



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0098178
(43) 공개일자 2014년08월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 17/42 (2006.01) C03C 17/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7017209
(22) 출원일자(국제) 2012년11월30일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년06월23일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/067370
(87) 국제공개번호 WO 2013/082477
국제공개일자 2013년06월06일
(30) 우선권주장
61/565,024 2011년11월30일 미국(US)

(71) 출원인
코닝 인코포레이티드
미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트
플라자
(72) 발명자
리, 크리스토퍼 모튼
미국, 뉴욕 14830, 코닝, 사우스 로드 10610
루, 시아오-펑
중국, 구양동, 지양멘 시티, 지양하이 디스트릭트,
컨트리 가든 1701 어브 13 빌딩
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
청운특허법인

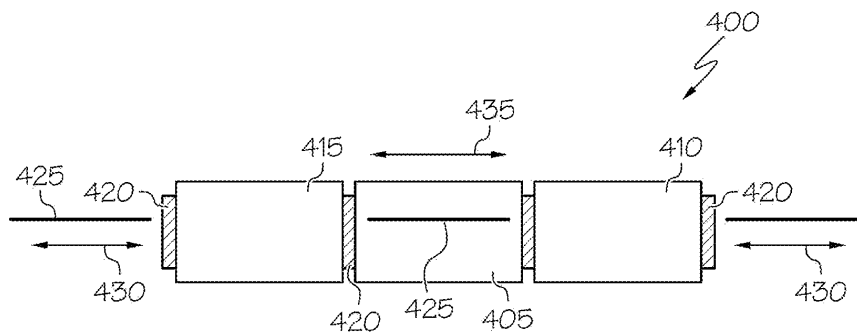
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 광학 코팅 및 ETC 코팅을 가진 유리 물품 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 광학 코팅 둘 다, 예를 들면, AR 코팅 및 ETC 코팅이 광학 코팅 및 ETC 코팅의 적용 동안(순차적인 단계에서, 광학 코팅이 첫 번째, ETC 코팅이 두 번째임) 언제든지 대기에 물품이 노출됨 없이 동일한 절차를 실질적으로 사용하여 유리 기판 물품에 적용될 수 있는 공정에 관한 것이다. 상기 기판 상에 증착된 광학 코팅과 ETC 코팅 간의 강한 화학적 결합을 생성하기 위해 상기 물품을 후-처리하고 ETC 분자들 간에서 가교결합하는 단계 이후에, 상기 물품은 1cm² 표면적 상에 #0 스틸을 및 1kg 하중을 사용하여 5,500 연마 사이클 이후에 적어도 70°의 평균 수접촉각을 가진다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

오우양, 미카엘 수

미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 오버부룩 로드 26

즈항, 준홍

중국, 푸지안 350000, 푸즈호우, 데 구이 로드 33, 아파트먼트 1-2402, 바이 진 한 콩

특허청구의 범위

청구항 1

유리 물품 상의 광학 코팅 및 상기 광학 코팅의 상부 상의 ETC(easy-to-clean) 코팅을 가진, 상기 유리 물품을 제조하는 방법에 있어서,

광학 코팅 및 ETC 코팅의 증착을 위해, 적어도 하나의 챔버를 가진 코팅 장치를 제공하는 단계;

상기 광학 코팅용 원재료 및 상기 ETC 코팅용 원재료를 상기 챔버 내에 제공하는 단계로서, 상기 광학 코팅을 만드는데 복수의 원재료가 필요할 시에 상기 복수의 원재료 각각은 별개의 원재료 컨테이너에서 제공되는, 제공 단계;

코팅될 기판을 제공하는 단계로서, 상기 기판은 길이, 폭 및 두께, 그리고 상기 길이 및 폭에 의해 정의된 유리 표면들 간의 적어도 하나의 에지를 가지는, 제공 단계;

상기 챔버를 10^{-4} Torr 이하의 압력으로 진공처리하는 단계(evacuating);

광학 코팅을 형성하기 위해 상기 기판 상에 광학 코팅 재료를 증착하는 단계;

상기 광학 코팅의 증착을 중지하는 단계;

상기 광학 코팅의 증착에 이어, 상기 광학 코팅의 상부 상에 상기 ETC 코팅을 증착하는 단계;

상기 ETC 코팅의 증착을 중지하는 단계;

상기 챔버로부터 상기 기판을 제거하여, 광학 코팅 및 ETC 코팅을 갖는 유리 물품을 제공하는 단계; 및

상기 기판 상에 증착된 광학 코팅과 ETC 코팅 간의 강한 화학적 결합을 생성하기 위해 $40\% < RH < 100\%$ 의 범위인 상대 습도 RH를 가진 대기 또는 다습 환경에서 5-60 분의 범위의 시간 동안 $60-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 범위의 온도로 상기 물품을 후-처리하며(post-treating), 그리고 ETC 분자들 간에서 가교결합하는 단계;를 포함하며,

상기 광학 코팅은 교호 층들로 구성된 다층 코팅이고, 이때 상기 교호 층들은 1.7-3.0 범위의 굴절률을 가진 고 굴절률 재료 H; 및 저 굴절률 재료 L 및 중 굴절률 재료로 구성된 군으로부터 하나;를 가지고, 여기서 (i) 상기 저 굴절률 재료 L는 1.3-1.6 산화물의 범위의 굴절률을 가지고, (ii) 상기 중 굴절률 재료는 1.6-1.7의 범위의 굴절률을 가지고, 순서는 H(L 또는 M) 또는 (L 또는 M)H로 규정되고, H(L 또는 M) 또는 (L 또는 M)H 쌍의 각 층은 코팅 피어리드(coating period)로 간주되며, 그리고

H 층 및 L(또는 M)층의 두께는 각 개별적인 피어리드에서 서로 독립적이며, 5nm 내지 200nm의 범위에 속한 유리 물품 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 피어리드의 수는 다층 광학 코팅에서 2-20 개 범위에 속하고, 상기 다층 광학 코팅은 100nm 내지 2000nm의 범위의 두께를 가지는 유리 물품 제조 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 고 굴절률 재료는 ZrO_2 , HfO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , TiO_2 , Y_2O_3 , Si_3N_4 , SrTiO_3 , WO_3 로 구성된 군으로부터 선택되는 유리 물품 제조 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 저 굴절률 재료는 실리카, 용융 실리카(fused silica) 및 플루오르로 도핑된 용융 실리카(fluorine doped fused silica), MgF_2 , CaF_2 , YF 및 YbF_3 으로 구성된 군으로부터 선택되며, 그리고 상기 중 굴절률 재료는 Al_2O_3 인 유리 물품 제조 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 ETC 코팅 재료는:

화학식 $(R_F)_ySiX_{4-y}$ 을 가진 퍼플루오르알킬 실란; 및

화학식 $[CF_3-CF_2CF_2O]_aSiX_{4-y}$ 을 가진 퍼플루오르폴리에터 실란;으로 구성된 군으로부터 선택되며,

여기서, 상기 화학식 $(R_F)_ySiX_{4-y}$ 에서, R_F 는 탄소 사슬 길이를 가진 선형 퍼플루오르알킬이고, X 는 Cl, 아세톡시, $-OCH_3$, 또는 $-OCH_2CH_3$ 이고, 그리고 $y = 1$ 또는 2이고, 이때 상기 탄소 사슬 길이의 최대 길이는 실리콘 원자로부터 사슬의 말단까지 6-130 개의 탄소 원자 범위에 속하고,

상기 화학식 $[CF_3-CF_2CF_2O]_aSiX_{4-y}$ 에서, a 는 5-10의 범위에 속하고, $y = 1$ 또는 2이며, 그리고 X 는 Cl, 아세톡시, $-OCH_3$ 또는 $-OCH_2CH_3$ 이고, 총 퍼플루오르폴리에터 사슬 길이의 최대 길이는 실리콘 원자로부터 사슬의 말단까지 6-130 개의 탄소 원자 범위에 속하는 유리 물품 제조 방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 광학 코팅에 화학적으로 결합된 ETC 코팅의 두께는 1nm 내지 20nm의 범위에 속하는 유리 물품 제조 방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 광학 코팅은 제 1 챔버에서 증착되고, 상기 ETC 코팅은 제 2 챔버에 증착되고, 상기 2 개의 챔버들은 상기 기판을 상기 제 1 챔버로부터 상기 제 2 챔버로 이송하되, 상기 기판을 대기에 노출함 없이 이송하기 위해, 진공용 씰/차폐-락(vacuum seal/isolation-lock)에 의해 연결되는 유리 물품 제조 방법.

청구항 8

청구항 6에 있어서,

상기 제 1 챔버는 서브-챔버들의 2-10의 범위인 짝수로 분할되고, 상기 다층 광학 코팅의 피어리드는 홀수/짝수 쌍의 서브-챔버들에 적용되고,

상기 홀수의 서브-챔버들은 고 굴절률 재료 또는 저 굴절률 재료를 증착시키기 위해 사용되고, 상기 짝수의 챔버들은 다른 고 굴절률 재료 또는 저 굴절률 재료를 증착시키기 위해 사용되며, 그리고

상기 광학 코팅의 마지막 피어리드의 마지막 층이 고 굴절률 층인 경우, SiO_2 의 캐핑 층만이 상기 고 굴절률 층상에 적용되는 유리 물품 제조 방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 기판은 보로실리케이트 유리, 알루미늄 실리케이트 유리, 소다-라임 유리, 화학적으로 강화된 보로실리케이트 유리, 화학적으로 강화된 알루미늄실리케이트 유리 및 화학적으로 강화된 소다-라임 유리로 구성된 군으로부터 선택되고, 상기 유리는 0.2mm 내지 1.5mm의 범위의 두께를 가지는 유리 물품 제조 방법.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 유리는, 400 MPa보다 큰 압축 응력 및 14 μ m보다 큰 층 깊이를 가진 알루미늄실리케이트 유리인 유리 물품 제조 방법.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 기판 상에 증착된 광학 코팅과 ETC 코팅 간의 강한 화학적 결합을 생성하기 위해 상기 물품을 후-처리하고 ETC 분자들 간에서 가교결합하는 단계 이후에, 상기 물품은 1cm² 표면적 상에 #0 스틸을 및 1kg 하중을 사용하여 5,500 연마 사이클 이후에 적어도 70°의 평균 수접촉각을 가지는 유리 물품 제조 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 출원은 35 U.S.C. § 120 하에, 2011년 11월 30일에 출원된 미국 가출원 제61/565024호의 우선권 주장 출원이며, 상기 미국 가출원의 내용은 전반적으로 참조로서 본원에서 병합된다.

