



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년10월19일
 (11) 등록번호 10-1910315
 (24) 등록일자 2018년10월15일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01F 5/28 (2006.01) *C01B 9/08* (2006.01)
C03C 17/22 (2006.01) *H01L 31/0216* (2014.01)
- (52) CPC특허분류
C01F 5/28 (2013.01)
C01B 9/08 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7036802(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2013년09월18일
 심사청구일자 2017년12월20일
- (85) 번역문제출일자 2017년12월20일
- (65) 공개번호 10-2018-0001576
- (43) 공개일자 2018년01월04일
- (62) 원출원 특허 10-2015-7010192
 원출원일자(국제) 2013년09월18일
 심사청구일자 2015년06월10일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2013/069412
- (87) 국제공개번호 WO 2014/044726
 국제공개일자 2014년03월27일
- (30) 우선권주장
 12184916.0 2012년09월18일
 유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
 KR1020070050052 A*
 KR100628033 B1
 WO2009107665 A1
 Dalton Transactions, Vol.41, pp. 2360-2366
 (2012.01.03.)*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 나노플루오르 게엠베하
 독일, 12489 베를린, 루도베르 샤우세 29
- (72) 발명자
 챔니츠, 에르하르트
 독일, 10405 베를린, 프렌즐라우에르 알레 218
- (74) 대리인
 강명구, 이경민

전체 청구항 수 : 총 14 항

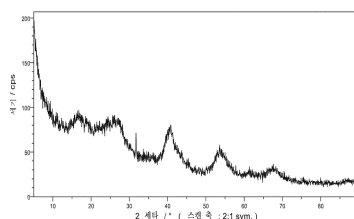
심사관 : 장기완

(54) 발명의 명칭 **마그네슘 염의 첨가를 포함하는, 알콕사이드로부터 마그네슘 플루오라이드 졸 용액을 제조하기 위한 공정**

(57) 요약

본 발명은 마그네슘 플루오라이드(MgF₂) 졸 용액 획득 방법에 관련되고, 이는 비수성 용매 중의 마그네슘 알콕사이드 전구물질을 제공하는 단계 및 1.85 내지 2.05 몰당량의 비수성 플루오린화수소산을 첨가하는 단계를 포함하며, 반응이 강한 휘발성 산의 염의 군, 예컨대 마그네슘의 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드, 니트레이트(뒷면에 계속)

대표도



또는 트리플레이트로부터 선택되는 제2 마그네슘 플루오라이드 전구물질의 존재, 또는 촉매적 양의 강한 휘발성 산; 및/또는 강한 휘발성 산의 염의 군, 예컨대 리튬, 안티몬, 주석 칼슘, 스트론튬, 바륨, 알루미늄, 규소, 지르코늄, 티타늄 또는 아연의 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드, 니트레이트 또는 트리플레이트로부터 선택되는 부가적 비-마그네슘 플루오라이드 전구물질의 존재에서 진행됨을 특징으로 한다. 본 발명은 또한 졸 용액, 본 발명의 졸 용액을 코팅으로서 표면에 도포하는 방법, 및 이에 의하여 획득된 반사방지 코팅에 관련된다.

(52) CPC특허분류

C03C 17/22 (2013.01)

H01L 31/02167 (2013.01)

C01P 2002/72 (2013.01)

C01P 2002/86 (2013.01)

C01P 2004/52 (2013.01)

C01P 2004/64 (2013.01)

C01P 2006/22 (2013.01)

C03C 2218/113 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

마그네슘 플루오라이드(MgF₂) 졸 용액 획득 방법에 있어서, 다음 단계를 포함하고,

- a. 비수성 용매 중의 마그네슘 알콕사이드를 제1부피로 제공하는 단계 및
- b. 제2부피로, 1.85 내지 2.05 몰당량의 무수 하이드로젠 플루오라이드(HF)(n_{HF})를 상기 마그네슘 알콕사이드에 첨가하는 단계,

다음을 특징으로 하는 방법

- c. 상기 마그네슘 알콕사이드와 무수 하이드로젠 플루오라이드 사이의 반응이 다음의 존재에서 진행됨:

Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Al³⁺, Si⁴⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺ 및 Zn²⁺의 군으로부터 선택되는 비-마그네슘 금속의 적어도 하나의 부가적 플루오라이드 전구물질,

여기서 부가적 비-마그네슘 플루오라이드 전구물질은 상기 마그네슘 알콕사이드의 몰당량으로 측정하여 1% 내지 20% 범위인 양으로 존재하고,

다음 식에 따라 계산된 하이드로젠 플루오라이드의 첨가적 양(n_{adHF})을 단계 b의 플루오린화에 추가함:

$$n_{adHF} = (n_M * X_{첨가제}) * O_x * A, \text{ 여기서}$$

- n_M은 상기 마그네슘 알콕사이드의 몰량이고,
- X_{첨가제}는 상기 비-마그네슘 플루오라이드 전구물질의 몰 백분율이고, 여기서
 - X_{첨가제}는 상기 마그네슘 알콕사이드의 몰당량으로 측정하여 1% 내지 20%의 범위이고,
 - O_x는 상기 비-마그네슘 플루오라이드 전구물질의 금속의 산화 상태이고,
 - A는 0 < A ≤ 1로부터 선택됨.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 마그네슘 알콕사이드와 무수 하이드로젠 플루오라이드 사이의 반응이 상기 마그네슘 알콕사이드의 몰당량으로 측정하여 1 내지 10%인 양의 강한 휘발성 산의 존재에서 진행되는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 비수성 용매는 에탄올이고 상기 졸 용액의 물 함량은 용액의 마그네슘 함량에 대하여 2.0 몰당량 이하인 방법.

