



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0079811  
(43) 공개일자 2015년07월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G02B 5/00 (2006.01) C23C 14/34 (2006.01)  
F24J 2/46 (2006.01) F24J 2/48 (2006.01)  
G02B 1/116 (2014.01) G02B 5/22 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
G02B 5/003 (2013.01)  
C23C 14/3414 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7013732
- (22) 출원일자(국제) 2013년10월15일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2015년05월22일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2013/071488
- (87) 국제공개번호 WO 2014/063953  
국제공개일자 2014년05월01일
- (30) 우선권주장  
10 2012 110 113.2 2012년10월23일 독일(DE)  
(뒷면에 계속)

- (71) 출원인  
헤레우스 도이칠란트 게엠베하 운트 코. 카게  
독일연방공화국, 63450  
하나우, 헤레우스슈트라세12-14  
프라운호퍼-게젤샤프트 쉐어 퍼르더룽 테어 안게  
반텐 포르슘에.파우.  
독일 데-80686 뮌헨 한자스트라세 27체
- (72) 발명자  
쉴로트 마르틴  
독일 63075 오펜바흐 샤르펜슈타이너 슈트라세 33  
카슈트너 알베르트  
독일 63457 하나우 하나위 란트슈트라세 37 베  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 23 항

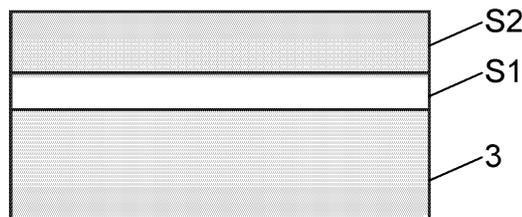
(54) 발명의 명칭 고 흡수층 시스템, 상기 층 시스템의 제조 방법 및 이에 적합한 스퍼터링 타겟

(57) 요약

본 발명은 2 이상의 층, 이 중 하나의 층은 관찰자와 대면하며 유전체로부터 만들어진 반사방지층이고, 1 이상의 다른 층은 관찰자 반대쪽에 있는 흡수체층으로 이루어진, 고 흡수층 시스템에 관한 것이다.

나아가, 본 발명은 아르곤을 포함하는 스퍼터링 환경에서 스퍼터링 타겟의 DC 또는 MF 스퍼터링에 의한 흡수체층의 증착을 포함하는, 층 시스템의 제조 방법 및 상기 방법을 수행함에 있어서 적합한 스퍼터링 타겟에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**F24J 2/4652** (2013.01)  
**F24J 2/487** (2013.01)  
**G02B 1/116** (2013.01)  
**G02B 5/22** (2013.01)  
**Y02E 10/40** (2013.01)

(30) 우선권주장

10 2012 112 739.5 2012년12월20일 독일(DE)  
10 2012 112 742.5 2012년12월20일 독일(DE)

(72) 발명자

**솔타이스 마르쿠스**

독일 36103 플리텐 암 라우쉬 22

**바그너 옌스**

독일 60322 프랑크푸르트 아딕케잘레에 57

**슈나이더-베츠 자비네**

독일 63150 호이젠슈탐 그레고어 멘텔 슈트라쎄 25

**디발트 빌마**

독일 38106 브라운슈바이크 슈터슈트라쎄 56

**스치스츠크 베른트**

독일 38108 브라운슈바이크 마르가레텐화헤 41

**시팅거 볼커**

독일 38106 브라운슈바이크 콜비츠슈트라쎄 8

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

2 이상의 층, 이 중 하나의 층은 관찰자와 대면하며 유전체 물질로부터 만들어진 반사방지층이고, 1 이상의 다른 층은 관찰자 반대쪽에 있는 흡수체층으로 이루어진 광 흡수층 시스템으로서,

상기 흡수체층은 아-화학량론적(sub-stoichiometric) 산소 함량을 갖는 산화물 또는 산질화물(oxynitride)로부터 만들어지고, 380 nm 내지 780 nm의 파장 영역에서 전체적으로 층 시스템은 1% 미만의 시각적 투과율(Tv; visual transmission) 및 6% 미만의 시각적 반사율(Rv; visual reflection) 및 550 nm 파장에서 0.70 이상의 카파 흡수 인덱스(kappa absorption index)에 의해 특징지어지는 광 흡수를 갖는 것을 특징으로 하는 광 흡수층 시스템.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 카파 흡수 인덱스는 1 이상, 바람직하게는 1.5 이상인 것을 특징으로 하는 층 시스템.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

380 nm 내지 780 nm의 파장 영역에서 전체적으로 층 시스템은 0.2% 미만의 시각적 투과율(Tv) 및 2% 미만의 시각적 반사율(Rv)을 갖는 것을 특징으로 하는 층 시스템.

**청구항 4**

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 흡수체층은 주 성분으로서 금속 Nb, Ti, Mo, W, V의 산화물 또는 이의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 층 시스템.

**청구항 5**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반사방지층은 주 성분으로서 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, AlN, SnO<sub>2</sub>, ZnO, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, HfO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 실리콘 산질화물 또는 이의 혼합물을 포함하고, 상기 반사방지층은 반투명한 물질의 기판에 직접적으로 또는 간접적으로 적용되고, 굴절률 n<sub>R</sub>을 가지며, 여기에서: n<sub>S</sub> < n<sub>R</sub> < n<sub>A</sub>이며, n<sub>S</sub>는 기판의 굴절률이며, n<sub>A</sub>는 흡수체층의 굴절률이며, 상기 반사방지층의 산소 함량이 화학량론적 산소 함량의 94% 이상인 것을 특징으로 하는 층 시스템.

**청구항 6**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 흡수체층의 산소 함량이 화학량론적 산소 함량의 65% 내지 90%, 바람직하게는 70% 내지 85%인 것을 특징으로 하는 층 시스템.

**청구항 7**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 흡수체층은 X-선 회절계 측정에 의해 검출될 수 있는 결정 구조가 없다는 의미에서 광학적으로 균질한 구조인 것을 특징으로 하는 층 시스템.

**청구항 8**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 흡수체층은 400 nm 미만, 바람직하게는 140 nm 내지 250 nm의 범위의 두께를 가지며, 상기 반사방지층은 55 nm 미만, 바람직하게는 35 nm 내지 50 nm 범위의 두께를 가지는 것을 특징으로 하는 층 시스템.

**청구항 9**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

반사방지층 및 흡수체층의 총 두께가 180 nm 내지 455 nm, 바람직하게는 190 nm 내지 300 nm의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 층 시스템.

**청구항 10**

특히 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 층 시스템의 제조를 위한, 스퍼터링 타겟에 있어서,  $Nb_2O_{5-x}$ ,  $TiO_{2-x}$ ,  $MoO_{3-x}$ ,  $WO_{3-x}$ ,  $V_2O_{5-x}$  ( $x>0$ ) 또는 이의 혼합물만을 기초로 하는 아-화학량론적 산화물 또는 산질화물의 환원된 산화물 상(reduced oxide phase)에 의해, 또는 금속성 혼합물과 환원된 산화물 상에 의해 조절되는 산소 결핍을 갖는 산화물 물질로 이루어져 있는 것을 특징으로 하는 스퍼터링 타겟.