[0002] 본 발명은 광학 코팅 및 상기 광학 코팅 상의 ETC(easy-to-clean) 코팅을 가진 유리 물품을 제조하는 개선 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 광학 코팅 및 ETC 코팅의 적용물이 순차적으로 동일한 장치를 사용하여 적용될 수 있는 공정에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 유리, 특히 화학적으로 강화된 유리는, 대부분은 아니지만 소비 전자 제품으로서 다수의 시청용 스크린을 위한 재료로 선택되어 왔으며, 그리고 유리는 특히 "터치" 스크린 제품에 바람직하되, "터치" 스크린 제품이 소형 물품, 예를 들면, 셀 폰, 음악 플레이어, 이-북 리더기 및 전자 노트패드 또는 대형 물품, 예를 들면 컴퓨터, 자동 텔러 장치(automatic teller machines), 공항용 자동 체크인 장치(airport self-check-in machines) 및 다른 전자 물품이 될 수 있든 간에, 바람직하다. 이러한 물품 다수는 유리 상의 반사 방지("AR") 코팅의 적용을 필요로 하여, 유리로부터 가시광의 반사를 줄일 수 있음으로써, 콘트라스트 및 신뢰성을 개선시키되, 특히 장치가 직접적인 태양광에 사용될 시에 그러하다. 그러나, AR 코팅의 결점 중 하나는 표면 오염 및 형편없는 스크래치 방지 신뢰성에 대한 민감도이다. AR 코팅의 지문 및 얼룩은 AR 코팅 표면 상에 매우 눈에 띈다. 그 결과, 터치 장치의 유리 표면이 손쉽게 관리되는 것이 매우 필요하다. 이로 인해, 다수의 장치들은 유리 표면에 적용되는 "ETC"(easy-to-clean) 코팅을 가진다.

[0004] 반사 방지 코팅 및 ETC 코팅 둘 다를 가진 유리 물품을 제조하는 현재 방법은 서로 다른 장비를 사용하여, 결과적으로 별개로 제조 진행을 하여, 코팅이 적용되는 것을 필요로 한다. 기본적인 절차는 유리 물품을 제공함에 있고; 반사 방지("AR") 코팅을 적용하되, 예를 들면, 화학 기상 증착("CVD") 또는 물리적인 기상 증착("PVD") 방법을 사용하여 적용한다.

[0005] 현재 최신 공정에서 코팅 장치로부터의 광학 코팅(예를 들면, AR 코팅) 물품은 AR 코팅 상부 상에 ETC 코팅을 적용하기 위해 또 다른 장치로 이동될 수 있다. 이러한 공정이 AR 및 ETC 코팅 둘 다를 가진 물품을 생산할 수

있지만, 이들 공정은 별개의 진행 방식을 필요로 하며, 그리고 필요 추가 처리로 인해 수율 손실이 높다. 나아가, 상기 공정은 또한 AR 코팅 및 ETC 코팅 절차 사이의 추가 처리로부터 발생되는 오염으로 인해 최종 제품의 신뢰성을 형편없게 만들 수 있다. 또한, 최신 공정에서, 광학 코팅을 추가한 ETC의 2-단계 코팅 공정은, 사용자가 통상적으로 손가락을 사용하여 장치 상의 적용물로 접근하고 상기 적용물을 사용한 후, 천류를 사용하여, 터치 표면에 얼룩을 만들어내는 손가락 오일 및 수분을 닦기 때문에 터치 적용물에 손쉽게 긁혀지는 코팅을 초래한다. AR 코팅 표면이 ETC 코팅 적용 전에 깨끗하게 관리될 수 있지만, 이는 추가적인 작업을 수반한다. 추가적인 모든 단계는 제품 비용을 증가시킨다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 결과적으로, 양 코팅이 동일한 기반 절차 및 장비를 가지고 사용되어 적용됨으로써, 제조 비용을 줄일 수 있는 방법을 발견하는 것이 절실히 필요하다.

과제의 해결 수단

[0007] 본원은 광학 코팅, 예를 들면 AR 코팅 및 ETC 코팅 둘 다 순차적인 단계(광학 코팅이 첫 번째, ETC 코팅이 두 번째)에서 유리 기반 물품에 적용될 수 있되, 광학 코팅 및 ETC 코팅의 적용 동안 언제라도 대기에 물품을 노출 시킴 없이 동일한 절차를 실질적으로 사용하여 적용될 수 있는 방법에 관한 것이다. 신뢰 가능한 ETC 코팅은 유리 표면에 윤활성을 제공하고, 투명 전도성 코팅(TCO) 및 광학 코팅을 제공한다. 유리 및 광학 코팅의 내마 모성은 최신의 2-단계 코팅 공정보다 10 배 우수할 수 있거나, 또는 현위치 일-단계 공정(ETC 코팅 없음)에 의한 AR 코팅보다 100-1000 배 우수할 수 있을 것이다. 부가적으로, ETC 코팅은 설계 단계 동안 광학 코팅의 부분으로 고려되고 광학적 성능이 변화되지 않도록 가공된다.

[0008] 광학 코팅은 반사 방지 코팅(ARC), 밴드-패스 필터(band-pass filter), 에지 중성 미러 및 빔 스플리터(edge neutral mirrors and beam splitters), 다층 고 반사율 코팅, 에지 필터 및 다른 광학 목적을 위한 코팅을 포함한다("Thin Film Optical Filter", 3rd edition, H. Angus Macleod. Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 2001 참조). 광학 코팅은 디스플레이, 카메라 렌즈, 전기 통신 구성요소, 의료 및 과학 기기를 위해 사용될 수 있고, 나아가 광색성 및 전기 변색성 적용물(photochromic and electrochromic application), 광전지 장치, 그리고 다른 소자 및 장치에서도 사용될 수 있다. ETC 코팅은 광학 코팅과 동일한 챔버에서 광학 코팅 상에 적용될 수 있거나, 또는 광학 코팅 챔버를 ETC 코팅 챔버(들)로부터 분리하는 진공 락 또는 차폐 밸브를 구비한 별개의 챔버에 적용될 수 있다.

[0009] 현위치 코팅 공정의 또 다른 실시예는 플라즈마 증강 화학 기상 증착(PECVD, plasma enhanced chemical vapor deposition) 방법이고, 여기서 ARC는 예를 들면 제한 없이 "SiO₂/TiO₂/SiO₂/TiO₂/기판" 물품을 형성하기 위해 기판 상에 증착되고, 이때 기판은 순차적으로 SiO₂용 TEOS(tetraethoxysilane) 전구체 및 TiO₂용 TIPT(titanium isopropoxide) 전구체 순서로 코팅되고, 이때 SiO₂는 마지막 층이 된다(Deposition of SiO₂ and TiO₂ thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition for antireflection coating, C. Martinet, V. Paillard, A. Gagnaire, J. Joseph, Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 216, 1 August 1997, Pages 77-82). ETC 코팅은, 예를 들면, ARC를 마무리 한 후 전구체로서 솔벤트로 Dow-Corning DC2634 및 Daikin DSX를 사용하여, ARC의 SiO₂ 캡 층(cap layer)의 상부 상에 적용된다.

[0010] TCO 코팅은 ITO(indium tin oxide), AZO(Al doped zinc oxide), IZO(Zn stabilized indium oxides), In₂O₃ 및 기술 분야에서 공지된 다른 이원성 및 삼원성 산화 화합물을 포함한다.

[0011] 광학 코팅은 고, 중 및 저 굴절률 재료들로 구성된다. 예시적인 고 굴절률 재료(n=1.7-3.0)는 다음과 같다: ZrO₂, HfO₂, Ta₂O₅, Nb₂O₅, TiO₂, Y₂O₃, Si₃N₄, SrTiO₃, WO₃. 예시적인 중 굴절률 재료(n=1.6-1.7)는 Al₂O₃이다. 예시적인 저 굴절률 재료(n=1.3-1.6)는 SiO₂, MgF₂, YF₃, YbF₃이다. 광학 코팅은 제한됨 없이, 예를 들면 반사 방지 속성의 선택 광학 기능을 제공하기 위해 적어도 하나의 코팅 피어리드(coating period)를 구성하여야 한다. 실시예에서, 광학 코팅은 복수의 피어리드로 구성되고, 각 피어리드는 하나의 고 굴절률 재료 및 하나의 저 또는 중 굴절률 재료로 구성된다. 동일한 재료가 각 피어리드에 사용되는 경우가 일반적이지만, 서로 다른 피어리드로 서로 다른 재료를 사용하는 것도 가능하다. 예를 들면, 2 개의 피어리드 AR 코팅에서, 제 1 피어리

드는 단지 SiO_2 일 수 있고, 제 2 피어리드는 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 일 수 있다. 이러한 성능은 ARC를 포함하여, 복잡한 광학 필터를 설계하기 위해 사용될 수 있다. 일부 경우에서, ARC가 단일 재료, 예를 들면, 마그네슘 플루오라이드(magnesium fluoride)를 사용하여 50nm 보다 큰 두께로 증착될 수 있다.