청구항 4

마그네슘 플루오라이드 졸 용액, 상기 용액은 일정량의 MgF₂ 입자 및 일반식 MF_mB_{x-m}를 특징으로 하는 일정량의 첨가제 입자를 포함하고, 여기서 M은 Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺, Al³⁺, Si⁴⁺, Zr⁴⁺, Sn⁴⁺, Sb³⁺, Sb⁵⁺, 또는 Ti⁴⁺로부터 선택되고, B는 음이온 리간드이고, x는 금속 M의 산화 상태와 같고, m은 금속 M의 산화 상태와 같거나 더 작고, 여기서 상기 첨가제 입자의 양은, 첨가제 대 MgF₂의 몰당량으로 측정하여 1:5 내지 1:100임.

청구항 5

삭제

청구항 6

제4항에 있어서, 하이드로할로젠산(HCl, HBr, HI) 또는 질산(HNO₃)의 존재를 특징으로 하는 마그네슘 플루오라이드 졸 용액.

청구항 7

제4항에 있어서, 상기 졸 용액은 다음을 포함함을 특징으로 하는 마그네슘 플루오라이드 졸 용액

- a. 20 nm보다 작은 MgF₂ 입자, 및 직경이 50 nm보다 작은 첨가제 입자.

청구항 8

제4항에 있어서, 상기 졸 용액은 0.2 mol/l 내지 1 mol/l의 마그네슘 함량을 가지고 상기 졸 용액은 실온에서 6 주 이상 동안 안정함을 특징으로 하는 마그네슘 플루오라이드 졸 용액

청구항 9

다음 단계를 포함하는, 기관의 표면을 코팅하는 방법

- a. 제1항에 따른 방법에 의하여 획득 가능한 마그네슘 플루오라이드 졸 용액, 또는 제4항에 따른 마그네슘 플루오라이드 졸 용액을 제공하는 단계;
- b. 상기 표면을 상기 마그네슘 플루오라이드 졸 용액과 접촉시키는 단계;
- c. 상기 표면을 건조하는 단계;
- d. 상기 표면을 제1열적 단계에서 15℃ 내지 480℃ 범위 또는 250℃ 내지 480℃ 범위의 제2온도에 노출시키는 단계.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 제1열적 단계 이후, 제2열적 단계가 적용되고 여기서 상기 표면은 250℃ 내지 480℃ 범위의 제2온도에 노출되는 방법.

청구항 11

제9항에 따른 방법에 의하여 획득된, 기관의 표면을 코팅하기 위한 코팅물.

청구항 12

제11항에 있어서, MF_mB_{x-m} 입자를 포함하고, 여기서 Mⁿ⁺는 Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺, Al³⁺, Si⁴⁺, Zr⁴⁺, Sn⁴⁺, Sb³⁺, Sb⁵⁺, 및 Ti⁴⁺의 군으로부터 선택되고, B는 음이온 리간드이고, x는 금속 M의 산화 상태와 같고, m은 금속 M의 산화 상태 m과 같거나 더 작은 코팅물.

청구항 13

제11항에 있어서, 첨가제 대 마그네슘 플루오라이드의 몰당량으로 측정하여 1:100 내지 1:5 범위의 일정량의 첨가제 입자를 포함하는 코팅물.

청구항 14

제11항에 따른 코팅물을 포함하는 기관의 표면.

청구항 15

마그네슘 플루오라이드(MgF₂) 졸 용액 획득 방법에 있어서, 다음 단계를 포함하고,

- a. 비수성 용매 중의 마그네슘 알콕사이드를 제1부피로 제공하는 단계 및
- b. 제2부피로, 1.85 내지 2.05 몰당량의 무수 하이드로젠 플루오라이드(HF)(n_{HF})를 상기 마그네슘 알콕사이드에

첨가하는 단계,

다음을 특징으로 하는 방법

c. 상기 마그네슘 알콕사이드와 무수 하이드로젠 플루오라이드 사이의 반응이 다음의 존재에서 진행됨:

Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} 및 Zn^{2+} 의 군으로부터 선택되는 비-마그네슘 금속의 적어도 하나의 부가적 플루오라이드 전구물질,

여기서 부가적 비-마그네슘 플루오라이드 전구물질은 상기 마그네슘 알콕사이드의 몰당량으로 측정하여 1% 내지 20% 범위인 양으로 존재하고,

하이드로젠 플루오라이드의 첨가적 양(n_{diff})은 추가되지 않음.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 마그네슘 알콕사이드로부터의 MgF_2 졸 합성 공정, 및 광학적 활성 성분으로서 MgF_2 를 포함하는 광학적 활성 표면 코팅 제조 방법에 관련된다. 본 발명은 또한 본 발명의 표면 코팅에 의하여 코팅된 태양광 패널, 건축용 유리, 광학적 시스템 및 렌즈를 포함한다.

배경 기술

[0002] 광반사의 감소는 광전지 및 광열 요소, 건축용 유리 또는 광학적 요소와 같은 여러 적용분야에서 바람직하다. 광학적으로 투명한 기관(예를 들어, 유리)을 통과하는 가시광선의 반사는 기관의 굴절률(유리의 경우에 $n_s \sim 1.5$)과 공기의 굴절률($n_{\text{air}}=1$) 사이의 굴절률을 나타내는 광학적 활성인 얇은 레이어로써 기관을 코팅하여 감소될 수 있다. 이상적인 단일 레이어 코팅 재료는 대략 $n_c \sim 1.23$ 의 굴절률을 가져, 거의 100% 광학적으로 투명한 시스템을 야기할 것이다 (도 1 참조).

[0003] 다중-레이어 시스템(간접 레이어, 일반적으로 고반사 TiO_2 -필름과 저반사 SiO_2 -필름의 교호하는 레이어)이 당해 분야에 공지이다. 이들은 생산 비용이 높고 제조 방법이 복잡하다.

