nm 두께	층 2 25 nm 두께	층 3, 5 nm 두께
1	SiAlO _x N _y **	SnZnO _x N _y *	SiAlO _x N _y **
2	SiAlO _x N _y **	SnZnO _x N _y *	
3		SnZnO _x N _y *	SiAlO _x N _y **
4		SnZnO _x N _y *	

[0087] * 아화학량론적

[0088] ** 안정화된 화학량론적

[0089] 상기 층은 1 미터의 장형 트윈-매그(Twin-Mag) 표적으로부터 스퍼터링하였다. 화학량론적 SnZnO_xN_x에 질소를 첨가하여 스퍼터링 공정이 안정화되고 아킹(arcing)이 감소하였다. 표 7은 SnAlO_xN_x과 SnZnO_xN_x에 대한 수행(run) 조건을 나타낸다.

표 7

층	Ar 기류 (sccm)	O ₂ 기류 (sccm)	N ₂ 기류 (sccm)	선속도 (m/min)	두께 (nm)	교류 전력 (kW)	전류 (amps)	전압 (volts)	압력 (mbar)
SiAlO _x N _y	100	10	115	7.562	5	17.1	27.2	831	6.1E-3
SnZnO _x N _y	80	176	60	3.267	25	11.9	14.6	471	5.7E-3

[0091] 4개의 시료를 증착한 후에, 베이킹 전후에 가시 광선 영역에 대한 광 흡수 도(%)를 측정하였다. 670 °C에서 5 분 동안 베이킹하였다. 하기 표 8은 베이킹 전후에 400 nm 파장에서의 시료 광 흡수도 변화(%)를 나타낸다.

표 8

[0092]

층 구조	400 nm 파장에서 흡수도 변화(%)
SnZnO _x N _y *	-5.4
SiAlO _x N _y ** / SnZnO _x N _y *	-2.01
SnZnO _x N _y * / SiAlO _x N _y **	-4.18
SiAlO _x N _y ** / SnZnO _x N _y * / SiAlO _x N _y **	-2.84

[0093]

* 아화학량론적

[0094]

** 안정화된 화학량론적

[0095]

표 8은 가열에 의한 흡수도 감소는 화학량론적 SnAlO_xN_y 층을 포함하는 시료에서 적음을 나타낸다.

[0096]

화학량론적 SnZnO_x층이 광 흡수성의, 아화학량론적 SiZnO_xN_y를 안정화할 수 있는 지를 결정하기 위해 유사하게 조사하였다. 이들 스택에서, 가열에 따른 흡수 도 감소는 SnZnO_x층을 포함하는 경우와 그렇지 않은 경우가 동일하였다.

[0097]

실시예 5

[0098]

두 개의 NiCrO_x층과 두 개의 은을 포함하는 방출도가 낮은 스택은 다음과 같이 제조하였다:

[0099]

유리/SiAlO_xN_y/ZnO/Ag/NiCrO_x/SiAlO_xN_y/ZnO/Ag/NiCrO_x/SiAlO_xN_y

[0100]

상기 스택의 제 1 형태에서, NiCrO_x층 두께는 약 2 nm이다. 상기 스택의 제 2 형태에서, NiCrO_x 층 두께는 약 4 nm이다. 상기 스택의 베이킹 전후에 수분 동안 730 °C에서 광 투과율(TY)를 측정하였다. 표 9는 상기 결과를 나타낸다.

표 9

[0101]

교류 전력 (kW)	Ar 기류 (sccm)	O ₂ 기류 (sccm)	전송 속도 (m/min)	NiCrO _x 측정 두께 (nm)	템퍼링 전 TY (%)	템퍼링 후 TY (%)	ΔTY
3.67	50	37	8	2	75.13	80.50	5.37
3.67	50	37	4	4	75.25	77.27	2.02

[0102]

표 9는 가열시, 두께가 더 얇은 NiCrO_x를 포함하는 광학 스택이 투과율 변화(ΔTY)가 적음을 나타낸다. NiCrO_x 두께가 증가함에 따라 ΔTY가 감소하는 것은 가열시, NiCrO_x가 투과율은 감소시키고 광 흡수성은 더 높은 것을 나타낸다.

[0103]

실시예 6

[0104]

석영 기판상에 증착된 39 nm 두께의 NiCrO_x막의 굴절률 n과 흡광 계수 k는 파장에 대한 함수로서, 베이킹하기 전에, Woollam M2000U 타원계(Ellipsometer)를 이용하여 측정하였다. 공기중에서 4분동안 730°C로 베이킹한

후, 광학 상수를 다시 측정하였다. 도 4에 나타낸 바와 같이, 가열에 의해 NiCrO_x 막의 n과 k값은 증가하였다.