- [0012] PVD 코팅(ETC의 열증발로 스퍼터링되거나 IAD-EB 코팅된 ARC)의 주요 이점 중 하나는, 기판 온도가 100 °C 하에 있는 "냉각" 공정으로서, 화학적으로 템퍼링된(tempered) 유리의 강도를 저하시키지 않는다는 점이다. 용어 "IAD"는, 증착될 시에 이온원으로부터 이온을 코팅에 퍼붓는 것을 일컫는 "이온-보조 증착(ion-assisted deposition)"을 의미한다. 이온은, 코팅 전에 기판 표면을 깨끗하게 관리하기 위해 사용될 수도 있다.
- [0013] 일 양태에서, 본원은 유리 물품 상의 광학 코팅(optical coating) 및 상기 광학 코팅의 상부 상의 ETC(easy-to-clean) 코팅을 가진 유리 물품을 제조하는 방법에 관한 것이고, 상기 방법은:
- [0014] 광학 코팅 및 ETC 코팅의 증착을 위해, 적어도 하나의 챔버를 가진 코팅 장치를 제공하는 단계;
- [0015] 상기 광학 코팅용 원재료(source material)(들) 및 상기 ETC 코팅용 원재료를 상기 적어도 하나의 챔버 내에 제공하는 단계로서, 상기 광학 코팅을 만드는데 복수의 원재료가 필요할 시에 상기 복수의 원재료 각각은 별개의 원재료 컨테이너에서 제공되는, 제공 단계;
- [0016] 코팅될 기판을 제공하는 단계로서, 상기 기판은 길이, 폭 및 두께, 그리고 상기 길이 및 폭(또는 원형 또는 타원형 기판용 직경(들)(m))에 의해 정의된 유리 표면들 간의 적어도 하나의 에지를 가지는, 제공 단계;
- [0017] 상기 챔버를 10^{-4} Torr 이하의 압력으로 진공처리하는 단계(evacuating);
- [0018] 광학 코팅을 형성하기 위해 상기 기판 상에 적어도 하나의 광학 코팅 재료를 증착하는 단계;
- [0019] 상기 광학 코팅의 증착을 중지하는 단계;
- [0020] 상기 광학 코팅의 증착에 이어, 상기 광학 코팅의 상부 상에 상기 ETC 코팅을 증착하는 단계;
- [0021] 상기 ETC 코팅의 증착을 중지하고, 상기 광학 코팅 및 ETC 코팅을 가진 기판을 상기 챔버로부터 제거하여, 상기 광학 코팅 및 ETC 코팅을 갖는 유리 물품을 제공하는 단계; 및
- [0022] 상기 ETC 코팅과 기판 간의 강한 화학적 결합을 생성하기 위해 $40\% < \text{RH} < 100\%$ 의 범위인 상대 습도 RH를 가진 대기 또는 다습 환경에서 5-60 분의 범위의 시간 동안 60-200 °C의 범위의 온도로 상기 물품을 후-처리하며(post-treating), 그리고 ETC 분자들 간에서 가교결합하는 단계;를 포함한다. 상기 광학 코팅은 교호 층들로 구성된 다층 코팅이고, 이때 상기 교호 층들은 1.7-3.0 범위의 굴절률을 가진 고 굴절률 재료 H; 및 저 굴절률 재료 L 및 중 굴절률 재료로 구성된 군으로부터 하나;를 가지고, 여기서 (i) 저 굴절률 재료 L는 1.3-1.6 산화물의 범위의 굴절률을 가지고, (ii) 중 굴절률 재료는 1.6-1.7의 범위의 굴절률을 가지고, 순서는 H(L 또는 M) 또는 (L 또는 M)H로 규정되고, H(L 또는 M) 또는 (L 또는 M)H 쌍의 각 층은 코팅 피어리드로 간주되며, 그리고 H 층 및 L(또는 M)층의 두께는 각 개별적인 피어리드에서, 5nm 내지 200nm의 범위에 속한다. 또 다른 실시예에서, 광학 코팅은, 선택된 두께, 예를 들면 50nm보다 큰 두께로 증착된 단일 재료, 예를 들면 마그네슘 플루오라이드(magnesium fluoride)이다. 후-처리 단계 이후, 상기 물품은 AR 코팅을 가지고, ETC 코팅은 추가되고 결합되지 않은 ETC 재료를 제거하기 위해 닦여질 수 있다. 광학 코팅에 화학적으로 결합된 ETC 코팅의 두께는 1nm 내지 20nm의 범위에 속한다. 부가적으로, ETC 코팅과 AR 코팅 사이의 강한 화학적 결합을 생성하기 위한 후-처리 단계 이후에, 상기 물품은 1cm² 표면적 상에 #8 스틸울(steel wool) 및 1kg 하중(weight load)을 사용하여 5,500 연마 사이클(abrasion cycles) 이후에 적어도 70°의 평균 수접촉각(average water contact angle)을 가진다.
- [0023] 일 실시예에서, 광학 코팅은, 고 굴절률 재료 및 저(또는 중) 굴절률 재료의 교호 층들로 구성된 다층 코팅이고, 각각의 고/저(또는 중) 굴절률 쌍의 층은 코팅 피어리드로 간주된다. 피어리드의 수는 1-500 개 범위에 속한다. 실시예에서, 피어리드의 수는 2-200 개 범위에 속한다. 추가적인 실시예에서, 피어리드의 수는 2-100 개 범위에 속한다. 추가 실시예에서, 피어리드의 수는 2-20 개 범위에 속한다. 다층 코팅은 100nm 내지 2000nm의 범위의 두께를 가진다. 고 굴절률 재료는 ZrO_2 , HfO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , TiO_2 , Y_2O_3 , Si_3N_4 , SrTiO_3 , WO_3 로 구성된 군으로부터 선택된다. 저 굴절률 재료는 실리카, 용융 실리카(fused silica) 및 플루오르로 도핑된 용융 실리카(fluorine doped fused silica), MgF_2 , CaF_2 , YF 및 YbF_3 으로 구성된 군으로부터 선택되고, 중 굴절률 재료는 Al_2O_3 이다. ETC 재료는 화학식 $(\text{R}_f)_y\text{SiX}_{4-y}$ 을 가진 퍼플루오르알킬 실란(perfluoroalkyl silane)이고, 여

기서 R_f 는 선형 C_6-C_{30} 퍼플루오르알킬기(perfluoroalkyl group)이고, $X = Cl$ 또는 $-OCH_3$ 이고, $y = 2$ 또는 3이다. 퍼플루오르알킬기는 3nm 내지 50nm의 범위의 탄소 사슬 길이(carbon chain length)를 가진다. 공정의 실시예에서, 광학 코팅 및 ETC 코팅은 단일 챔버에 순차적으로 증착되고, ETC 코팅은 광학 코팅 상부에 증착된다. 또 다른 공정의 실시예에서, 광학 코팅은 제 1 챔버에 증착되고, ETC 코팅은 제 2 챔버에서 광학 코팅 상부 상에 증착되고, 상기 2 개의 챔버들은 상기 광학 코팅을 가진 기판을 상기 제 1 챔버로부터 상기 제 2 챔버로 이송하되, 상기 기판/코팅을 대기에 노출할 없이 이송하기 위해 진공용 씰/차폐-락(vacuum seal/isolation-lock)에 의해 연결된다. 추가적인 실시예에서, 제 1 챔버는 사용되는 광학 코팅 서브-챔버들의 짝수로 분할되고, 상기 서브-챔버들의 수는 2-10 개 범위에 속하고. 상기 홀수의 서브-챔버들은 고 굴절률 재료 또는 저 굴절률 재료를 증착시키기 위해 사용되고, 짝수의 서브-챔버들은 다른 고 굴절률 재료 또는 저 굴절률 재료를 증착시키기 위해 사용된다.

[0024] 코팅되는 기판은 보로실리케이트 유리(borosilicate glass), 알루미노 실리케이트 유리(alumino silicate glass), 소다-라임 유리(soda-lime glass), 화학적으로 강화된 보로실리케이트 유리, 화학적으로 강화된 알루미노 실리케이트 유리 및 화학적으로 강화된 소다-라임 유리로 구성된 군으로부터 선택될 수 있고, 유리는 0.2mm 내지 1.5mm의 범위의 두께, 및 선택된 길이 및 폭 또는 직경을 가진다. 일 실시예에서, 기판은 150 MPa보다 큰 압축 응력 및 14 μm 보다 큰 층 깊이를 가진, 화학적으로 강화된 알루미노 실리케이트 유리이다. 또 다른 실시예에서, 기판은 400 MPa보다 큰 압축 응력 및 25 μm 보다 큰 층 깊이를 가진, 화학적으로 강화된 알루미노 실리케이트 유리이다.

[0025] 본원은 또한 유리 기판 상의 광학 코팅 및 상기 광학 코팅의 상부 상의 ETC(easy-to-clean) 코팅을 가진 유리 물품에 관한 것이고, 이때 유리는 길이와, 폭과, 그리고 길이 및 폭(또는 직경)에 의해 정의된 유리 표면들 간의 적어도 하나의 에지를 가지며; 그리고 광학 코팅은, 1.7-3.0의 범위의 굴절률을 가진 고 굴절률 재료 H의 층과, 1.3-1.6의 범위의 굴절률을 가진 저 굴절률 재료 L 및 중 굴절률 재료 M으로 구성된 군으로부터 선택된 재료 층으로 구성된 복수의 피어리드 H(L 또는 M) 또는 (L 또는 M)H로 구성된다; 상기 광학 코팅 상부 상의 ETC 코팅은 화학식 $(R_f)_ySiX_{4-y}$ 을 가지고, 여기서 R_f 는 선형 C_6-C_{30} 퍼플루오르알킬기이고, $X = Cl$ 또는 $-OCH_3$ 이며, 그리고 $y = 2$ 또는 3이다. 실시예에서, ETC 코팅은 SiO_2 층 상부 상에 증착된다. 광학 코팅의 마지막 피어리드의 마지막 층이 SiO_2 가 아닐 시에, 20-200nm의 범위의 두께를 가진 SiO_2 캐핑 층(capping layer)은 마지막 코팅 피어리드 상부 상에 위치하며, 그리고 ETC 코팅은 SiO_2 캐핑 층 상부 상에 증착된다. 피어리드의 수는 2-1000 개 범위에 속하고, H 층 및 L 또는 M 층의 두께는 각 개별적인 피어리드에서 5nm 내지 200nm의 범위에 속한다. 기판 상의 광학 코팅은 100nm 내지 2000nm의 범위의 두께를 가진다. 퍼플루오르알킬 R_f 는 3nm 내지 50nm의 범위의 탄소 사슬 길이를 가지며; 그리고 결합된 ETC 코팅의 두께는 4nm 내지 25nm의 범위에 속한다.