[0004] 반사방지(anti-reflective, AR) 산화물 단일레이어가 당해 분야에 공지이다. 최저 굴절률을 가지는 산화물 재료는 SiO_2 이다 ($n_{\text{SiO}_2} \sim 1.46$). 더 낮은 n 값을 획득하기 위하여, 다공도가 그러한 레이어에 도입되어야 한다. 그러나 $n=1.23$ 을 가지는 다공성 레이어를 제공하기 위하여 50% 이상의 다공도가 요구되고, 그러한 레이어의 낮은 기계적 안정성을 야기한다.

[0005] 일부 금속 플루오라이드는 SiO_2 보다 현저하게 낮은 굴절률을 나타낸다. 마그네슘 플루오라이드가 가장 많이 연구된 재료이다 ($n_{\text{MgF}_2}=1.38$). 굽힘 저항성, 기계적 안정성, 열적 안정성 및 가수분해 저항성과 같은 다른 특성이 유리 또는 고분자의 코팅과 같은 적용분야에 중요하다.

[0006] 스퍼터링과 같은 기상 증착법이 필름 증착을 위하여 이용될 수 있다. 이에 의하여 획득된 얇은 레이어는 일반적으로 현저한 다공도를 나타내지 않고, 벌크 재료의 굴절률에 상응하거나 근접한 굴절률을 야기한다. 기상 증착된 MgF_2 -레이어는 금속 대 플루오린 비율의 비화학량론적 조절을 거쳐, 점결함("F-중심") 형성이 유발되며, 레이어의 약화된 광학적 품질이 야기된다. 증발법이 이러한 문제 극복에 도움을 줄 수 있지만, 점결함 형성으로 인하여 넓은 면적 증착이 촉진되지 않는다. 필요한 다공도의 도입은 두 가지 방법 모두에서 불충분하다.

[0007] 금속 트리플루오로아세테이트 졸에 기초한, 액상 침착으로부터 생성된 금속 플루오라이드 레이어가 최초로 설명되었다 (S. Fujihara, in *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, ed. S. Sakka, Kluwer, Boston, 2005, vol. 1, pp. 203-224). 제1단계에서, 금속 플루오라이드 트리플루오로아세테이트가 기관에 침착되고 차후 열적으로 분해되어, 매우 다공성인 금속 플루오라이드 레이어가 생성된다. 이러한 열적 분해 과정 동안의 하이드로젠 플루오라이드의 형성 및 레이어 두께의 극적인 수축으로 인하여, 그러한 레이어의 파라미터 조절이 어렵다. 게다가, 코팅된 기관뿐만 아니라 기기가 증발된 하이드로젠 플루오라이드 기체에 의하여 야기된 부식을 겪을 수 있다. 결과적으로 생성된 레이어의 불충분한 기계적 성능이 이러한 기술의 추가적인 결점이다.

[0008] US 6,880,602B2 (EP 1 315 005 B1)는 고압하에 고온에서 메탄올 중에서 수성 플루오린화수소산과 마그네슘 아세테이트 또는 메톡사이드를 반응시켜 마그네슘 플루오라이드의 졸 용액을 획득하는 공정을 나타낸다. 이러한 공정은 공업 규모로 적용 시, 고압 회분식 반응의 필요성 및 메탄올의 사용과 같은 상당한 단점을 겪는다.

[0009] US 2011/0122497 A1 (EP 1 791 002 A1)은, 레이어의 허용 가능한 광학적 및 기계적 특징을 야기하는 "결합제"로서 첨가된 SiO₂-졸로써, 고압 공정에 의하여 획득되는 MgF₂-졸을 나타낸다.

[0010] 유리 코팅에 적절한 졸 용액 기초의 투명한 마그네슘 플루오라이드는 현재까지 마그네슘 메톡사이드 이외의 알콕사이드로부터 입수할 수 없다. 더욱이, 메톡사이드는 메탄올 중에서만 입수 가능한데, 메탄올은 이의 독성 및 작업장 안전성 프로파일에 관련된 문제를 가지는 용매이다. 마그네슘 메톡사이드는 에탄올 또는 이소프로판올에 가용성이 아니고, 따라서 투명한 졸 용액에 대한 경로가 차단된다. 더 낮은 가격으로 상용화되어 입수 가능한 마그네슘 에톡사이드는 메탄올, 에탄올 또는 이소프로판올에 직접 용해되지 않는다.

[0011] 본 발명은 선행기술의 결점을 극복하는 저굴절률 반사방지 레이어의 제조, 특히 마그네슘 알콕사이드, 특히 마그네슘 메톡사이드 또는 에톡사이드로부터 반사방지 코팅에 적절한 투명한 졸 용액을 획득하는 일반적 경로 제공을 목표로 한다. 이러한 문제는 독립 청구항에 의하여 정의된 방법, 제제 및 코팅에 의하여 해결된다.

발명의 내용

[0012] 본 발명의 제1양태에 따르면, 마그네슘 플루오라이드(MgF₂) 졸 용액 획득 방법이 제공되며 이는 다음 단계를 포함하고

[0013] a. 비수성 용매 중의 마그네슘 알콕사이드(Mg(OR)₂)를 제1부피로 제공하는 단계 및

[0014] b. 제2부피로, 1.85 내지 2.05 몰당량의 무수 하이드로젠 플루오라이드(HF)를 상기 마그네슘 알콕사이드에 첨가하는 단계,

[0015] 다음을 특징으로 한다

[0016] c. 반응이 다음의 존재에서 진행된다

[0017] i. 강한 휘발성 산의 염, 예컨대 마그네슘의 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드, 니트레이트 또는 트리플레이트의 군으로부터 선택되는 제2 마그네슘 플루오라이드 전구물질 및/또는

[0018] ii. 강한 휘발성 산의 염, 예컨대 리튬, 안티몬, 주석, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 알루미늄, 규소, 지르코늄, 티타늄 및/또는 아연의 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드, 니트레이트 또는 트리플레이트의 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 부가적 비-마그네슘 플루오라이드 전구물질.