**청구항 11**

제10항에 있어서,

상기 산소 결핍은 산소 함량이 화학량론적 산소 함량의, 65% 내지 90%, 바람직하게는 70% 내지 85%인 환원도(reduction degree)로써 정의되는 것을 특징으로 하는 스퍼터링 타겟.

**청구항 12**

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속성 혼합물은 Nb, Ti, Mo, W, Ta 및 V로 이루어진 군으로부터의 한개 또는 복수개의 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 스퍼터링 타겟.

**청구항 13**

제11항 및 제12항에 있어서,

금속성 혼합물은 50% 이상, 바람직하게는 70% 이상의 환원도를 초래하는 것을 특징으로 하는 스퍼터링 타겟.

**청구항 14**

제11항에 있어서,

평균값에서  $\pm 5\%$  (상대적) 이하의 스퍼터링 타겟 산란(sputtering target scatters)의 두께 위의 5 이상의 지점에서 측정된 환원도를 특징으로 하는 스퍼터링 타겟.

**청구항 15**

제10항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속성 혼합물은 평균값에서  $\pm 5\%$  이하의 스퍼터링 타겟 산란의 두께 위의 5 이상의 지점에서 측정된 금속 함량을 정의하는 것을 특징으로 하는 스퍼터링 타겟.

**청구항 16**

제10항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 스퍼터링 타겟은 Nb 및 Mo 및 이의 1 이상의 산화물, 바람직하게는 아-화학량론적 산소 함량을 갖는 니오븀 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 스퍼터링 타겟.

**청구항 17**

제16항에 있어서,

상기 스퍼터링 타겟은  $Nb_2O_{5-x}$  및 Mo로 이루어지며, 여기서, x는 0.01 내지 0.3이며, 상기 Mo 함량은 바람직하게는 28 중량% 내지 60 중량%, 바람직하게는 36 중량% 내지 50 중량%인 것을 특징으로 하는 스퍼터링 타겟.

**청구항 18**

제10항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 스퍼터링 타겟은 Ti 및 Mo 및 1 이상의 이의 산화물로 이루어지며, 상기 Mo 함량은 바람직하게는 30 중량% 내지 65 중량%, 바람직하게는 40 중량% 내지 55 중량%인 것을 특징으로 하는 스퍼터링 타겟.

**청구항 19**

제10항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 스퍼터링 타겟의 전기 저항이 10 ohm\*cm 미만, 바람직하게는 1 ohm\*cm 미만인 것을 특징으로 하는 스퍼터링 타겟.

**청구항 20**

불활성 기체를 포함하는 스퍼터링 환경에서 스퍼터링 타겟의 DC 또는 MF 스퍼터링에 의한 반사방지층의 증착 및 흡수체층의 증착을 포함하는, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 층 시스템의 제조 방법에 있어서, 제10항 내지 제19항 중 1 이상의 항에 따른 스퍼터링 타겟이 사용되고, 아-아-량론적 산소 함량을 갖는 산화물 또는 산 질화물로부터의 흡수체층의 증착을 위해, 10 체적% 이하의 반응성 기체 함량이 스퍼터링 환경에서 얻어지는 방식으로 반응성 기체가 산소 및/또는 질소의 형태로 스퍼터링 환경에 혼합되는 것을 특징으로 하는 층 시스템의 제조 방법.

**청구항 21**

제20항에 있어서,

5 체적% 이하의 반응성 기체 함량이 스퍼터링 환경에서 얻어지는 방식으로 반응성 기체가 산소 및/또는 질소의 형태로 스퍼터링 환경에 혼합되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 22**

제20항 또는 제21항에 있어서,

완전한 화학량론적인 층에 기초하여 매번, 스퍼터링 타겟의 물질의 산소 및 질소의 함량이 흡수체층의 산화물 또는 산질화물의 산소 및 질소의 함량과 다르지 않거나, +20% 이하, 바람직하게는 +/-10%이하로 차이 나는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 23**

제20항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반사방지층 및 흡수체층의 증착은 동일한 타겟 조성물을 사용하여 수행되며, 상기 반사방지층의 증착이 수행되는 동안의 스퍼터링 환경은 상기 흡수체층의 증착이 수행되는 동안보다 더 높은 반응성 기체 함량을 보이는 것을 특징으로 하는 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 2 이상의 층, 이 중 하나의 층은 관찰자와 대면하며 유전체로부터 만들어진 반사방지층이고, 1 이상의 다른 층은 관찰자 반대쪽에 있는 흡수체층으로 이루어진, 고 흡수층 시스템에 관한 것이다.

[0002] 나아가, 본 발명은 아르곤을 포함하는 스퍼터링 환경에서 스퍼터링 타겟의 DC 또는 MF 스퍼터링에 의한 흡수체

층의 증착을 포함하는, 층 시스템의 제조 방법 및 상기 방법을 수행함에 있어서 적합한 스퍼터링 타겟에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 흡광층(light absorbing layer) 시스템은, 예를 들어, 캐소드 원자화(스퍼터링)에 의한 연속적인 층의 증착에 의해 제조된다. 고체의 원자 또는 화합물, 스퍼터링 타겟은, 에너지가 풍부한 이온(일반적으로 불활성-기체(noble-gas) 이온)과의 충격에 의해 제거되어, 기체상(gas phase)으로 진입한다. 기체상의 원자 또는 분자는 스퍼터링 타겟의 근처에 위치한 기관에 응축에 의해 최종적으로 증착되고, 층을 형성한다. "DC 스퍼터링"(직류 스퍼터링)에서 DC 전압은, 캐소드로서 연결된 타겟과 애노드(흔히 시스템의 하우징) 사이에 공급된다. 저압 플라즈마는 진공처리된 가스 챔버에서 비활성 기체 원자의 충격 이온화에 의해 형성되고, 전술한 플라즈마의 양으로 대전된 성분들은 공급된 DC 전압에 의해 영구 입자 흐름(stream)으로서 상기 타겟을 향해 가속되고, 입자들은 충돌시 타겟의 밖으로 밀려 나온다; 입자는, 차례로, 상기 기관을 향해 이동하여 층으로서 기관에 증착된다.

[0004] DC 스퍼터링은 전기 도전성 타겟 물질을 필요로 하는데 왜냐하면, 그렇지 않으면, 타겟이 전기적으로 대전된 입자의 영구적인 흐름(stream)으로 인해 대전될 것이고, 이에 따라 직류장(DC field)을 상쇄할 것이기 때문이다. 반면, 이러한 스퍼터링 방법은 경제적인 면에서, 특히 높은 품질의 층을 제공하는데 특히 적합하므로, 스퍼터링 방법의 사용이 바람직하다. 이는 두개의 스퍼터링 타겟이 kHz 리듬으로 캐소드와 애노드로 교대로 전환되는, 기술적으로 관련된 MF 스퍼터링에 대해서도 마찬가지이다.

[0005] 흡광층 시스템은, 태양열의 응용 또는 액정 디스플레이와 결합하여 소위 "블랙 매트릭스" 층과 같은, 다양한 응용에 이용된다.