[0105] 실시예 7

[0106] Ag 층에 증착되는 NiCrO_x 장벽층의 두께만을 다르게 하여 4개의 단일 은으로 이루어진 방사율이 낮은 광학 스택을 제조하였다. 상기 광학 스택은 다음의 일반적인 구조를 갖는다:

[0107] 유리/3.5 nm 화학량론적 SiAlO_xN_y/17 nm 아화학량론적 SiAlO_xN_y/6 nm ZnO/13.4 nm Ag/NiCrO_x/38 nm 화학량론적 SiAlO_xN_y

[0108] 상기 NiCrO_x는 1 미터 길이의 80 질량% Ni - 20 질량wt% Cr 표적으로부터 스퍼터링하였다. Si 및 10 질량% Al을 포함하는 표적으로부터 SiAlO_xN_y를 스퍼터링하였다. 하기 표 10은 스퍼터링 결과를 나타낸다.

표 10

[0109]

NiCrO _x 스퍼터링 조건					
Ar 기류 (sccm)	O ₂ 기류 (sccm)	교류 전력 (kW)	전류 (amps)	표적 전압	스퍼터링 압력 (mbar)
50	37	2.23	3.6	624	1.18E-3

[0110] 기준 또는 대조 스택에서, NiCrO_x층은 약 2 nm이었다. 다른 스택에서 NiCrO_x층 두께는 증가하였다.

[0111] 상기 스택은 670 °C에서 6분 20초 동안 공중 가열하여 템퍼링하였다.

[0112] 가열 전후에 광 투과율(% TY)를 측정하였다. 하기 표 11과 도 5는 상기 결과를 나타낸다.

표 11

[0113]

NiCrO _x 두께 (nm)	템퍼링 전 %TY	템퍼링 후 %TY	ΔTY (변화 %TY)
2.2	82.1	85.6	3.5
2.2	82.3	85.6	3.4
4.3	81.8	83.1	1.3
8.7	79.7	80.1	0.5
17.4	73.5	71.8	-1.7

[0114] 표 11과 도 5는 템퍼링시 광 투과율 변화(% TY)는 NiCrO_x 두께가 증가함에 따라 감소하고 NiCrO_x 두께 약 10.5 nm 이후부터 음의 값을 갖음을 나타낸다. 상기 결과는 광학 스택에서 NiCrO_x 두께가 약 10.5 nm이면, 템퍼링시 투과율 변화가 없는 광학 스택을 얻을 수 있을 것이 예측된다. 상기 결과는 템퍼링시 투과율 변화가 없는 것은 NiCrO_x를 적절하게 선택하여 두 개 이상의 은층을 포함하는 광학 스택을 얻을 수 있음을 나타낸다.

[0115] 템퍼링 전후에 광학 스택은 수분 조건 하에 브러싱을 포함하는 표준화 단계를 이용하여 습구 브러시 내구성을 시험하였다. 각 시료에서의 브러싱 손상은 표준자로 시각 정량할 수 있다. 하기 표 12는 상기 결과를 나타내고, 여기서 "% 손상"은 브러싱에 의해 손상된 표면적을 말한다.

표 12

NiCrO _x 두께 (nm)	템퍼링 전 습식 브러싱에 의한 손상(%)	템퍼링 후 습식 브러싱에 의한 손상(%)
2.2	0	40
2.2	0	40
4.3	0	10
8.7	0	2
17.4	0	0