[0026] 광학 코팅 밀도는 또한 코팅의 신뢰성 및 코팅의 내마모성(abrasion resistance)에 있어 중요하다. 결과적으로, 실시예에서, 광학 코팅은 이온 또는 플라스마원의 사용에 의한 코팅 공정 동안 밀집화된다. 이온 또는 플라스마는 증착하는 동안, 그리고/또는 코팅 층이 층을 밀집화시키기 위해 적용된 후에 코팅에 영향을 준다. 밀집화된 층은 연마 신뢰성 또는 내마모성을 적어도 2 배 가질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1a-c는 유리 또는 산화물 AR 코팅과의 퍼플루오르알킬 실란 이식 반응의 개략적인 도면이다.

도 2는 IAD-EB 박스의 내부를 도시한 도면으로서, 이때 상기 박스는 반사 방지 코팅의 증착용 이-빔 증발원(e-beam evaporation source)(20), 및 ETC 코팅의 증착용 열 증발원(thermal evaporation source)(14) 둘 다를 포함한다.

도 3은 ETC 코팅 아래에 위치한 AR 광학 코팅 층을 나타낸 도면으로, 상기 AR 광학 코팅 층이 유리 표면 화학 성질 및 오염물을 차폐시키고, 나아가 AR 광학 코팅에 화학적으로 결합하기 위해 퍼플루오르알킬 실란에게 저 활성 에너지 부위를 제공하기 위한 배리어를 제공하고, 이때 최대 코팅 밀도 및 코팅된 표면 상의 가교결합은 최적의 연마 신뢰성을 제공한다.

도 4는 인라인 PVD 코팅 시스템을 개략적으로 도시한 도면이고, 이때 상기 인라인 PVD 코팅 시스템은 AR 및 ETC 코팅 둘 다의 증착을 위한 단일 공정 챔버(26), 기판 캐리어(22), 비-코팅된 물품의 로딩(loading) 또는 언로딩(unloading)을 위한 PVD 공정 챔버(26)의 양 측면 상의 로드-락 챔버들(25, 27), 진공용 씰들 또는 차폐 밸브

(29), 시스템의 설정 방법에 따라 양 방향으로 이동될 수 있는 이동 방향(33), 및 코팅되거나 코팅되어지는 물품의 20에서의 로딩/언로딩을 가진다.

도 5는 인라인 코팅 시스템의 다이어그램을 도시한 도면이고, 이때 상기 인라인 코팅 시스템은 진공용 씰들(34)을 구비한, 별개의 PVD 코팅 챔버(36) 및 ETC 코팅 챔버(37), 로드-락(load-lock) 챔버(35), 및 기관 캐리어들(32)을 가지고, 이때 상기 공정 방향은 화살표들(30, 33, 및 31)에 의해 나타낸다.

도 6은 하나의 증착 경로(53) 상에 챔버(54)에서 ETC 코팅을 가진 복수의 스퍼터 챔버들(56)을 사용한, 광학 코팅에 결합되는 인라인 스퍼터 코터(sputter coater)를 도시한 도면이고, 상기 코터는 또한 50에서 로딩하고, 51에서 언로딩하는 기관 캐리어들(52)을 가진다. ETC 공정은 증발 또는 화학 기상 증착(CVD)일 수 있다. CVD 공정에서, 플루오르화 재료는 불활성 가스, 예를 들면 아르곤에 의해 운반된다. CVD는 유리의 각 부분에 대해 밸브 제어를 통하여 퍼플루오르알킬 실란 재료의 연속적인 공급에 보다 적합하다. 증발 공정에서, 연속적인 재료 공급 및 균일한 제어는 도전과제이다.

도 7은, 다층 광학 코팅용 CVD/PECVD 코팅 챔버(66), CVD 또는 열 증발을 사용한 ETC 코팅 챔버(68), 로드/락 챔버들(65, 67), 진공/차폐용 씰들(vacuum/isolation seals)(69), 및 공정 흐름 방향을 나타내는 화살표들(63)을 가진 인라인 시스템을 도시한 도면이다.

도 8은, 다층 광학 코팅의 형성을 위한 ALD용 챔버(76), 광학 코팅 상부 상의 ETC 코팅용 챔버(78), 로드/락 챔버들(75, 77), 진공/차폐용 씰들(79), 및 공정 흐름의 방향을 나타내는 화살표들(73)을 사용한 인라인 시스템을 도시한 도면이다. 상기 시스템은 기관의 양 측면 상에 광학 코팅 및 ETC 코팅을 위치시킬 수 있다.

도 9는 1cm² 표면적 상에 #0 스틸을, 1kg의 힘을 사용하여 5.5K 연마를 한 후에 다층 광학 코팅 및 ETC 코팅 둘 다를 가진 이온-교환형 유리 기관의 사진이다. 도 9의 글은 식별 번호이다.

도 10은 광 섬유(210)를 가진, AR-ETC 코팅 GRIN 렌즈(212)의 도면(200)과, 일부 사용의 결합, 예를 들면, 202에서와 같이 랩탑 또는 태블릿으로의 광 섬유 연결 또는 204에서와 같이 미디어 독(media dock)의 연결의 도면이다.

도 11은 증착 동안 중요한 CVD 단계의 개략적인 다이어그램이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028]

고 및 저 굴절률 재료의 교호 층들은 자외선("UV"), 가시선("VIS") 및 적외선("IR")의 적용을 위해 반사 방지 또는 눈부심 방지 코팅 등의 광학 코팅을 형성하는데 사용될 수 있다. 광학 코팅은 플라즈마 기상 증착("PVD"), 전자 빔 증착("이-빔" 또는 "EB"), 이온-보조 증착-EB("IAD-EB"), 레이저 절제, 진공 아크 증착, 열 증발, 스퍼터링, 및 기술 분야에서 알려진 바와 같은 다른 방법을 포함하여, 다양한 방법을 사용하여 증착될 수 있다. 본원에서, PVD 방법은 예시적인 방법으로 사용된다. 광학 코팅은 고 굴절률 재료("H") 및 저 굴절률 재료("L")의 적어도 하나의 층으로 구성된다; 그리고 중 굴절률 재료("M")는 저 굴절률 재료 모두 또는 저 굴절률 층들 일부를 대신하여 사용될 수 있다. 다층 코팅들은 복수의 교호적인 고 및 저 층들, 예를 들면, HL, HL, HL, . . . 등 또는 LH, LH, LH, . . . 등으로 구성된다(여기서, 중 굴절률 층(M)은 L 층들 중 적어도 하나를 대체할 수 있다). 한 쌍의 HL 또는 LH 층들은 또한 "피어리드" 또는 "코팅 피어리드(coating period)"를 의미할 수 있다. 다층 코팅에서, 피어리드 수는 2-20 개의 피어리드의 범위 내에 속한다. 선택적인 SiO₂의 마지막 캐핑 층은 또한 마지막 층으로서, AR 코팅의 상부 상에 증착될 수 있다. 통상적으로, 캐핑 층이 사용될 시에, 캐핑 층은 추가되되, 마지막 AR 코팅 피어리드의 마지막 층이 SiO₂가 아니고 캐핑 층이 20nm 미만의 두께를 가지는 경우에 추가된다. 마지막 광학 코팅 층, 또는 마지막 피어리드의 마지막 층이 SiO₂ 층인 경우, 캐핑 층은 선택적인 것이다. ETC 코팅 재료는 열 증발, 화학적 기상 증착(CVD) 또는 원자 층 증착(ALD)에 의해 광학 코팅의 상부 상에 증착될 수 있다.