[0006] 태양의 흡수체 층에서, 층 적체(buildup)는 서밋(cermet)층 및 선택적 리플렉터(reflector)로서 역할하는 상기 서밋층 아래에 위치한, 금속 마무리 층을 전형적으로 포함한다. 상기 서밋층에 삽입되는 도전성 또는 금속성 입자는 전형적으로 5 내지 30 nm의 직경을 갖는다. 적외선 스펙트럼 영역에서는 층 스택(layer stack)의 흡수도가 낮은 반면, 태양의 스펙트럼(약 350 nm 내지 1500 nm) 범위에서는, 이러한 층 스택은 높은 흡수도를 보여준다. 산업적 제조를 위해, 갈바닉 코팅 기술 및 PVD 방법 또한 일반적으로 사용된다. 이러한 층 스택의 예로는 Ni/NiO + Al 및 TiNx/TiO<sub>2</sub> + Cu가 있다. 현 개요는 "Kennedy, C.E.; - Review of Mid- to High-Temperature Solar Selective Absorber Materials; NREL Technical Report (July 2002)"에 의한다.

[0007] 금속 상(metallic phase)의 일부가 산화물 매트릭스(oxidic matrix)에 삽입되는, "서밋층 시스템" 또한 공지되어 있다. 그러나 산화물 및 삽입된 금속 입자가 다른 부식액(etchants)을 필요로 하고 불소 이온이 일반적으로 산화물에 필요하기 때문에 그러한 서밋층 시스템은 에칭하기 어렵다. 플라즈마 에칭 또한 어려운 것으로 밝혀졌다. 예를 들어, 산화물 및 귀금속으로 이루어진 조합에서 산화물이 주로 에칭되기 때문에, 금속 입자가 남고 이에 따라 상기 스퍼터링 시스템 및 이후의 기관을 오염시킨다. 이는 습식-화학 에칭, 예를 들어, 불화수소산에 대해서도 마찬가지이다.

[0008] 또한, 기관 5세대까지 모두 사용된 Cr-계 "블랙 매트릭스층"은 습식 화학 에칭하는 동안에 독성 Cr-VI 화합물이 형성될 수 있다는 결함을 가지고 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0009] 전술한 이유들로, 층 구조는 가시 스펙트럼 영역에서 높은 흡수율 및 낮은 반사율을 보이는 것이 요구되고, 또한, 독성 물질의 형성이 없고, 입자 잔여물 없이 에칭될 수 있다. 금속성 층 또는 서브층(sublayer)은 이 전체 조건을 만족하지 않는다.

[0010] 한편, 어떻게든 전술한 것들과는 다르게, 본 발명의 층은 전기적으로 도전성 타겟 물질을 전제로 하는, 품질을 이유로, DC 또는 MF 스퍼터링에 의해, 바람직하게 제조 가능한 것이어야 한다.

[0011] 따라서, 본 발명의 목적은 이러한 요건을 충족하는, 층 시스템 및 이의 제조에 적합한 스퍼터링 타겟을 제공하는 것이다.

[0012] 또한, 본 발명의 목적은 본 발명에 따른 층 시스템의 용도를 나타내는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0013] 본 발명에 따른 층 시스템
- [0014] 층 시스템에 관하여, 전술한 유형의 층 시스템으로부터 시작된 본 발명의 목적은, 흡수체층이 아-화학량론적(sub-stoichiometric) 산소 함량을 갖는 산화물 또는 산질화물(oxynitride)로부터 만들어지고, 및 380 nm 내지 780 nm의 파장 범위에서 층 시스템 전체적으로 1% 미만의 시각적 투과율(Tv; visual transmission) 및 6% 미만의 시각적 반사율(Rv; visual reflection) 및 550 nm의 파장에서 0.70 이상의 카파 흡수 인덱스(kappa absorption index)에 의해 특징지어지는 광 흡수를 갖는 본 발명에 의해 달성된다.
- [0015] 층 시스템은 관찰자에게 광학적으로 비-투명, 즉, 불투명하게 보이는 것이다. 가시 스펙트럼 범위(380 내지 780 nm)에서의 강한 흡수를 위해, 금속성 서브층으로 달성될 수 있는 것과 같이, 층 시스템은 1,500 nm(IR 영역)까지의 높은 흡수는 필요하지 않다. 적어도 후방 서브층, 관찰자에 의해 보여지는, 흡수체층에서, 380 nm 내지 780 nm의 파장 범위에서 1% 미만, 바람직하게는 0.2% 미만의 낮은 투과율(Tv)이 보장되어야 한다. 또한, 본 발명에 따른 층 시스템은 0.70 이상, 바람직하게는 1.0 이상, 및 특히 바람직하게는 1.5 이상의 카파 흡수 인덱스(550 nm에서 측정된)에 의해 특징지어지는, 특히 높은 광학적 흡수를 보여준다. 상기 카파 흡수 인덱스에 대하여, 이하가 적용된다:
- [0016]  $n \cdot \kappa = k$
- [0017] 여기서, n은 복합 굴절률의 실수 부분이며 k는 흡광 계수이고, 이는, 결국, 복합 굴절률에 적용되고
- [0018]  $N = n + i \cdot k$
- [0019] 층 시스템의 층의 굴절률에서의 허수 부분으로 인한 감소 기여도가 고려된다.
- [0020] 규칙으로서, 흡수체층은 가능한 한 높은 흡수가 요구되기 때문에, 카파의 상한은 명료하게 정의되지 않는다. 그러나, 2.5를 초과하는 매우 높은 카파 값에서는 흡수체층의 효과적인 반사방지 처리가 더욱 더 어려워진다.
- [0021] 광 흡수층은 광 산란 또는 입자의 층간(intercalation) 흡수 또는 그렇지 않으면 투명한 층 매트릭스에서 증착에 의해 얻을 수 있다. 그러나, 이러한 층이 추가의 제조 과정에서 에칭 공정을 실시하는 경우, 입자 또는 증착은 층 매트릭스와는 또다른 에칭 행동을 보일 수 있고, 층 시스템의 에칭동안 원하지 않는 입자 형성을 초래할 수 있다. 이는 특히 에칭하기 어려운 금속 입자, 예를 들어 귀금속 입자의 경우 그러하다.
- [0022] 이러한 상황을 피하기 위해, 본 발명에 따른 층 시스템에서 아-화학량론적 산화물 또는 아-화학량론적 산질화물로 이루어지는 흡수체층이 광-흡수 효과를 갖도록 의도된다. 이러한 물질은 비점유(unoccupied) O 또는 N 원자가를 갖는다. 산질화물의 경우에, 이는 질소 및 산소 모두의 결핍으로 해석될 수 있다. 비록 일반적으로 "아-화학량론" 또는 "아-화학량론적 산소 함량" 또는 "산소 결핍"이 언급되더라도, 명시적으로 언급되지 않는 한, 단순화를 위해 이하의 설명에서, "아-화학량론적(sub-stoichiometric) 질소함량"인 것으로 가정된다.
- [0023] 화학량론적 조성과 거리가 먼 물질은 분광기 하에 가시 파장 영역에서 분명한 또는 불분명한 흡수에 의해 상기 물질을 나타내는 산소 결핍 결함의 수를 나타낸다. 이를 위해 요구되는 결정 입자 또는 증착 없이, 오직 산소 결핍에 의해 380 nm 내지 780 nm의 파장 범위에서 흡수체층은 광학적으로 불투명하게 된다.
- [0024] 그러나, 고흡수 뿐만 아니라 동시에 저반사 또한 달성하기 위해, 층 시스템은 2 이상의 서브층을 포함한다. 흡수체층은 직접적으로 또는 간접적으로 -중간층을 통해- 반사방지층 위에 위치한다. 흡수체층은 실질적으로 "반사 적합층"으로서 역할한다. 흡수체층의 굴절률은, 바람직하게 직접적으로 연결된 매질, 예를 들어, 기판 또는 공기의 굴절률 내지, 흡수체층 또는 가능한 중간 층의 굴절률이다. 흡수체층의 두께는 시각적 반사율(Rv)이 6% 미만, 바람직하게는 2% 미만이 되도록 조절되어야 한다.
- [0025] 눈의 민감도에 대해 표준화된 시각적 반사율은 시각적 반사율(Rv)로 이해된다; 이 반사율은 유리 기판과, 관측자 측으로부터 기판과 인접한 매질 사이의 경계 표면에서 반사율의 추정을 가지고, 층 시스템의 총 반사율로부터 계산된다. 눈의 민감도에 대해 표준화된 투과율(Tv)은 1% 미만, 바람직하게는 0.2% 미만이다.
- [0026] 시각적 투과율/반사율(Tv, Rv)의 계산을 위해, 분광기의 측정 값은 눈의 민감도의 표준화된 인자와 섞여서, "통합(integrated)"되거나 더해진다. 눈의 민감도의 이러한 요소는 DIN EN 410에서 정의된다.
- [0027] 층 시스템의 일 실시예에서 반사방지층은 캐리어로서 역할하는 경우의 반투명한 물질로 이루어진 기판에 적용된다. 여기에서 상기 반사방지층은 상기 흡수체층보다 캐리어에 더 가깝다. 상기 기판은 일반적으로 유리 판, 플