[0019] 일부 실시양태에서, 상기 반응이 촉매적 양의 강한 휘발성 산 및 다음의 존재에서 진행된다

[0020] i. 강한 휘발성 산의 염, 예컨대 마그네슘의 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드, 니트레이트 또는 트리플레이트의 군으로부터 선택되는 제2 마그네슘 플루오라이드 전구물질 및/또는

[0021] ii. 강한 휘발성 산의 염, 예컨대 리튬, 안티몬, 주석, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 알루미늄, 규소, 지르코늄, 티타늄 및/또는 아연의 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드, 니트레이트 또는 트리플레이트의 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 부가적 비-마그네슘 플루오라이드 전구물질.

[0022] 일부 실시양태에서, 마그네슘 알콕사이드는 마그네슘 메틸레이트(Mg(OMe)₂), 마그네슘 에틸레이트(Mg(OEt)₂), 마그네슘 프로필레이트(Mg(OPr)₂) 또는 마그네슘 부틸레이트(Mg(OBu)₂), 특히 마그네슘 에틸레이트 및 마그네슘 메틸레이트이다.

[0023] 일부 실시양태에서, 마그네슘 알콕사이드는 마그네슘 에틸레이트(Mg(OEt)₂), 마그네슘 프로필레이트(Mg(OPr)₂) 또는 마그네슘 부틸레이트(Mg(OBu)₂), 특히 마그네슘 에틸레이트이다.

[0024] 본 발명의 제2양태에 따르면, 마그네슘 플루오라이드(MgF₂) 졸 용액 획득 방법이 제공되며 이는 다음 단계를 포함하고

[0025] a. 비수성 용매 중의, 특히 에탄올 또는 이소프로판올 중의 마그네슘 에탄올레이트(Mg(OEt)₂), 프로필레이트

(Mg(OPr)₂) 또는 부틸레이트(Mg(OBu)₂), 특히 마그네슘 에탄올레이트를 제1부피로 제공하는 단계 및

- [0026] b. 제2부피로, 1.85 내지 2.05 몰당량의 무수 수소 플루오라이드(HF)를 상기 마그네슘 알콕사이드에 첨가하는 단계,
- [0027] 다음을 특징으로 한다
- [0028] c. 반응이 촉매적 양의 강한 휘발성 산의 존재에서 진행된다.
- [0029] 일부 실시양태에서, 상기 마그네슘 플루오라이드(MgF₂) 졸 용액 획득 방법은 다음 단계를 포함하고
- [0030] a. 비수성 용매 중의, 특히 에탄올 또는 이소프로판올 중의 마그네슘 에탄올레이트를 제1부피로 제공하는 단계 및
- [0031] b. 제2부피로, 1.85 내지 2.05 몰당량의 무수 수소 플루오라이드(HF)를 상기 마그네슘 알콕사이드에 첨가하는 단계,
- [0032] 다음을 특징으로 한다
- [0033] c. 반응이 촉매적 양의 강한 휘발성 산, 및 다음의 존재에서 진행된다
- [0034] i. 강한 휘발성 산의 염, 예컨대 마그네슘의 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드, 니트레이트 또는 트리플레이트의 염의 군으로부터 선택되는 제2 마그네슘 플루오라이드 전구물질, 및/또는
- [0035] ii. 강한 휘발성 산의 염, 예컨대 리튬, 안티몬, 주석, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 알루미늄, 규소, 지르코늄, 티타늄 또는 아연의 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드, 니트레이트 또는 트리플레이트의 염의 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 부가적 비-마그네슘 플루오라이드 전구물질.
- [0036] 달리 언급되지 않으면, 다음 실시양태 및 설명은 본 발명의 제1양태 및 제2양태를 참조한다.
- [0037] 본 발명자들은 뜻밖에도 Mg-알콕사이드 용매 시스템으로의 제2 마그네슘 플루오라이드 전구물질 및/또는 부가적 비-마그네슘 플루오라이드 전구물질의 첨가가 졸 반응을 촉진하고 결과적인 졸로부터 획득된 코팅 레이어의 광학적 및 기계적 특성을 개선함을 발견했다. 이로부터 유도된 코팅은 증가된 비정질성 및 다공도를 보여준다.
- [0038] 본 명세서에서 사용된 용어 "제2 마그네슘 플루오라이드 전구물질"("제2 마그네슘 전구물질"로도 지칭됨)은 플루오린화 반응에서 존재하는 추가적 마그네슘 화합물을 지칭한다. 반응 조건에 따라, 이러한 화합물은 마그네슘 플루오라이드로 완전히 플루오린화되거나, 부분적으로 플루오린화되거나 전혀 플루오린화되지 않을 수 있다.
- [0039] 본 명세서에서 사용된 용어 "비-마그네슘 플루오라이드 전구물질"(비-마그네슘 전구물질로도 지칭됨)은 플루오린화 반응에서 존재하는 추가적 금속 화합물을 지칭한다. 반응 조건에 따라, 이러한 화합물은 마그네슘 플루오라이드로 완전히 플루오린화되거나, 부분적으로 플루오린화되거나 전혀 플루오린화되지 않을 수 있다.
- [0040] 제2 마그네슘 플루오라이드 전구물질 및 비-마그네슘 플루오라이드 전구물질은 양자 모두 플루오린화 반응에 존재하는 마그네슘 알콕사이드에 대하여 특정한 양으로 추가적으로 첨가된다. 양자는 또한 "첨가제", "금속 첨가제" 또는 "첨가제 전구물질"로 지칭된다.
- [0041] 일부 실시양태에서, 앞에서 언급된 마그네슘 첨가제 화합물 이외에도 추가의 금속 첨가제 화합물이 특정한 양으로 존재한다 (아래의 논의를 참조하라). 일부 실시양태에서, 앞에서 언급된 마그네슘 첨가제 화합물 이외에도 추가의 마그네슘 첨가제 화합물이 존재한다. 일부 실시양태에서, 둘 이상의 금속 첨가제 화합물이 존재한다 (아래의 논의를 참조하라). 일부 실시양태에서, 둘 이상의 금속 첨가제 화합물 및 둘 이상의 마그네슘 첨가제 화합물이 존재한다. 그러나 마그네슘 첨가제(들) 및 추가적인 금속 첨가제(들)의 몰비의 합이 제1 마그네슘 전구물질에 대하여 마그네슘 몰당 계산된 0.2 몰의 양을 초과하지 않는다.
- [0042] 일부 실시양태에서, 강한 휘발성 산의 염은 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드, 니트레이트 또는 트리플레이트로부터 선택된다.
- [0043] 제2 마그네슘 플루오라이드 전구물질의 첨가:
- [0044] 위에 언급된 첨가제(들)의 첨가에 의하여 부여되는 장점 이면의 화학적 원리는 플루오린첨가분해(fluorolytic) 졸-겔 조건하에 HF에 의하여 공격받지 않을 수 있는 Mg-O-Mg-결합의 분열인 것으로 보인다. HCl과 같은 강산의 금속 염, 예를 들어 MgCl₂, MgBr₂, MgI₂ 또는 Mg(NO₃)₂를 소량으로 (1 부 클로라이드/할로게나이드/니트레이트