[0029]

실시예에서, 본원은, 제 1 단계에서 다층 광학 코팅이 유리 기관 상에 증착되고, 그 후에 제 2 단계에서 ETC 코팅의 열 증발 및 증착이 동일한 챔버에서 수행되는 공정에 관한 것이다. 일 실시예에서, 다층 광학 코팅은 제 1 챔버에서 유리 기관 상에 증착되고, 그 후에, 제 2 챔버에서 다층 코팅의 상부 상에 ETC 코팅의 열 증발 및 증착이 이루어지고, 여기서 제 1 챔버로부터 제 2 챔버로의 다층 코팅된 기관의 이송은 인라인으로 실행되되, 기관이 2 개의 기능성 코팅인 다층 코팅 및 ETC 코팅의 적용 사이에 공기에 노출되지 않는 방식으로 실행된다. 광학 코팅 및 ETC 코팅의 적용이 별개의 챔버들에서 실행될 시에, 코팅 챔버들은 진공 락(vacuum lock)에 의해

연결되어, 코팅되는 기판은 일 측 챔버에서 타측 챔버로 이동할 수 있되, 대기에 노출됨 없이 이동될 수 있고; 기판 내/외 측면 상의 로딩/언로딩 챔버들은 연결 측면 상에서 진공 락에 의해, 그리고 타측면에 개방된 락에 의해 코팅 챔버들에 연결된다. 이러한 방식으로, 비-코팅된 기판은 로딩 및/또는 언로딩될 수 있으면서, 진공은 코팅 챔버들에 유지된다. 광학 코팅의 증착에 대하여, 상기 증착 방식의 변형물이 사용될 수 있다. 일 변형물에서, 별개의 코팅 챔버들은 코팅되는 광학 코팅 재료 각각에 대해 사용될 수 있다. 이러한 변형물은 광학 코팅, 특히 다-피어리드 코팅에 대해 필요한 피어리드 수에 따라서 챔버들의 수를 보다 크게 필요로 하고, 단지 코팅이 매우 큰 기판들, 예를 들면, 한 치수에 있어 0.4 미터보다 큰 기판들에서 이루어질 시에 바람직할 수 있다. 또 다른 변형물에서, 각 피어리드가 고 굴절률 재료 및 저 굴절률 재료로 구성되는 다-피어리드 코팅에서, 각 피어리드는 별개의 챔버에서 적용되고, 제 2 변형물의 이점은 다-피어리드 광학 코팅이 적용될 시에 챔버들의 수를 최소화시키고, 재료가 시스템을 통하여 보다 빠르게 진행된다는 점에 있다. 또 다른 실시예에서, 모든 코팅들은 단일 챔버 내외에서 기판에 적용된다. 상기 공정들은 PVD, CVD/PECVD, 및 ALD 코팅 시스템들에 적용될 수 있다. 챔버 또는 챔버들의 크기 및 코팅될 기판의 크기에 따라서, 하나 또는 복수의 기판들은 동시에 챔버 내에 코팅될 수 있다.

[0030] 실시예에서, "ETC"(easy-to-clean) 코팅 재료들은, 퍼플루오르화기(perfluorinated groups)를 함유한 선택된 실란 유형, 예를 들면, 화학식 $(R_F)_ySiX_{4-y}$ 을 가진 퍼플루오르알킬 실란이고, 여기서 R_F 는 선형 C_6-C_{30} 퍼플루오르알킬기이고, $X = Cl$, 아세톡시(acetoxy), $-OCH_3$, 및 $-OCH_2CH_3$ 이며, 그리고 $y = 2$ 또는 3이다. 퍼플루오르알킬 실란은 Dow-Corning(예를 들면, fluorocarbons 2604 및 2634), 3M Company(예를 들면 ECC-1000 및 ECC-4000), 및 다른 플루오르카본 공급체, 예를 들면, Daikin Corporation, Ceko(South Korea), Cotec-GmbH(DURALON UltraTec materials) 및 Evonik을 포함하여 다수의 벤더들로부터 상업적으로 얻어질 수 있다. 도 1a-c는 $(R_F)_ySiX_{4-y}$ 부분(moiety)을 사용하여 유리 또는 산화물 AR 코팅과의 예시적인 실란 이식 반응의 개략적인 도면이다. 도 1c는 퍼플루오르알킬-트리클로로실란이 유리로 이식될 시에, 실란 실리콘 원자가 (1) 유리 기판, 또는 기판 상의 다층 산화물 코팅의 표면에 3 중 결합(3 개의 Si-O 결합)될 수 있거나, 또는 (2) 유리 기판에 2 중 결합하여 인접한 R_FSi 부분에 대해 하나의 Si-O-Si 결합을 가질 수 있는 것을 도시한다.

[0031] 도 2 내지 8에서 도시된 바와 같이, ETC 코팅 공정은 마지막 단계일 수 있고, 광학 코팅 챔버로 결합될 수 있거나, 또는 별개의 공정으로서, 광학 코팅이 인라인 시스템에서 적용된 후에 다음의 챔버에서 이루어질 수 있다. ETC 코팅 공정 시간은 매우 짧고, 파괴 진공(breaking vacuum) 없이 새로운 광학 코팅 상에 퍼플루오르알킬 실란 코팅 재료를 제공하되, 경화된 코팅 두께의 범위가 1-20nm가 되도록 제공한다.

[0032] ETC 코팅 방법은 광학 코팅의 상부 상에 "ETC"(easy-to-clean) 코팅을 적용하는 단계(상기 ETC 코팅은 플루오르알킬실란, 퍼플루오르폴리에터(perfluoropolyether) 알콕시 실란, 퍼플루오르알킬 알콕시 실란, 플루오르알킬실란-(비(non)-플루오르알킬실란) 공중합체, 및 플루오르알킬실란의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택됨); 및 적용된 코팅을 경화하여 ETC 코팅을 광학 코팅에 결합시키되, 광학 코팅과 ETC 코팅 간의 Si-O 결합에 의해 결합시키는 단계를 포함한다. ETC 코팅 재료는 예를 들면, 상술한 바와 같이, 상업적인 출처로부터 획득될 수 있다. ETC 코팅이 적용될 시에 ETC 코팅은 전체 광학 코팅 표면을 덮고 밀집한 ETC의 도달 범위(coverage)를 제공하기 위해 10 nm 내지 50 nm의 범위의 두께를 가진다. 일 실시예에서, ETC 코팅은 화학식 $(R_F)_y-SiX_{4-y}$ 의 퍼플루오르알킬 실란이고, 여기서 $y = 1$ 또는 2이고, R_F 기는 탄소 사슬 길이를 가진 퍼플루오르알킬기이고, 상기 탄소 사슬 길이의 최대 길이는 실리콘 원자로부터 사슬의 말단까지 6-130 개의 탄소 원자 범위에 속하고, X 는 $-Cl$, 아세톡시, $-OCH_3$ 또는 OCH_2H_3 이다. 또 다른 실시예에서, 광학 코팅에 결합된 ETC 코팅은 화학식 $[CF_3-CF_2CF_2O]_a-SiX_{4-y}$ 의 퍼플루오르폴리에터 실란이고, 여기서 a 는 5-10의 범위에 속하고, $y = 1$ 또는 2이며, 그리고 X 는 $-Cl$, 아세톡시, $-OCH_3$ 또는 OCH_2H_3 이고, 총 퍼플루오르폴리에터 사슬 길이는 최대 길이로 보면 실리콘 원자로부터 사슬의 말단까지 6-130 개의 탄소 원자 범위에 속한다. 본원에서, 나노미터("nm")의 탄소 사슬의 길이는, 0.154nm인 탄소-탄소 단일 결합 길이의 사슬 횡수의 최대 길이를 따른 탄소-탄소 결합수의 생성물이며, 그리고 1 nm 내지 20 nm의 범위에 속한다. 추가 실시예에서, ETC 코팅 결합 광학 코팅은 화학식 $[R_F-(CH_2)_b]_y-SiX_{4-y}$ 의 퍼플루오르알킬-알킬-알콕시(alkoxy) 실란이고, 여기서 R_F 는 10-16 개 범위의 탄소 원자의 탄소 사슬 길이를 가진 퍼플루오르알킬기이고, $-(CH_2)_b-$ 는 알킬기이고, b 는 14-20 개의 범위에 속하고, $y = 2$ 또는 3이며, 그리고 X 는 $-Cl$, 아세톡시, $-OCH_3$ 또는 OCH_2CH_3 이다. ETC 코팅은 전체 광학 코팅 표면을 덮고 밀집한 도달 범위 및 양호한 신뢰성을 제공하기 위해, 10 nm 내지 50 nm의 범위의 두께로 적용되어야 한다. 그러나, 실온인 약 18-

30℃에서 또는 본원에서 규정된 공기에서의 상승 온도에서 "자연스런 경화" 이후에, 단지 하나의 모노 층만이 광학 코팅에 화학적으로 결합되고, 필요 이상의 결합되지 않은 ETC는 광학적 투명도(optical clarity)를 개선시키기 위해, 예를 들면, 닦음으로써(wiping) 제거될 수 있다. 광학 코팅에 화학적으로 결합된 ETC 코팅의 최종 두께는 ETC 재료의 분자량에 따라 1-20 nm의 범위에 속한다. "자연 경화"를 위한 상대 습도는 적어도 40%이다. "자연 경화" 방법이 비싸지 않은 반면, 이는 적합한 경화가 이루어지기에는 3-6일이 통상적으로 필요하다. 결과적으로, 이는 ETC 코팅을 50 ℃ 이상의 온도에서 ETC 코팅을 경화시키기 위해 필요할 수 있다. 예를 들면, 경화 단계는 40% < RH < 100%의 범위의 상대 습도 RH를 가진 대기 또는 다습 환경에서, 5-60 분 범위의 시간 동안 60-200 ℃의 범위 온도에서 실행될 수 있다. 일 실시예에서, 상대 습도는 60% < RH < 95의 범위에 속한다.

[0033] PVD 공정에서, 소량의 농축된 ETC 재료는 보트(boat) 또는 도가니(crucible)로부터 열로 증발하고, 10-50 nm의 얇고 균일한 ETC 코팅은 기판 상의 새롭게 준비된 광학 코팅 상부 상에 농축된다. SiO₂ 층은 일반적으로 광학 코팅의 마지막 층이거나, 또는 최고 표면 밀도를 제공하고 플루오르화기의 가교결합(crosslinking)도 제공함에 따라 광학 코팅용 캡 층으로 적용되는데, 이는 층들이 자유 OH(free OH)의 존재 없이 높은 진공(10^{-4} - 10^{-6} Torr)에서 증착되기 때문이다. 자유 OH, 예를 들면, 유리 또는 AR 표면 상의 얇은 수층(thin layer of water)은 유해한데, 이는 플루오르화기가 금속 산화물 또는 실리콘 산화물 표면과 결합하지 못하도록 하기 때문이다. 증착 장치의 진공이 파괴될 시에, 즉, 장치가 대기에 개방될 시에, 수증기를 함유한 환경으로부터의 공기가 들어 가게 되고, SiO₂ 또는 상부 AR 광학 코팅 층(SiO₂ 또는 다른 금속 산화물)에 존재하는 퍼플루오르알킬 실란 부분은 수분과 반응하여 코팅 표면은 최종 광학 층 표면 또는 다른 금속 산화물 층의 SiO₂ 캡 층 상에서 Si+4와의 화학적 결합을 생성하고, 공기에 노출될 시에 알코올 또는 산을 방출할 것이다. PVD 증착 표면은 자연 그대로 이고(pristine), 반응성 표면을 가진다. 예를 들면, 광학 코팅의 마지막 층의 PVD 증착 SiO₂ 캡 층에서, 결합 반응은 도 3에 도시된 바와 같이, 복잡한 표면 화학(surface chemistry)을 가진 유리 보다 매우 낮은 활성화 에너지를 가진다.