라스틱 캐리어, 또는 호일이다. 추가의 기능적 층을 갖출 수 있는 흡수체층은, 직접적으로 또는 1개 또는 복수개의 중간 층을 통해, 반사방지층을 뒤따른다.

[0028] 흡수체층의 본질적인 기능은 반사방지층을 통해 입사하는 광학적 복사를 가능한 한 많이 흡수하는 것이다. 상기 흡수체층의 물질과는 별개로, 이 기능의 실현을 위한 파라미터는 층 두께 및 산소 결핍도이다. 층이 두꺼워지고 산소 결핍이 높아지면, 흡수체층의 전기 전도도 및 흡수 용량이 높아진다. 이러한 파라미터는 한편으로는 층 시스템의 높은 흡수 내지 다른 한편으로는 낮은 전기 전도도 사이에서 최적의 절충을 위해 설계된다. 상기 물질에 관해서는, 흡수체층이 주요 성분으로서 금속 Nb, Ti, Mo, W, V의 산화물 또는 이의 혼합물을 포함할 때 유리하다는 것이 밝혀졌다.

[0029] 상기 물질로부터 유래된 이러한 산화물 및 질소성 산질화물은 산소 결핍(산질화물의 경우에, 질소 결핍으로도 해석되어야 하는)의 존재 하에 가시 파장 영역에서 명백히 확인한 흡수를 나타낸다. 또한, 이러한 물질은 아-화학량론적 상(phase)이 결정 증착, 분리 구조 또는 금속 클러스터와 같은, 에칭이 어려운 구조를 형성하는 경향을 보이지 않는다는 장점을 가진다.

[0030] 이와 관련하여 X-선 회절계 측정에 의해 검출가능한 결정 구조를 가지지 않는다는 의미에서, 흡수체층이 광학적으로 균질한 구조를 갖는 경우에 특히 유리하다.

[0031] 따라서, 이는 또한 예를 들어 불소 이온 또는  $KOH+H_2O_2$ 를 기조로 하는 조성물(formulation)로 에칭하는 동안, 균질한 에칭 행동으로 이끈다. 이렇게 특징지어진 층은 심지어 투과형 전자 현미경으로 보더라도 2 nm의 분해능 한계까지 어떠한 구조도 보이지 않는다. 그러나, 열역학적으로, 비정질(amorphous) 구조는 불안정해서, 결정 증착이 어닐링 또는 가열로 인해 형성될 수 있다.

[0032] 유전체 반사방지층의 형성을 위해, 동일한 물질이 기본적으로 및 바람직하게 흡수체층으로서, 그러나 완전한 화학량론 또는 기껏 덜 확인한 산소 결핍으로 여겨진다. 반사방지층 또한 확실한 산소 결핍을 보이는 때 유리하다는 것이 밝혀졌지만, 상기 산소 함량은 화학량론적 산소 함량의 94% 이상이다. 흡수체층 뿐만 아니라, 반사방지층 또한 특정한 흡수율을 만들기 때문에, 필요한 총 흡수율을 보장하기 위한 층 시스템의 총 두께가 낮게 유지될 수 있다.

[0033] 그러나, 반사방지 코팅에 대해 문헌에서 사용되는, 다른 유전체 층 시스템은, 예를 들어,  $AlN$ ,  $SnO_2$ ,  $Si_3N_4$ ,  $HfO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , 실리콘 산질화물,  $Nb_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $WO_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $ZnO$  또는 이의 혼합물이 적합하다.

[0034] 반사방지층의 기능, 즉, 가시 파장 영역에서 입사되는 빛의 반사를 가능한 한 작게 유지하는 것은 기관에 적용되고,  $n_s < n_R < n_A$  이고,  $n_s$ 는 기관의 굴절률이고  $n_A$ 는 흡수체층의 굴절률인, 굴절률  $n_R$ 을 갖는다는 점에서 유리하게 실현되는 것이다.

[0035] 비록 반사방지층 및 흡수체층으로 이루어진 이중 층을 구현하는 것이 기술적으로 더 쉽지만, 아-화학량론 산소로 등급이 매겨진 복수개의 층으로 구성된 층 시스템의 적체 또한 가능하며, 또는 관찰자의 관찰 방향에서 본 구배 층(gradient layer)은 점점 더 많은 산소 소모를 하게된다.

[0036] 한편으로는 가능한 한 높은 광학적 흡수 내지, 다른 한편으로는 우수한 반사방지 코팅 및 에칭성 사이에서의 최적의 절충은, 흡수체층의 산소 함량이 화학량론적 산소 함량의, 65% 내지 90%, 바람직하게는 70% 내지 85%라면 달성된다.

[0037] 흡수체층은 완전한 화학량론적 유전체 층에서 발견될 10% 내지 35%, 바람직하게는 15% 내지 30%의 산소 원자가 부족하다. 35% 초과 높은 산소 결핍에서 상기 층은 너무 금속같이(metal-like) 되고, 반사는 증가한다. 또한, 에칭 동안에 점점 더 많은 잔여물이 형성될 수 있다.