대 10-40 부 MgOR₂, 또는 1 부 클로라이드/할로게나이드/니트레이트 대 5-20 부 MgOR₂) 마그네슘 알콕사이드의 혼탁한 현탁액에 첨가하는 것이 HF-첨가 이후 투명한 알콕사이드 용액의 형성을 유발한다.

- [0045] 공업적 마그네슘 알콕사이드는 항상 특정 정도까지 가수분해되어, 재료 중에 존재하는 Mg-O-Mg-단위를 생성한다. 이들 Mg-O-Mg 단위는 (건조 용매 중의) 반응 조건하에 HF와의 반응을 거치지 않고, 따라서 투명한 MgF₂-졸의 형성이 방지된다. 이론에 구속되기를 바라는 것은 아니지만, 본 발명자들은 HF를 알콕사이드와 클로라이드의 혼합물에 첨가하면, HF가 선호적으로 클로라이드(또는 또 다른 강산의 염)와 반응하여, HCl(또는 다른 강산)의 방출을 유발하는 것으로 생각한다. HCl 또는 다른 산이 이후 Mg-O-Mg-단위를 파괴한다. 그 결과, 완전한 반응이 일어나, 투명한 MgF₂-졸의 형성을 야기할 수 있다.
- [0046] 일부 실시양태에서, 제2 마그네슘 플루오라이드 전구물질의 물량은 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9% 또는 10%이다.
- [0047] 일부 실시양태에서, 제2 마그네슘 전구물질(금속 첨가제 전구물질로도 지칭됨)은 마그네슘 알콕사이드에 대하여
 - [0048] - 마그네슘 몰당 0.2 몰 (1:5) 내지 0.001 몰 (1:1000),
 - [0049] - 마그네슘 몰당 0.2 몰 (1:5) 내지 0.01 몰 (1:100),
 - [0050] - 마그네슘 몰당 0.2 몰 (1:5) 내지 0.04 몰 (1:25),
 - [0051] - 마그네슘 몰당 0.2 몰 (1:5) 내지 0.08 몰 (1:12.5),
 - [0052] - 마그네슘 몰당 0.1 몰 (1:10) 내지 0.01 몰 (1:100),
 - [0053] - 마그네슘 몰당 0.1 몰 (1:10) 내지 0.04 몰 (1:25), 또는
 - [0054] - 마그네슘 몰당 0.01 몰 (1:100) 내지 0.04 몰 (1:25)의 양으로 존재한다.
- [0055] 일부 실시양태에서, 제2 마그네슘 플루오라이드 전구물질은 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드, 니트레이트 또는 트리플레이트의 군으로부터, 바람직하게는 클로라이드 또는 니트레이트로부터, 더욱 바람직하게는 클로라이드로부터 선택된다.
- [0056] 일부 실시양태에서, 앞에서 언급된 마그네슘 첨가제 화합물 이외에도 추가의 금속 첨가제 화합물이 특정한 양으로 존재한다 (아래의 논의를 참조하라). 그러나 마그네슘 첨가제 및 추가적인 금속 첨가제의 몰비의 합이 제1 마그네슘 전구물질에 대하여 마그네슘 몰당 계산된 0.2 몰의 양을 초과하지 않는다.
- [0057] 일부 실시양태에서, 제2 마그네슘 플루오라이드 전구물질은 MgCl₂이다. 한 실시양태에서, 마그네슘 알콕사이드의 양에 대한 MgCl₂의 물량은 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9% 또는 10%이다.
- [0058] 일부 실시양태에서, 동일한 결과가 촉매적 양, 예컨대 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9% 또는 10%의 강한 휘발성 산, 예컨대 HCl-기체 또는 진한 염산 첨가에 의하여 획득된다 (물 중의 진한 산의 첨가의 경우, 반응의 물 함량의 제한이 고려되어야 함, 하기 참조). HBr, HI, HNO₃ 등과 같은 다른 휘발성 산이 HCl 대신 사용될 수 있다. 휘발성에 대한 요건은 광학적 레이어의 형성에서 차후의 플루오라이드 졸 용액의 사용에 기초한다. 산의 휘발성은 산이 쉽게 제거되고 레이어의 광학적, 기계적 또는 화학적 특성에 영향을 미치지 않을 것임을 보장한다.
- [0059] 일부 실시양태에서, 트리플루오로아세트산(TFA)이 제1부피 또는 제2부피에 첨가된다. 소량의 TFA의 사용은 더 짧은 교반 시간을 유발한다. TFA 사용에 의하여, 졸 용액이 더 빠르게 투명해진다. 본 발명자들은, 이론에 구속되기를 바라는 것은 아니지만, 응집 생성물 내에 소량의 HF를 포함하는 응집 생성물이 도중에 발생하는 것으로 생각한다. 따라서, 마그네슘 전구물질의 일부가 반응의 첫 번째 단계에서 HF와 아직 반응되지 않는다. HF가 응집 생성물에 확산되고 잔존하는 마그네슘 전구물질과 반응할 때 HF와의 완전한 반응이 일어나고, 이는 투명한 졸 용액을 유발한다. 소량의 TFA 첨가에 의하여, TFA가 잔존하는 마그네슘 전구물질과 반응하여 투명한 졸 용액이 산출될 수 있다. TFA-마그네슘-중간체는 가열에 의하여 (이후 설명될 것과 같이) MgF₂로 변형될 수 있다. 금속 첨가제가 (오직 마그네슘 전구물질만의 반응과 비교하여) 추가적으로 사용될 경우에는, 합리적인 시간 내에 투명한 졸 용액을 획득하기 위하여 심지어 더 적은 TFA가 필요하다.
- [0060] 마그네슘 염(브로마이드, 아이오다이드, 니트레이트 등)은 액체 산 또는 이들의 각각의 기체 취급의 기술적 결