[0034] 예를 들면, 도 6에 도시된 바와 같이, 인라인 스퍼터 시스템에서, 코팅 층의 수는 대상물의 수에 의해 선형 움직임 방향으로 제한 및 제어된다. 예를 들면, 2, 4 또는 6 층의 AR 코팅에 제한됨 없이, 대량 생산의 고정된 광학 코팅 설계에 적합할 수 있다. ETC 재료는 열 증발 또는 CVD에 의해 AR 코팅의 상부 상에서 코팅될 수 있다. CVD 방법을 사용하여, ETC는 기판의 양 측면 상에 증착될 것이다. 대부분의 경우에서, 광학 코팅 측면만 ETC 코팅을 필요로 한다.

[0035] 이온-보조 전자-빔 증착 또한 사용될 수 있고, 상기 이온-보조 전자-빔 증착은 소형 및 중형 크기 유리 기판들에 코팅을 하는데 고유한 이점을 제공하고, 이때 소형 및 중형 크기 유리 기판들은 예를 들면, 챔버 크기에 따라서 약 40mm x 60mm 내지 약 180mm x 320mm의 범위의 면 치수 크기(facial dimensions)를 가진다. 이점은 다음과 같다:

[0036] ● 유리 표면 상에 새롭게 증착된 AR 광학 코팅은 ETC 코팅의 적용에 대하여 저 표면 활성화 에너지를 가지는데, 이는 ETC 코팅 접착, 성능 및 신뢰성에 영향을 줄 수 있는 표면 오염물(수분 또는 다른 환경적인 요인)이 없기 때문이다. 광학 코팅의 완성 후 바로 ETC 코팅을 적용하는 것은 탄화 플루오르 관능기들(fluorocarbon functional groups) 사이에 가교결합을 개선시키고, 내마모성을 개선시키며, 그리고 수천 번 닦은 후에 접촉 각 성능(contact angle performance)(보다 높은 소수성(oleophobic) 및 보다 높은 소수성 접촉 각)을 개선시킨다.

[0037] ● 코팅 사이클 시간을 크게 줄여 코터 이용량 및 처리량을 향상시킨다.

[0038] ● 후열 처리(post heat treatment) 또는 UV 경화는, 열이 허용되지 않은 후-ETC 공정(post ETC processes)과 호환되는 공정을 구현하는 광학 코팅 표면의 저 활성화 에너지로 인해 필요 없다.

[0039] ● PVD 공정을 이용하여, ETC는 기판의 다른 위치에 대한 오염물을 피하기 위해, 단지 선택된 영역 상에서만 코팅될 수 있다.

[0040] 단지 단점은 체적 및 크기이다. 도 4는 처리량을 향상시키기 위해 해결책으로 인라인 공정을 제공한다. 로딩/언로딩 파트 시간이 최소화된다. 2 개의 링 유형의 큰 증착원을 및 연속적인 공급 열 증발원은 파괴 진공 없이 10-20 번의 운행까지 사용될 수 있다. ETC 재료의 열 증발은 동일한 챔버에서 다른 PVD 공정들과 손쉽게 결합될 수 있거나, 또는 인접한 또 다른 챔버에서 실행될 수 있는데, 이는 광학 코팅 챔버가 여러 이유로, 예를 들면, 챔버의 ETC 재료 증기 오염물을 피하기 위해 ETC 코팅 재료의 사용을 가능케 하지 않은 경우에 그러하다.

예시 1:

4 개의 층 기관/SiO₂/Nb₂O₅/SiO₂/Nb₂O₅ AR 광학 코팅은 Gorilla™ 유리(상업적으로 코닝 사로부터 구입할 수 있음)의 육십개(60) 부분 상에 증착되고, 이때 상기 유리의 크기(길이, 폭, 두께)는 약 115mm L x 60mm W x 0.7mm T이다. 코팅은 PVD 방법을 사용하여 증착되고, 약 600nm의 두께를 가진다(AR 코팅 두께는 코팅된 물품의 의도된 사용에 따라서 100nm 내지 2000nm의 범위에 속할 수 있다. 일 실시예에서, AR 코팅 두께는 400nm 내지 1200nm의 범위에 속할 수 있다). AR 코팅의 증착 후에, ETC 코팅은, 5nm 내지 20nm의 범위에 속한 탄소 사슬 길이를 가진 퍼플루오르알킬 트리클로로실란(Optool™ 플루오르 코팅, Daikin Industries)을 사용하여 열 증발에 의해 AR 코팅의 상부 상에 적용된다. AR 및 ETC 코팅의 증착은 도 2에 도시된 바와 같이, 단일 챔버에서 실행될 수 있고, 상기 증착에서, AR 코팅이 유리 기관 상에 증착된 후에 AR 코팅 원재료(들)는 멈추게 되고, ETC 재료는 열로 증발하게 되고(thermally evaporated), AR 코팅 유리 상에 증착된다. 코팅 공정용 코팅 사이클 시간은 로딩/언로딩 파트를 포함하여 73 분이다. 그 후에, 수접촉각은, 표 1에 나타난 바와 같이, 다양한 연마 사이클 후에 표면의 연마 전후에 대한 세 개(3)의 샘플들에 대해 결정된다. 연마는 3.5, 4.5 및 5.5 천번(K)의 사이클 동안 1cm² 표면적 상에 #0 스틸을 및 1kg 하중으로 처리된다. 표 1의 데이터는 이러한 샘플이 매우 우수한 마모성 및 소수성을 가지는 것을 나타낸다.

표 1. 수접촉각 - 3 개의 샘플에 대한 연마 테스트 결과물

	연마 전			연마 후								
				3.5K 연마			4.5K 연마			5.5K 연마		
각도	113.8	114.2	116.1	109.9	107.2	108.5	92.6	103.4	96.3	69.5	85.5	70.5
평균 각도	114.7			108.5			97.4			75.2		

예시 2:

이러한 예시에서, 예시 1에서 사용된, 동일한 퍼플루오르알킬 실란 트리클로라이드(trichloride) 코팅은 도 10에 도시된 바와 같이 광학 커넥터를 위한 GRIN-렌즈 상에 코팅되며, 이때 상기 광학 커넥터는 랩탑 컴퓨터 및 다른 장치에 연결하기 위한 광 섬유로 사용된다.

ETC 코팅은 화학 기상 증착(CVD) 방법에 의해 증착될 수도 있고, 상기 화학 기상 증착 방법에서, 각각의 층은 상응 온도 또는 에너지 환경(예를 들면, 플라즈마)에서 서로 다른 전구체에 공급함으로써 증착된다. CVD는 활성(열, 광, 플라즈마) 환경에서 가스 반응물의 분리 및/또는 화학 반응을 수반하여, 안정적인 고형 생성물을 형성한다. 증착은 파우더 또는 막의 형성으로 유도된 가열 표면의 부근에서/부근 근방에서 일어나는 동질 가스상 반응(homogeneous gas phase reactions) 및/또는 이질 화학 반응 각각을 수반한다. 도 11은 증기 전구체 공급 시스템(300), 증착 챔버/반응기(302) 및 폐가스 처리 시스템(304)인 시스템의 3 개의 주요 부분을 도시하며; 그리고 도 11은 열거된 (1) 내지 (7)의 CVD 공정의 7 개의 주요 단계를 추가로 기술하고 단계는 다음과 같다:

(1) 증기 전구체 공급 시스템(300)에서 활성 가스 반응물 종(active gaseous reactant species)의 발생.

(2) 반응 챔버로의 가스 종 이동.

(3) 흑색 원형 ●으로 된 중간 종을 형성하는, 가스 상 반응(gas phase reactions)을 거친 가스 반응물; 및

(a) 반응기 내의 중간 종의 분해 온도 이상의 고온에서, 동질 가스 상 반응(310)은 중간 종(3a)이 차후 분해 및/또는 화학 반응을 겪게 되는 곳에서 일어나서, 가스 상의 휘발성 부산물(volatile by-products)(313) 및 파우더(312)를 형성한다. 파우더는 가열된 기관(308) 표면 상에서 모이게 되고, 결정화 중심체(crystallization centers)(312a)로서 작용될 수 있고, 부산물은 증착 챔버로부터 멀리 이동된다. 증착된 막은 좋지 못한 접착성을 가질 수 있다.

(b) 중간 상의 분해 아래의 온도에서, 경계층(306)(기관 표면에 근접한 얇은 층)에 걸친 중간 종(3b)의 확산/대류가 일어난다. 이러한 중간 종은 차후에 (4)-(7)를 겪게 된다.

(4) 가열 기관(308)으로의 가스 반응물의 흡수, 및 이질적인 반응(322)은 증착된 종 및 부산물 종도 생성하는 가스-고체 계면(즉, 가열 기관)에서 일어난다.

(5) 증착물은 (파우더(312)와 함께) 결정화 중심체(312a)를 형성하는 322로서 가열 기관 표면을 따라 확산될 수

있고, 그 후에 결정화 중심체의 성장물(318)은 326으로서 나타난 코팅 막을 형성하기 위해 일어날 것이다.

[0055] (6) 가스 부산물은 확산 또는 대류를 통해 경계 층으로부터 제거된다.

[0056] (7) 반응되지 않은 가스 전구체 및 부산물은 증착 챔버로부터 멀리 이동될 것이다.