[0038] 흡수는 두께가 증가함에 따라 증가된다. 충분히 높은 흡수 용량의 면에서, 상기 흡수체층은 400 nm 미만, 바람직하게는 140 nm 내지 250 nm의 범위의 두께를 갖는다.

[0039] 입사광에 대하여 반대방향으로, 가능한 한 낮은 반사, 및 흡수체층으로 우수한 반사 적합성을 달성하기 위해, 반사방지층은 55 nm 미만, 바람직하게는 35 nm 내지 50 nm의 범위의 두께를 갖는다.

[0040] 제조 비용 관점에서, 주어진 최대 투과율을 관찰하기 위해 상기 층 시스템의 총 두께는 가능한 한 작게 한다. 여기서 필수적 파라미터는 산소 결핍 및 흡수체층의 두께이다. 필요한 최소 두께는 실험에서 쉽게 결정될 수 있다. 전형적으로, 반사방지층 및 흡수체층의 총 두께는 180 nm 내지 455 nm, 바람직하게는 190 nm 내지 300 nm의

범위에 있다.

- [0041] 본 발명에 따른 스퍼터링 타겟
- [0042] 가장 쉬운 방법은 금속성 타겟을 사용하는 것이고, 여기서 흡수체층의 산소 결핍이, 예를 들면, 다른 산소 첨가 하에 금속 타겟의 부분적 반응성 스퍼터링에 의해 조절될 수 있다. 그러나, 상기 방법은, 종종 낮은 공정 안정성을 수반하고, 특히 넓은 면적 코팅의 경우, 기술적 실행 한계에 부딪히는, 타겟 환경에서 산소 함량의 정확하고 일정한 조절을 필요로 한다.
- [0043] 이러한 단점을 회피하기 위해, 본 발명에 따른 스퍼터링 타겟에서,  $Nb_2O_{5-x}$ ,  $TiO_{2-x}$ ,  $MoO_{3-x}$ ,  $WO_{3-x}$ ,  $V_2O_{5-x}$  ( $x>0$ ) 또는 이의 혼합물만을 기초로하는 아-화학량론적 산화물 또는 산질화물의 환원된 산화물 상에 의해, 또는 금속성 혼합물과 환원된 산화물 상에 의해 조절되는 산소 결핍을 갖는, 산화 물질로 이루어지도록 의도된다.
- [0044] 스퍼터링 타겟의 산화물 또는 질화물은 화학량론적 조성에 비해 산소 또는 질소의 결핍을 나타낸다. 그러므로 상기 스퍼터링 타겟이, 전기적으로 도전성의 상(conductive phase)이 없이 충분히 도전성이거나, 이미 이들의 적은 비율로 존재하는 경우이므로, 스퍼터링 타겟은 DC 또는 MF 스퍼터링으로 처리될 수 있다. 이를 위해 스퍼터링 타겟의 구체적인 전기 저항은 바람직하게는 10 ohm\*cm 미만이고, 특히 바람직하게는 1 ohm\*cm 미만이다.
- [0045] 본 발명에 따른 스퍼터링 타겟에서, 본 발명에 따른 층 시스템의 산소 결핍은 실질적으로 이미 주어지므로, 스퍼터링 타겟의 산소 결핍은 각각 스퍼터링될 층에 정확하게 또는 대략적으로 대응한다. 스퍼터링 동안 상기에 나타난 아-화학량론적 산화물 또는 질화물은 산소 또는 질소를 흡수할 수 있다. 반응성 기체(특히 산소)의 적은 첨가에 의해 층 화학량론의 미세한 조절이 달성될 수 있기 때문에, 높은 반응성 환경에서 금속 타겟의 스퍼터링 동안 전술한 기술적 어려움이 회피된다. 산소와는 별개로, 질소 같은 다른 반응성 기체의 첨가 또한 적합하다.
- [0046] 아-화학량론적 산소 함량은 스퍼터링 타겟에서 아-화학량론적 금속 산화물만으로 또는 화학량론적 또는 약간만의 아-화학량론적 금속 산화물에 의해 조절될 수 있고, 따라서 전기적으로 도전성 금속 산화물은 부가적으로 금속성 물질과 혼합된다. 마지막으로 언급된 실시예는, 강력하게 최대 35%까지의 산소결핍을 갖는 아-화학량론적 산화물이 거의 실현가능하지 않기 때문에, 일반적으로 선호된다. 금속성 혼합물은 바람직하게는 원소 Nb, Ti, Mo, W, Ta 및 V의 1 이상을 포함한다.
- [0047] 바람직하게는, 아-화학량론의 환원된 산화물 상,  $Nb_2O_{5-x}$ ,  $TiO_{2-x}$ ,  $MoO_{3-x}$ ,  $WO_{3-x}$ ,  $V_2O_{5-x}$  ( $x>0$ ) 또는 이의 혼합물을 기초로 하는 전기적 도전성 산화물 또는 산질화물에 의해서만, 또는 금속성 혼합물과 환원된 산화물 상에 의해서만 조절되는 산소 결핍을 갖는 물질이 타겟 물질로서 사용된다.
- [0048] 스퍼터링 타겟의 상기 산소 결핍은, 산소 함량이 화학량론적 산소 함량 또는 화학량론적 산소 및 질소 함량의 각각의, 65% 내지 90%, 특히 바람직하게는 70% 내지 85%인 환원도로 바람직하게 정의된다.
- [0049] 그러한 스퍼터링 타겟은 유리하게는 10 ohm\*cm 미만, 바람직하게는 1 ohm\*cm 미만의, 낮은 전기 저항에 의해 식별될 수 있다.
- [0050] 그것은 금속성 혼합물이 50% 이상, 바람직하게는 70% 이상일 때, 흡수체층의 아-화학량론의 조절에 유용한 것으로 밝혀졌다.
- [0051] 스퍼터링 동안 타겟 물질의 환원 가능한 산화물 또는 질화물 성분은 금속성 혼합물에 산소 또는 질소를 제공한다. 최종 분석에서 설정된 불충분한 산소의 양이 증착된 층에 설정된다. 타겟 물질에서 금속성 혼합물의 양은 바람직하게는 이 불충분한 양의 50% 이상이 되도록 설계된다.
- [0052] 만약 타겟 물질이 Nb 및 Mo 뿐만 아니라 1 이상의 이의 산화물, 바람직하게는 아-화학량론적 산소 함량을 갖는 니오븀 산화물을 포함한다면 흡수체층에 특히 좋은 결과가 달성된다.
- [0053] 본 발명에 따른 스퍼터링 타겟의 특히 바람직한 실시예는 x는 0.01 내지 0.3인  $Nb_2O_{5-x}$  및 Mo로 이루어지며, 상기 Mo 함량은 바람직하게는 20 중량% 내지 60 중량%, 특히 바람직하게는 36 중량% 내지 50 중량%이다.
- [0054] 스퍼터링 타겟의 선택 가능하고 동등하게 적합한 실시예에서, 타겟은 Ti 및 Mo 및 1 이상의 이의 산화물을 포함하며, 상기 Mo 함량은 바람직하게는 30 중량% 내지 65 중량%, 바람직하게는 40 중량% 내지 55 중량%이다.
- [0055] 환원도가 스퍼터링 타겟의 두께 위에서 가능한 한 일정할 때 유리한 것으로 밝혀졌다. 따라서, 아-화학량론적 산화물 또는 산질화물은 바람직하게는 평균값에서 +5%(상대적) 이하의 스퍼터링 타겟 산란(sputtering target

scatters)의 두께 위의 5 이상의 지점에서 측정된 환원도를 갖는다.