점을 피하면서 유사한 정도의 다른 불용성 알콕사이드의 재용매화를 유발하는 장점을 제공한다.

- [0061] 부가적 비-마그네슘 플루오라이드 전구물질의 첨가:
- [0062] 마그네슘과 상이한 금속, 예컨대 -비제한적 예로서- 리튬, 안티몬, 주석, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 알루미늄, 규소, 티타늄, 지르코늄, 또는 아연의 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드 또는 강산의 다른 적절한 염이 또한 사용되어, 졸 용액의 안정성 및 결과적인 레이어의 기계적 및 광학적 품질 양자 모두에 관한 추가적인 시너지 효과가 유발될 수 있다.
- [0063] 일부 실시양태에서, 강한 휘발성 산의 염의 균으로부터, 특히 리튬, 안티몬, 주석, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 알루미늄, 규소, 지르코늄, 티타늄 또는 아연의 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드, 니트레이트 또는 트리플레이트로부터 선택되는 부가적 비-마그네슘 플루오라이드 전구물질이 제1부피에 존재한다.
- [0064] 일부 실시양태에서, 강한 휘발성 산의 염의 균으로부터, 특히 리튬, 안티몬, 주석, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 알루미늄, 규소, 지르코늄, 티타늄 또는 아연의 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드, 니트레이트 또는 트리플레이트로부터 선택되는 부가적 비-마그네슘 플루오라이드 전구물질이 단계 b (제2부피의 첨가) 이후 첨가된다 .
- [0065] 이들 첨가제에 의하여 부여되는 주요 장점은 더 신속한 졸의 투명화, 겔화에 대한 졸의 더 우수한 안정성 및 그러한 졸로부터 획득된 레이어의 개선된 기계적 및 열적 안정성이다.
- [0066] 일부 실시양태에서, 비-마그네슘 플루오라이드 전구물질의 금속은 Li^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} 또는 Sb^{5+} , 특히 Li^+ , Ca^{2+} , Ti^{4+} , Al^{3+} 또는 Si^{4+} 이다.
- [0067] 일부 실시양태에서, 적어도 하나의 부가적 비-마그네슘 전구물질은 클로라이드 또는 니트레이트, 특히 클로라이드이다.
- [0068] 일부 실시양태에서, 적어도 하나의 부가적 비-마그네슘 전구물질은 리튬, 안티몬, 주석, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 알루미늄, 규소, 지르코늄, 티타늄 또는 아연의, 바람직하게는 리튬, 칼슘, 규소, 티타늄 또는 알루미늄의, 더욱 바람직하게는 칼슘의 클로라이드, 브로마이드 또는 니트레이트이다. 일부 실시양태에서, 적어도 하나의 부가적 비-마그네슘 전구물질은 리튬, 칼슘, 규소, 티타늄 또는 알루미늄의 클로라이드이다.
- [0069] 일부 실시양태에서, 비-마그네슘 전구물질(금속 첨가제 전구물질로도 지칭됨)은 마그네슘 알콕사이드에 대하여
- [0070] - 마그네슘 몰당 0.2 몰 (1:5) 내지 0.001 몰 (1:1000),
- [0071] - 마그네슘 몰당 0.2 몰 (1:5) 내지 0.01 몰 (1:100),
- [0072] - 마그네슘 몰당 0.2 몰 (1:5) 내지 0.04 몰 (1:25),
- [0073] - 마그네슘 몰당 0.2 몰 (1:5) 내지 0.08 몰 (1:12.5),
- [0074] - 마그네슘 몰당 0.1 몰 (1:10) 내지 0.01 몰 (1:100),
- [0075] - 마그네슘 몰당 0.1 몰 (1:10) 내지 0.04 몰 (1:25), 또는
- [0076] - 마그네슘 몰당 0.01 몰 (1:100) 내지 0.04 몰 (1:25)의 양으로 존재한다.
- [0077] 일부 실시양태에서, 부가적 비-마그네슘 플루오라이드 전구물질의 양은 몰당량으로 측정하여 마그네슘 알콕사이드의 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, 10%, 12%, 14%, 16%, 18% 또는 20%이다.
- [0078] 이들 첨가제에 의하여 부여되는 주요 장점은 더 신속한 졸의 투명화, 겔화에 대한 졸의 더 우수한 안정성 및 그러한 졸로부터 획득된 레이어의 개선된 기계적 및 열적 안정성이다.
- [0079] 일부 실시양태에서, 부가적 비-마그네슘 플루오라이드 전구물질은 $CaCl_2$ 이다. 한 실시양태에서, 마그네슘 알콕사이드의 양에 대한 $CaCl_2$ 의 몰량은 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, 10%, 12%, 14%, 16%, 18% 또는 20%이다.
- [0080] 일부 실시양태에서, 제2 금속 플루오라이드 전구물질은 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} 또는 Zn^{2+} 이다.
- [0081] 본 발명의 MgF_2 졸은 적절한 마그네슘 알콕사이드의 용액, 예컨대 -비제한적 예로서- 알코올, 폴리알코올, 에테르, 에스테르, 및 이들의 혼합과 같은 유기 무수 용매 중의 마그네슘 메탄올레이트 (메틸레이트), 에탄올레이트