[0057] CVD 공정에서, 희박된 플루오르화 ETC 재료는 불활성 가스, 예를 들면, N_2 또는 아르곤에 의해 운반되고, 챔버에서 증착된다. ETC 코팅은 광학 코팅의 증착을 위해 사용되는 동일 반응기에 증착될 수 있거나, 또는 광학 코팅 반응기에 연결된 열 반응기 인라인에 증착될 수 있는데, 상호 오염 또는 공정 호환성이 중요한 경우에 그러하다. 도 5, 6 및 7은, 광학 코팅의 증착용 복수의 챔버들 및 ETC 코팅의 증착용 별개의 챔버의 사용을 포함하여, 복수의 코팅 챔버들을 사용한 시스템을 도시한다. CVD 또는 열 증발에 의한 ETC 증착은 도 6에 도시된 바와 같이 CVD 광학 코팅 스택과 결합될 수도 있다.

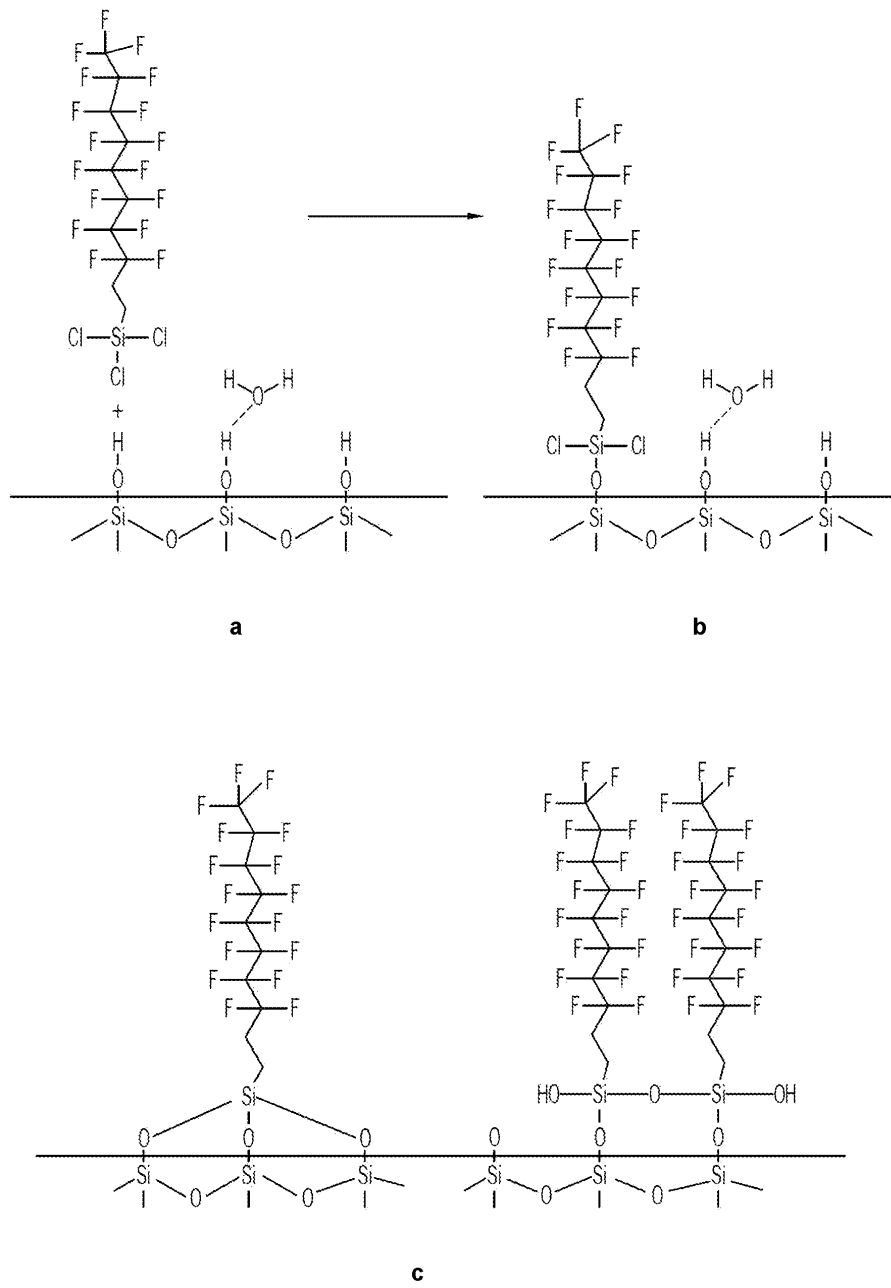
[0058] ETC 코팅은 또한 도 8에 도시된 바와 같이, 원자 층 증착(ALD) 공정과 결합될 수 있다. ALD 방법은, 기판 표면에 전구체 가스 및 증기를 번갈아 펄싱하는 것(alternate pulsing), 그리고 그 다음 전구체의 화학 흡착 또는 표면 반응에 의존한다. 반응기는 전구체 펄스 간의 불활성 가스로 정화된다. 실험적인 조건의 적당한 조정을 이용하여, 공정은 포화적인(포화) 단계를 통해 진행된다. 상기와 같은 조건 하에, 성장물은 안정화되고, 두께 증가는 각 증착 사이클에서 일정하게 된다. 자가 제한 성장 메커니즘(self-limiting growth mechanism)은 큰 영역에 대해 정확한 두께를 가진 정각 박막(conformal thin films)의 성장을 용이하게 한다. 서로 다른 다층 구조의 성장은 또한 간단해진다. 이러한 이점은 차세대 집적 회로의 제조에 있어 ALD 방법을 마이크로전자 공학 산업에 대해 매력적으로 한다. ALD는 층간 공정(layer-by-layer process)이고, 이로써, 이는 ETC 코팅의 적용에 매우 적합하다. 광학 코팅 스택의 형성에 이어, 퍼플루오르알킬 실란 펄스는 증발되고 N_2 에 의해 운반되며, 그리고 물품 또는 기판 상에 농축된다. 그 다음에 퍼플루오르알킬 실란과 반응을 하는 수분 펄스(pulse of water)는 물품의 상부 산화물 층과 강한 화학적 결합을 형성한다. 부산물은 알코올 또는 산이며, 이는 반응 챔버에 떨어져 펌핑될 것이다. ALD ETC 코팅은 광학 코팅의 형성에 이어, 광학 층 스택과 같이 동일한 반응기에서 증착될 수 있거나, 또는 서로 다른 인라인 반응기에 증착될 수 있다. CVD 또는 열 증발에 의한 ETC 증착은 또한 도 7에 도시된 바와 같이, ALD 광학 코팅과 결합될 수 있다.

[0059] 본원에서 기술된 AR/ETC 코팅은 다수의 상업적인 물품에 의해 이용될 수 있다. 예를 들면, 최종 코팅은 텔레비전, 셀폰, 전자 태블릿 및 북 리더 및 태양광으로 판독 가능한 다른 장치를 구현하기 위해 사용될 수 있다. AR/ETC 코팅은 또한, 다용도 반사 방지 빔스플리터, 프리즘, 미러 및 레이저 제품; 광 섬유 및 통신용 구성요소; 생물학 및 의학 적용물의 사용을 위한 광학 코팅 및 항균성의 표면을 위한 광학 코팅을 가진다.

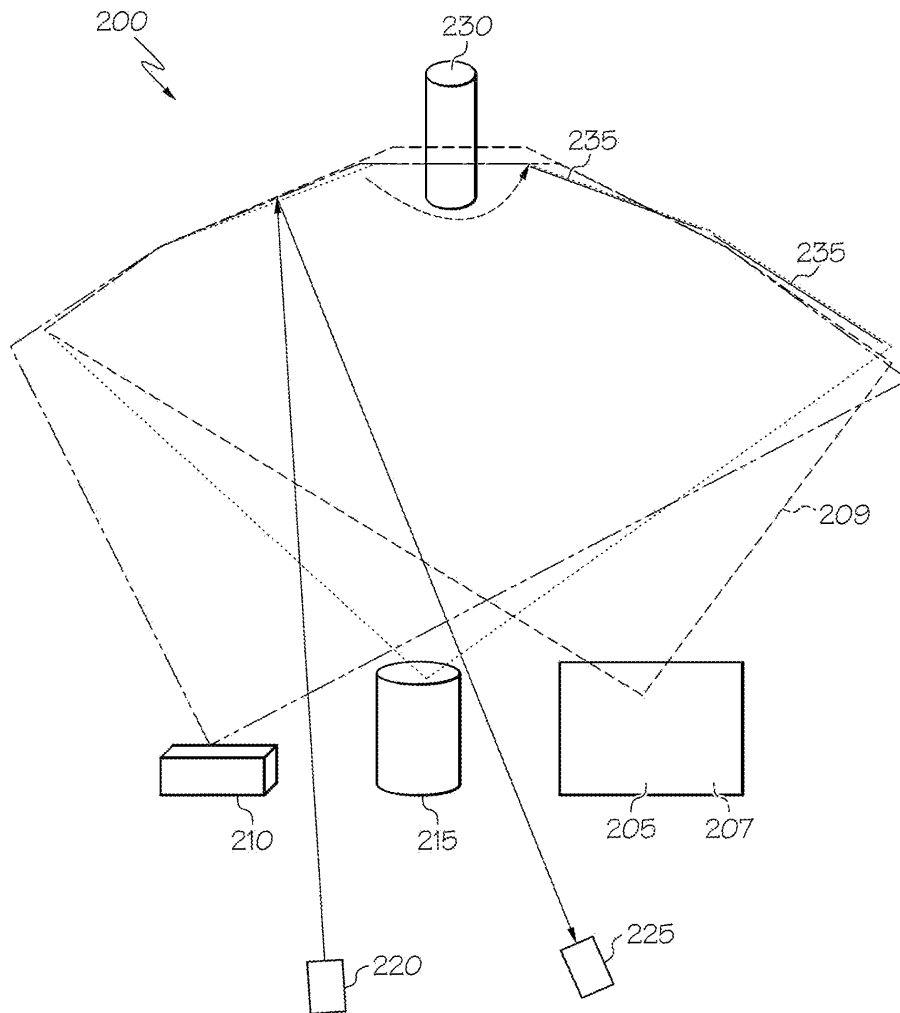
[0060] 본 발명이 제한된 수를 가진 실시예에 대해 기술되었지만, 기술 분야의 통상의 기술자는 본원의 이점을 가질 수 있고, 다른 실시예가 본원에 개시된 바와 같이 본 발명의 권리 범위를 벗어남 없이 고안될 수 있다는 것을 인식할 것이다. 이에 따라서, 본 발명의 권리 범위는 단지 첨부된 청구항에 의해 제한되어야 한다.