- [0056] 환원도는 공기에서 1000 °C에서 재산화되는 동안의 중량 증가에 의해 측정된다. 환원도의 분산을 측정하기 위해, 1g의 중량을 갖는 5개 이상의 샘플을 타겟 층의 두께 위에서 타겟 층의 상이한 두께 부분으로부터 취하고, 이들 샘플에 대해 공기에서 1000 °C에서 재산화 동안의 중량 증가가 측정된다. 평균 값은 측정된 중량 증가의 산술 평균을 따른다.
- [0057] 균질 환원도는 스퍼터링 공정 동안 높은 공정 안정성 및 재생가능한 특성을 갖는 스퍼터링 층의 생성에 기여한다.
- [0058] 이러한 관점에서 금속성 혼합물은 평균값에서 +/-5%(상대적) 이하의 스퍼터링 타겟 산란의 두께 위의 5 이상의 지점에서 측정된 금속 함량을 정의하는 것이 유용한 것으로 밝혀졌다.
- [0059] 층 시스템 제조를 위한 본 발명에 따른 방법
- [0060] 본 발명에 따른 층 시스템 제조를 위한 방법과 관련하여, 전술한 유형의 방법으로부터 시작된 전술한 목적은 본 발명에 따른 산소 결핍을 갖는 스퍼터링 타겟이 사용되는 것에 의해 본 발명이 달성되며, 아-화학량론적 산소 함량을 갖는 산화물로부터 또는 산질화물로부터의 흡수체층의 증착을 위해, 10 체적% 이하, 바람직하게는 5 체적% 이하의 반응성 기체 함량이 스퍼터링 환경에서 얻어지는 방식으로 반응성 기체가 산소 및/또는 질소의 형태로 스퍼터링 환경에 혼합된다.
- [0061] 본 발명에 따른 방법은 한편으로는 반응성이 거의 없는 스퍼터링 환경 및 다른 한편으로는 아-화학량론적 산화물 또는 산질화물의 타겟의 사용의 상호작용에 의해 식별된다. 증착된 층은, 그것의 화학적 조성에서, 사용된 타겟 물질의 화학적 조성과 실질적으로 다르지 않다. 이는 스퍼터링 공정의 안정한 관리 및 증착된 층의 물성의 재현가능한 조절을 허용한다.
- [0062] 이는 또한, 이 공정의 특히 바람직한 변형에 의해 뒷받침되며, 여기서, 이상적 화학량론에 기초하여 매번, 스퍼터링 타겟의 물질의 산소 및 질소의 양이 흡수체층의 산화물 또는 산질화물의 산소 및 질소의 양과 다르지 않거나 +/-20% 이하, 바람직하게는 +/-10% 이하로 다르다.
- [0063] 전체적으로 스퍼터링 타겟의 두 물질, 즉, 스퍼터링 타겟의 산화물 또는 산질화물 상(phase) 및 금속성 혼합물의 가능한 기여도의 고려 및 제조되는 상기 흡수체층은, 완전한 화학량론적인 물질과 비교하여 산소 또는 질소의 결핍을 보여준다. 본 발명에 따른 방법에서 타겟 물질에서의 산소의 결핍은 흡수체층에서의 산소의 결핍 만큼 크거나, 또는 약간 더 현저하도록 의도 된다. 보다 상세하게, 스퍼터링 타겟의 물질의 산소 및 질소의 양은, 흡수체층의 산소/질소의 양의 50% 이상, 바람직하게는 70% 이상이다.
- [0064] 이 때문에 타겟 물질은 변하지 않는 형태로, 또는 약간만 산화되어 흡수체층의 아-화학량론적 산화물/산질화물로 전환가능하다. 여기서, 스퍼터링 공정에서의 어느 정도의 산소 손실이 흡수체층의 원하는 아-화학량론의 조절에 작은 기여를 할 수 있다는 것을 주목해야한다.
- [0065] 특히 간단한 과정에서 반사방지층 및 흡수체층은 동일한 타겟 조성을 사용하여 증착되는데, 반사방지층의 증착이 수행되는 동안의 스퍼터링 환경은 흡수체층의 증착이 수행되는 동안 보다 더 높은 반응성 기체 함량을 갖는다.
- [0066] 여기서, 반사방지층의 증착이 수행되는 동안의 반응성 기체의 첨가는 반사방지층이 유전체가 되기에 충분히 높다.

**발명의 효과**

- [0067] 층 시스템에 관하여, 전술한 유형의 층 시스템으로부터 시작된 본 발명의 목적은, 흡수체층이 아-화학량론적 산소 함량을 갖는 산화물 또는 산질화물로부터 만들어지고, 및 380 nm 내지 780 nm의 파장 범위에서 층 시스템 전체적으로 1% 미만의 시각적 투과율(Tv; visual transmission) 및 6% 미만의 시각적 반사율(Rv; visual reflection) 및 550 nm의 파장에서 0.70 이상의 카파 흡수 인덱스에 의해 특징지어지는 광 흡수 갖는 본 발명에 의해 달성된다.