(에틸레이트) 또는 프로파놀레이트를 제2 마그네슘 플루오라이드 전구물질 및/또는 비-마그네슘 플루오라이드 전구물질의 존재에서 무수 하이드로젠 플루오라이드(HF)와 반응시켜 합성된다. HF는 기체 또는 액체 형태로 또는 위에 언급된 용매 중의 용액으로서 제공된다. 한 실시양태에서, 비수성 용매는 에탄올 또는 이소프로판올, 특히 에탄올이다.

[0082] 한 실시양태에서, 비수성 용매는 에탄올 또는 이소프로판올, 특히 에탄올이고, 전구물질은 마그네슘 에틸레이트이다.

[0083] 이산화탄소의 첨가:

[0084] 추가적으로, 이산화탄소가 반응에 첨가되어, 알콕사이드 전구물질의 용해성 및 결과적인 졸 용액의 안정성이 더욱 개선될 수 있다. 또다시 이론에 구속되기를 바라는 것은 아니지만, 본 발명자들은 현탁액, 특히 알코올성 현탁액으로의 CO₂의 첨가가, 산성 기체 CO₂와 염기성 Mg-O-결합을 반응시켜, 본 발명의 상황하에 특히 알코올에 용해성인, 마그네슘 알킬카르보네이트의 종류로서 형성될 수 있는 중간체의 부분적 형성을 야기한다는 사실로부터 이산화탄소 사용의 뜻밖의 장점이 유래하는 것으로 생각한다.

[0085] 동일한 메커니즘이 알콕사이드가 각각의 용매에 불용성인 경우에 온전한 마그네슘 알콕사이드에 또한 적용된다. 그러한 쌍의 한 예는 에탄올 중의 Mg 에톡사이드이다. 그 결과로서, 불용성 마그네슘 에톡사이드가 가용성 중간체 전구물질로 전환될 뿐만 아니라 위에서 언급된 알킬 카르보네이트의 형성에 의하여 활성화되어 HF와의 반응을 거치고, 따라서 투명한 MgF₂-졸의 형성이 유발된다.

[0086] 임의의 가상의 CO₂ 첨가가 가능하다: 일부 실시양태에서, CO₂가 기체로서 첨가된다. 일부 실시양태에서, CO₂가 고체(드라이 아이스)로서 첨가된다. 일부 실시양태에서, CO₂가 HF의 첨가 이전에 첨가된다. 일부 실시양태에서, CO₂가 HF의 첨가 이전에 첨가되고 HF가 첨가되면서 CO₂의 첨가가 지속된다.

[0087] CO₂ 존재에서 반응의 온도가 -60°C로부터 적어도 +50°C까지의 범위에 걸쳐 변할 수 있다. 임의의 경우에 마그네슘 알콕사이드, 특히 에톡사이드의 투명한 용액이 획득될 것이다. 현탁액이 투명해질 때까지의 시간은 조건에 따라 상이할 것이다. CO₂-함량은, 예를 들어 에탄올과 비교하여 1 내지 7 질량% CO₂, 또는 2 내지 4% 범위일 수 있다.

[0088] 일부 실시양태에서, 기체 이산화탄소가 무수 하이드로젠 플루오라이드를 포함하는 제2부피 첨가 이전에, 따라서, HF의 첨가 이전에 제1부피를 통하여 운반된다. 한 실시양태에서, 이산화탄소의 양은 제1부피가 1% 내지 5% (w/w)의 CO₂ 함량에 도달하도록, 특히 3% (w/w)의 CO₂ 함량에 도달하도록 조정된다. 한 실시양태에서, 이산화탄소의 양은 제1부피가 1% 내지 4% (w/w)의 CO₂ 함량에 도달하도록 조정된다.

[0089] 일부 실시양태에서, 이산화탄소는 에탄올 중의 마그네슘 에탄올레이트의 분산액에 1 내지 4 Vol%의 범위로 -60°C 내지 +50°C의 온도 간격에서 첨가된다. 일부 실시양태에서, 선택된 온도는 10°C 내지 25°C이다. 일부 실시양태에서, 이산화탄소는 에탄올 중의 마그네슘 에탄올레이트의 분산액에 1% 내지 5% (w/w)의 범위, 특히 3% (w/w)로 -60°C 내지 +50°C의 온도 간격에서 첨가된다. 일부 실시양태에서, 선택된 온도는 10°C 내지 25°C이다.