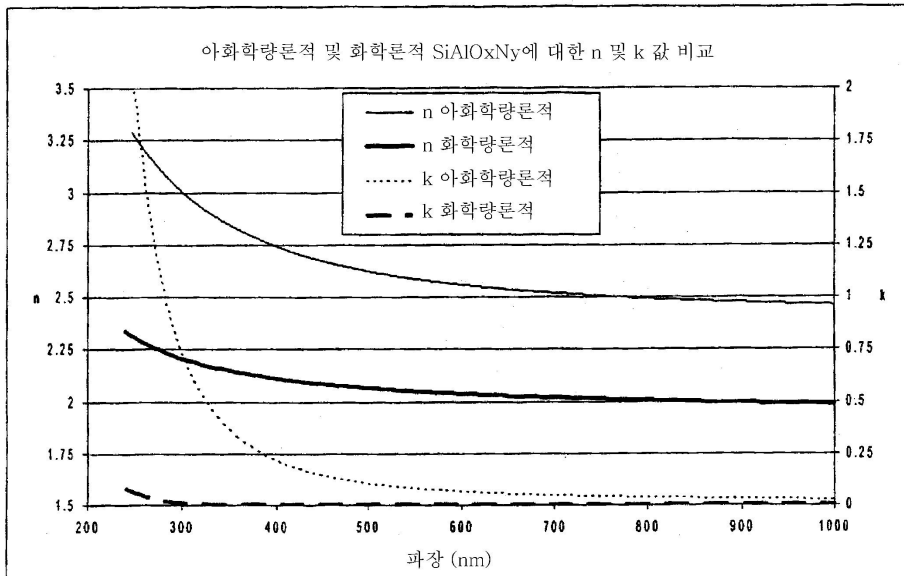
[0117] 표 12는 템퍼링 전에 광학 스택이 습식 브러싱에 의해 손상되지 않음을 나타낸다. 한편, 템퍼링 후 두께가 가장 얇은 NiCrO_x 층으로 이루어진 스택은 표면 손상이 가장 크게 나타났지만, 습식 브러시 손상량은 NiCrO_x 두께가 증가함에 따라 감소하였다.

[0118] 본 명세서에서 값의 범위(a range of values)의 기재 내용은 그 범위 내에 있는 모든 수의 값을 기재한 것과 같다. 또한, 여기서 상위 개념(genus)의 기재 내용은 그 상위 개념에 포함된 모든 하위 개념을 기재한 것과 같다(예를 들면, 상위 개념 "전이 금속"의 기재 내용은 Nb 및 Ta 등의 모든 전이 금속 화학종을 기재한 것과 같다).

[0119] 본 발명은 특정 실시 양태와 관련하여 기술되었지만, 본 발명은 설명된 특정 세부 사항에 한정되지 않고, 하기 청구 범위에 의해 한정되는 모든 발명의 범위내에서 본 기술 분야의 당업자에게 제시할 수 있는 다양한 변형과 변경을 포함한다.

도면

도면1



도면2

20

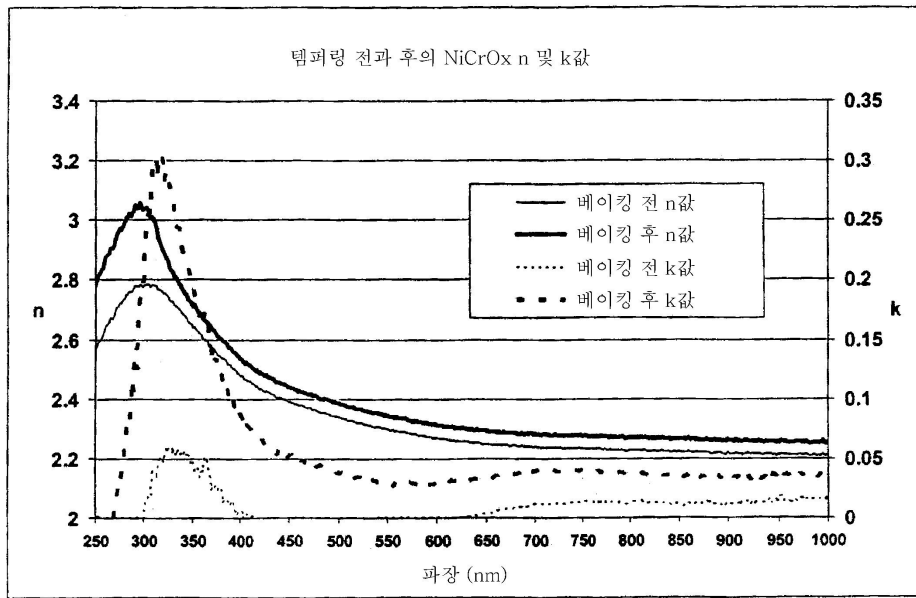
...
금속 27
...
화학량론적 절연체 26
아화학량론적 절연체 25
...
금속 24
...
화학량론적 절연체 23
아화학량론적 절연체 22
...
유리 기판 21

도면3

30

...
금속 39
...
화학량론적 절연체 38
아화학량론적 절연체 37
화학량론적 절연체 36
...
금속 35
...
화학량론적 절연체 34
아화학량론적 절연체 33
화학량론적 절연체 32
...
유리 기판 31

도면4



도면5