도면

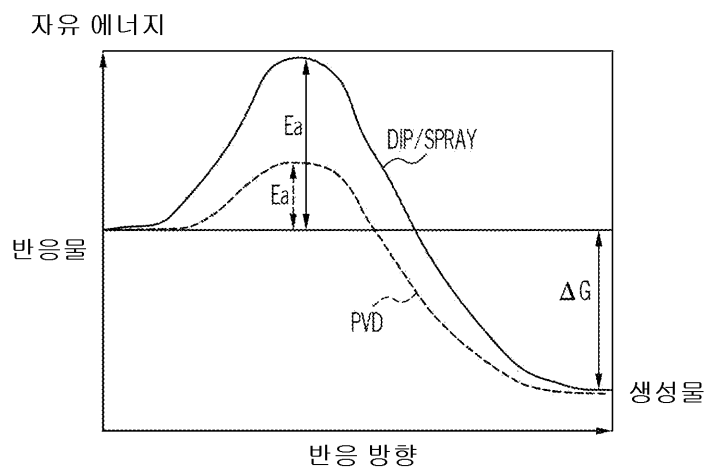
도면1



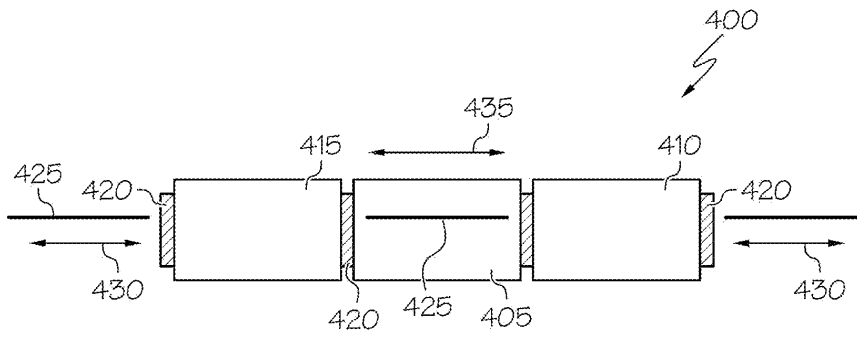
도면2



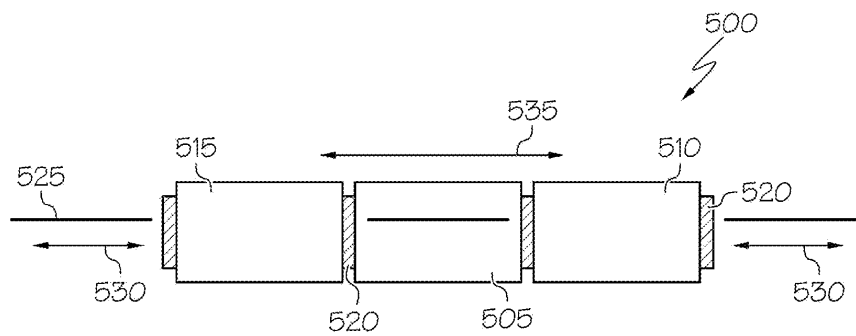
도면3



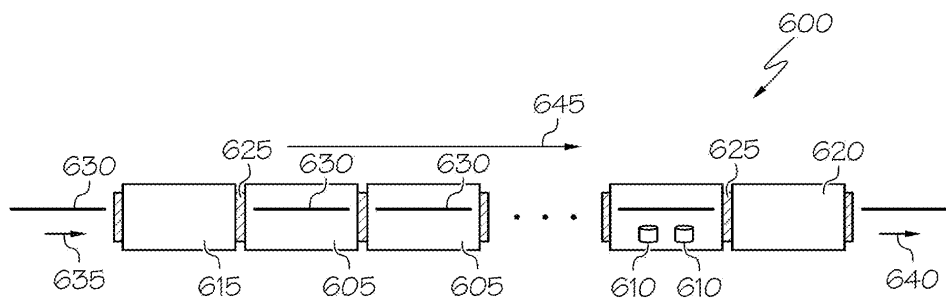
도면4



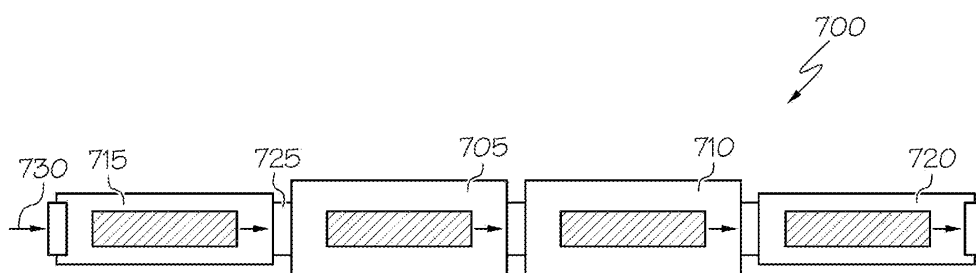
도면5



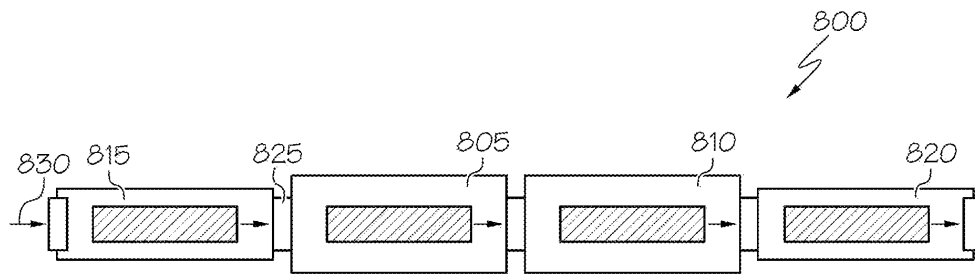
도면6



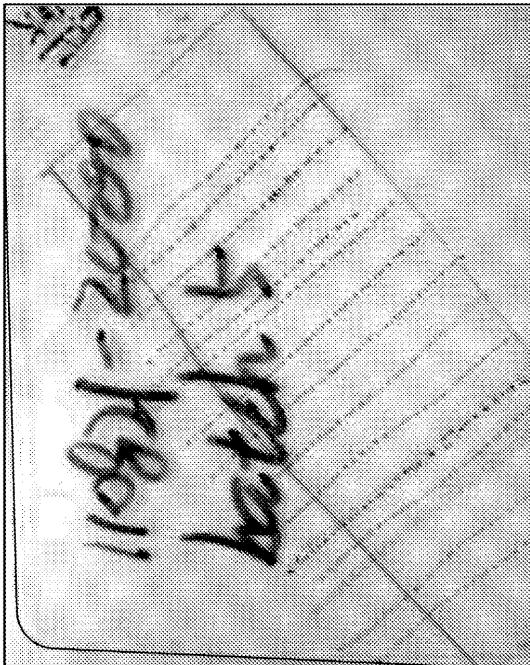
도면7



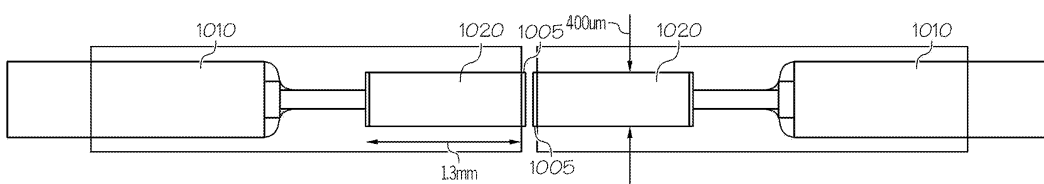
도면8



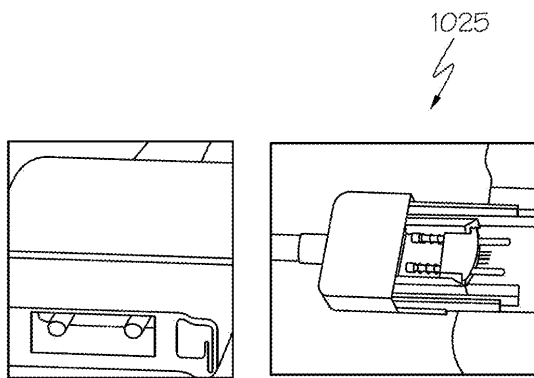
도면9



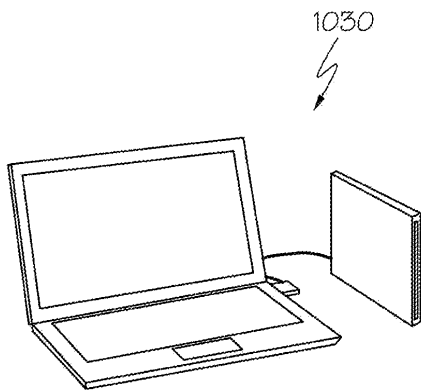
도면10a



도면10b



도면10c



도면11