**도면의 간단한 설명**

- [0068] 구체적으로,

- 도 1은 단면에서의 본 발명에 따른 층 시스템의 개략적인 대표도이고,;
- 도 2는 최대 배율에서의 층 시스템의 절단의 TEM 이미지이며,;
- 도 3은 층 시스템의 물질의 X-선 회절 다이어그램이며,;
- 도 4는 기판 측면에서 보여지는, 층 시스템의 분광 투과율 및 반사율을 나타내는 다이어그램이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0069] 본 발명은 이하에서 특허 도면 및 구체예를 참고로 하여 더 상세하게 설명된다.
- [0070] 구체예
- [0071] 도 1은 본 발명에 따른 2개의 층, S1, S2로 이루어진 층 시스템(1)을 개략적으로 보여준다. 첫번째 층은 투명한 유리판(3)에 적용되는 반사방지층(S1)이고, 두번째 층은 반사방지층(S1) 위에 제조된 흡수체 층(S2)이다.
- [0072] 각각의 층(S1 및 S2)은 다른 산소 결합을 갖는 산화물 층으로 이루어진다. 상기 산화물은 원소 Nb, Ti, V, Mo, W의 1 이상을 포함한다.
- [0073] 반사방지층(S1)의 산소 함량은 화학량론적 산소 함량의 94% 이상이다. 흡수체층(S2)의 산소 함량은 더 낮고 화학량론적 산소 함량의 65% 내지 90%의 범위에 있다. 상기 층들의 산소 함량은 EPMA(Electron Probe Microprobe Analysis) 측정에 의해 결정된다. 전자선(electron beam)은 샘플로 향하고, 이에 따라 생성된 X-선 방사선이 분석된다. 상대적 측정 오차가 약 3-4% 이고, 아-화학량론적 층의 산소 함량이 약 +1 at%로 결정될 수 있도록 표준에 대해 보정될 수 있다. 기판에 인한 측정 오차를 배제하기 위해서는, 이를 위해 1 μm 초과의 두께를 가진 층이 가장 바람직하게 제조되어야 한다.
- [0074] 반사방지층(S)의 층 두께는 43 nm이고 흡수체층(S2)의 층 두께는 170 nm이다. 실시예에서 S1 층 및 S2 층은 둘 다, Nb<sub>2</sub>O<sub>4.99</sub>는 별개로, 25 체적%(43.1 중량%에 상응) Mo를 또한 포함하는, 타겟으로부터 스퍼터링 되었다.
- [0075] 층 시스템은 관찰자가 기체 판(3)에서 보는 방향에서 거의 불투명하고, 동시에 거의 블랙이다.
- [0076] 도 2는, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와는 별개로, 20 체적%(36.2 중량%에 상응) Mo를 포함하는, 층(S2)의 최대 분해능의 TEM 이미지를 보여준다. 금속 증착은 검출될 수 없다.
- [0077] 이 결과는 도 3에서의 층 물질의 X-선 회절 다이어그램에 의해 확인된다. 분명한 회절 선은 검출될 수 없다; 상기 물질은 X-선 비정질이다.
- [0078] 본 발명의 방법에 따라 제조된 층 시스템의 실시예
- [0079] 표 1은 사용된 스퍼터링 타겟의 각각의 금속 함량뿐만 아니라, Mo를 갖는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 층 시스템을 위한 S1 층 및 S2 층의 층 두께, 및 증착 조건을 또한 보여준다. 층 스택에서의 측정결과는 투과율(Tv) 및 반사율(Rv)(비코팅 유리 기판의 전면에서의 반사율에 대해 4% 미만), 및 550 nm 에서의 카파 흡수 인덱스에 관하여 표 2에 나타냈다.

**표 1**

**(증착 조건)**

No.	매트릭스	금속	S1 Mo [중량%]	S1 d [nm]	S1 에 대한 O <sub>2</sub> [sccm]	S2 Mo [중량%]	S2 d [nm]	S2 에 대한 O <sub>2</sub> [sccm]
1	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mo	43.1	40	40	43.1	170	0
2	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mo	36.2	46	30	36.2	360	10
3	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mo	36.2	46	30	36.2	450	10
4	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mo	36.2	46	30	36.2	650	10
5	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mo	10.7	43	10	36.2	650	10

[0080]

**표 2**

**(층 물성)**

No.	매트릭스	금속	S1 Mo [중량%]	S1 d [nm]	S2 Mo [중량%]	S2 d [nm]	Rv [%]	Tv [%]	550 nm 에서의 Kappa
1	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mo	43.1	40	43.1	170	0.9	0.08	1.78
2	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mo	36.2	46	36.2	360	0.9	0.15	0.75
3	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mo	36.2	46	36.2	450	1.0	0.02	0.75
4	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mo	36.2	46	36.2	650	0.9	<0.01	0.75
5	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mo	10.7	43	36.2	650	1.2	<0.01	0.75

[0081]

[0082]

표시된 Mo의 중량 비(중량%)에 대한 설명: 이 표시는 각각 타겟 물질의 Mo 금속의 함량을 말한다. 층에서 및 특히 흡수체층(S2)에서, 비정질 구조는 정확한 방식으로 측정될 수 없는 N 및 Mo로의 산소의 배분과 함께 아-화학량론적 산화물 Nb-Mo-O<sub>x</sub>로부터 생성된다.

[0083]

380-780 nm의 파장 범위에서 시각적 투과율(Tv < 1%, 바람직하게는 Tv < 0.2%) 및 시각적 반사율(Rv < 6%, 바람직하게는 Rv < 2%)에 대한 요구는 모든 층 시스템에 의해 실현된다. 그러나, 반사방지층(S1)에 대한 낮은 Mo 함량을 갖는 층 시스템 No.5는, 크게 증가된 시각적 반사율(Rv)을 보여준다.

[0084]

층 시스템 No.2 내지 No.5의 광학적 흡수는 0.75(550 nm에서)의 카파 값에 의해 특징지어진다. 층 시스템 No.1은 특히 낮고, 높은 흡수층에 적합하다; 그것의 흡수는 1보다 훨씬 큰 카파 값에 의해 식별된다.

[0085]

다른 방법에 의해 제조된 층 시스템의 실시예

[0086]

반면, 표 3은 부분적 반응성 금속 스퍼터링 타겟에 의해 제조된 층 시스템의 적체 및 측정 결과를 요약한다.

**표 3**

**(층 물성)**

No.	S1 층				S2 층		물성		
	매트릭스	금속	Mo (중량%)	d [nm]	매트릭스	D [nm]	Rv [%]	Tv [%]	550 nm 에서의 Kappa
6	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mo	36.2	45	NbO <sub>x</sub>	400	0.7	0.09	0.751
7	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mo	43.1	49	NbO <sub>x</sub>	400	1.0	0.1	0.751
8	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mo	36.2	37	TiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	528	1.1	0.1	0.560
9	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mo	43.1	40	TiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	525	1.9	0.09	0.560
10	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mo	36.2	40	WO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	650	1.4	0.1	0.460
11	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mo	43.1	45	WO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	640	2.2	0.1	0.460

[0087]

[0088]

표 2 및 표 3의 비교는, 금속성 타겟의 부분적 반응성 스퍼터링에 의해 제조된 층 시스템 No.6 내지 No.11이 증가된 흡수(카파)를 나타내지 않지만, 상당한 금속 양으로 도전성 산화물 타겟을 스퍼터링 함으로써 본 발명에 따른 방법을 기초로 하여 제조된, 표 2의 층 시스템 No.1 내지 No.5 보다 더 낮은 흡수를 보이는 경향이 있다는 것을 보여준다. 또한, 금속성 타겟의 부분적 반응성 스퍼터링은 스퍼터링 환경에서의 반응성 기체의 많은 양을 이유로운 공정 제어 및 코팅 공정의 결과 불안정성 측면에서 단점을 갖는다.

[0089]

본 발명에 따른 방법에 관한 구체예

- [0090] 이하에서, 본 발명에 따른 층 구조를 제조하는 방법이 실시예에 관하여 보다 상세하게 설명된다.
- [0091] 25  $\mu\text{m}$ 의 평균 그레인(grain) 크기를 갖는 64 중량%  $\text{Nb}_2\text{O}_{4.99}$  및 36 중량% Mo의 분말 혼합물은 워블 믹서(wobble mixer)에서 1 시간 동안 집중적으로 혼합되어, 그 결과  $\text{Nb}_2\text{O}_{4.99}$ 에서 Mo 입자의 미세한 단분산 분포를 초래한다. 이어서, 상기 혼합물은 75 mm의 직경 및 15 mm의 높이를 갖는 그래파이트 몰드에 채워진다. 둥근 블랭크(blank)는 1200  $^{\circ}\text{C}$  및 30 MPa에서 환원 조건 하에서 고온 압착에 의해 이론적 밀도의 85%를 초과하여 압축된다. 결과적인 구조는 25  $\mu\text{m}$ 의 평균 그레인 크기를 갖는 Mo 입자가 매립된  $\text{Nb}_2\text{O}_{4.99}$  매트릭스로 이루어진다.
- [0092] 유추해보면, 두번째 스퍼터링 타겟은 57 중량%의  $\text{Nb}_2\text{O}_{4.99}$  및 43 중량%의 Mo로 제조되고, 세번째 스퍼터링 타겟은 89 중량%의  $\text{Nb}_2\text{O}_{4.99}$  및 11 중량%의 Mo로 제조된다. 마지막으로 언급된 스퍼터링 타겟, 10  $\mu\text{m}$  미만의 그레인 크기를 갖는 Mo 분말은 특히 균일한 Mo 분포를 제조하기 위해 선택되었다.
- [0093] 스퍼터링 타겟은 1 ohm\*cm 미만의 특정한 전기 저항을 갖는다.
- [0094] 상기 스퍼터링 타겟을 사용하여, DC 스퍼터링에 의해 2겹의 층 구조(S1, S2)는 2 cm \* 2 cm 크기의 유리 기판(3) 및 1.0 mm의 두께에 적용된다. 첫번째 층(S1)은 유리 기판(3)에 적용되고 이어서 두번째 층(S2)이 적용된다. 스퍼터링 동안의 층 두께, 타겟 물질 및 산소 유동(flow)은 표 1에서 볼 수 있다.
- [0095] 남은 스퍼터링 파라미터는 다음과 같다:
- [0096] 잔류 기체 압력:  $2 * 10^{-6}$  mbar
- [0097] 공정 압력: 200 sccm 아르곤에서  $3 * 10^{-3}$  mbar
- [0098] 특정 캐소드 용량:  $5 \text{ W}/\text{cm}^2$
- [0099] 반사방지층(S1)이 거의 투명해지도록 산소 유동이 선택되었다.
- [0100] 반면, 추가의 산소가 스퍼터링 동안 첨가되지 않는다면 흡수체층(S2)에서의 최적의 결과는 높은 광학적 흡수(또는 주어진 층에서의 작은 층 두께)의 관점에서 실현된다.
- [0101] 표 2에서 언급된 층 시스템에서, 층 시스템은 2개의 층의 증착을 위해 오직 하나의 스퍼터링 타겟 조성을 필요로 한다. 여기서 다른 산소 화학량론은 스퍼터링 동안 산소 유동에 의해서만 조절된다. 예를 들어, 30 sccm의 산소 유동(구체예에서, 이는 스퍼터링 환경에서 13 체적% 산소이다)은 어떠한 문제없이 여전히 기술적으로 다루어질 수 있는 산소 유동에 상응한다.
- [0102] 이러한 조건에서 반사방지층(S1)이 거의 완전한 산화물(oxidic)인 반면, 흡수체층(S2)은 타겟의 산소 결핍을 대략적으로 나타낸다. 완전한 산화물 타겟으로부터 완전한 유전체 층을 얻기 위해, 주어진 조건 하에서 펌프에 의한 산소의 결손을 보상하기 위해 작은 시스템-특정 산소 흐름이 요구된다. 산소 결핍을 갖는 타겟으로부터 유전체 층을 증착하기 위해, 첫번째 근사치에서, 상기 층을 위하여 사용된 타겟의 금속 함량(산소 결핍)에 비례하는 산소 유동이 필요하다. 사용된 실험 시스템 및  $\text{Nb}_2\text{O}_{4.99}+\text{Mo}$ 의 층에 대하여, 상기 근사치는 다음과 같다:
- [0103] sccm의 산소 유동 = 중량%의 타겟의 Mo 함량.
- [0104] 다른 스퍼터링 시스템 및 타겟 혼합물에 대해 먼저 실험에 기초하여 결정되는 다른 값을 얻고, 산소 유동은 이에 따라 조절되어야 한다. 이러한 방법으로 제조된 층 구조의 물성은 표 2에서 언급되었고 다음과 같이 요약될 수 있다:
- [0105] ● 시각적 반사율(비코팅 기판 측면의 측정에 의해 약 4% 반사율의 감소한 후): <1%
- [0106] ● 시각적 투과율: <0.2%
- [0107] ● 카파 흡수 계수: 0.75 내지 1.78
- [0108] 전체적으로,  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Mo}$  층 구조의 흡수는 따라서 99.8 %보다 높다.
- [0109] 도 4에서 표 1 및 2의 샘플 No.1에 따른 유리/ Mo-Nb-Ox/ NbOx의 층 시스템에 대한 투과율(T)[%] 및 반사율(R)[%]이 측정 파장( $\lambda$ )[nm]에 대해 플롯을 도시한다. 여기서, 반사방지 코팅되지 않은 유리 기판의 전면에서의 반사는 아직 감소되지 않았다. 그러므로 투과율(T)는 380 nm 내지 780 nm의 넓은 파장 범위에 걸쳐 1%

미만이다. 여기서, 측정된 반사율은 11% 미만이므로, 반사방지 코팅되지 않은 유리-플레이트 전면에서의 반사에 의한 4%의 반사율 값의 감소 후에, 층 시스템에 실제로 속해야 하는 7% 미만의 반사율을 얻는다.

[0110]

층 구조가 최대 5일 동안 18 내지 24°C 및 50 내지 60%의 상대 습도에서 보관될 때, 광학적 물성은 근소하게만 변화한다. Rv 및 Tv의 변화는 매번 검출 한계 아래였다.

[0111]

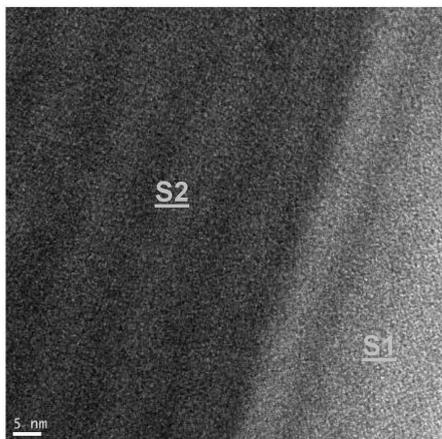
이에 따라 제조된 층은, 예를 들어 KOH+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액에서의 에칭에 의해, 좋지 않은 금속 입자의 형성 없이 구조화 될 수 있다. 다른 에칭 방법, 예를 들어, 스퍼터링 에칭에서도, 좋지 않은 입자 형성은 관찰되지 않는다.

**도면**

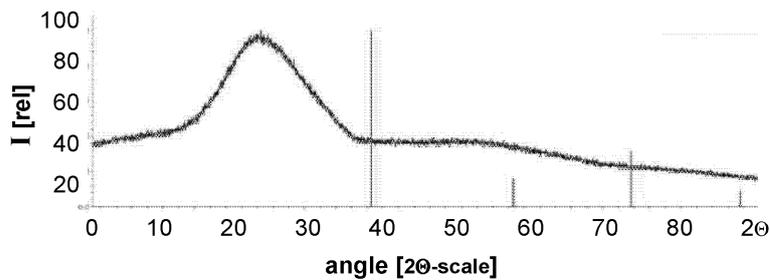
**도면1**



**도면2**



**도면3**



도면4