[0090] 일부 실시양태에서, Mg-O-Mg 결합을 포함하는 상기 마그네슘 알콕사이드는 부분적으로 가수분해된다. 일부 실시양태에서, 상기 마그네슘 알콕사이드는 공업 등급 마그네슘 알콕사이드이다. 일부 실시양태에서, 상기 마그네슘 알콕사이드는 공업 등급 마그네슘 에탄올레이트이다.

[0091] 본 발명의 MgF₂ 졸은 적절한 마그네슘 알콕사이드의 용액, 예컨대 -비제한적 예로서- 알코올, 폴리알코올, 에테르, 에스테르, 및 이들의 혼합과 같은 유기 무수 용매 중의 마그네슘 메탄올레이트 (메틸레이트), 에탄올레이트 (에틸레이트) 또는 프로파놀레이트를 이산화탄소, 제2 마그네슘 플루오라이드 전구물질 및/또는 비-마그네슘 플루오라이드 전구물질의 존재에서 무수 하이드로젠 플루오라이드(HF)와 반응시켜 합성된다. HF는 기체 또는 액체 형태로 또는 위에 언급된 용매 중의 용액으로서 제공된다.

[0092] 본 발명에 따른 방법은 반응 부피의 물 함량(즉, 추출물 및 이의 용매의 물 함량, 첨가된 HF의 물 함량, 및 반응 및 하류의 추가적 반응으로부터, 예를 들어, 첨가제 리간드와 용매 사이의 반응으로부터 야기된 물의 양)을 주의 깊게 제어함에 의하여 당해 분야에 공지인 방법과 상이하다.

[0093] 일부 실시양태에서, 마그네슘 알콕사이드는 마그네슘 메톡사이드 또는 마그네슘 에톡사이드이고, 반응 용매는

에탄올이다. 그 안에서, 최종 졸 용액의 물 함량이 용매의 물 함량, 마그네슘 알콕사이드의 물 함량 및 HF 용액의 물 함량에 의하여 결정된다 (용액이 사용될 경우, HF의 양을 정확한 화학량론적 당량으로 조정하기 위하여 실제적인 것과 같다).

- [0094] 본 발명에 따른 방법은 물의 완전한 부재에 의존하지 않는다. (HF가 용액에 적용되는 실시양태에서) 반응의 제1부피 및 제2부피 제조에 사용되는 용매는 건조될 필요가 없다. 실제로, 사실상 0.2% (w/w) 이하의 물 함량을 가지는 공급된 그대로의 "무수" 용매의 사용으로 충분하다. 마그네슘 알콕사이드, 예컨대 마그네슘 메탄올레이트 또는 에탄올레이트가 상용화되어 입수된 그대로 사용되었다.
- [0095] 일부 실시양태에서, 졸 용액의 물 함량은 마그네슘 몰당 2.8, 2.7, 2.6, 2.5, 2.4, 2.3, 2.2, 2.1, 2.0, 1.9, 1.8, 1.7, 1.6, 1.5, 1.4, 1.3, 1.2, 1.1, 1.0, 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2 또는 0.1 몰 이하의 물이다. 본 발명에 이어지는 실험에서 관찰된 한 제한은 반응이 3% (부피)의 물 함량을 초과하지 않아야 한다는 것이었다. 일부 실시양태에서, 제1부피의 물 함량은 3%, 2.75%, 2.5%, 2.25%, 2.0%, 1.75%, 1.5%, 1.25%, 1.0%, 0.75%, 0.5%, 0.25% 또는 0.1% 이하이다.
- [0096] 일부 실시양태에서, 단계 b.는 격렬한 교반하에 수행된다. 일부 실시양태에서, 교반 속도는 100 rpm, 150 rpm, 200 rpm, 250 rpm 또는 300 rpm을 초과한다. 일부 실시양태에서, 교반 속도는 100 rpm 내지 1000 rpm, 특히 600 rpm 내지 1000 rpm의 범위이다. 일부 실시양태에서, 교반 속도는 100 rpm, 200 rpm, 300 rpm, 400 rpm, 500 rpm, 600 rpm, 700 rpm, 800 rpm, 900 rpm 또는 1000 rpm를 초과하고, 특히 교반 속도는 600 rpm, 700 rpm, 800 rpm, 900 rpm 또는 1000 rpm을 초과한다.
- [0097] 일부 실시양태에서, 제1부피에 첨가되는 제2부피로부터 기인한 반응 부피가 2 내지 10 일 동안, 특히 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10 일 동안 교반된다. 일부 실시양태에서, 제1부피에 첨가되는 제2부피로부터 기인한 반응 부피가 8 내지 20 시간 동안, 특히 8, 12, 16 또는 20 시간 또는 1 내지 21 일 동안, 특히 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 일 동안 교반된다. 교반 시간은 사용된 반응물 및 조건에 의존하고, 여기서 교반은 투명한 졸 용액이 획득된 후 정지될 것이다.
- [0098] 본 발명에 따른 방법의 한 중요한 파라미터는 적용되는 HF의 양이고, 이상적인 양은 정확한 화학량론적 당량(Mg 당 2 HF)이다. 더 적은 양의 HF가 졸 형성을 개선할 것이지만, 결과적인 코팅의 악화된 기계적 및 광학적 특성을 유발할 것이다. 더 많은 양의 HF는 덜 안정한 졸 또는 졸 형성의 어려움을 유발한다. 일반적으로, 2 몰당량을 초과하는 HF의 양이 나노분산상보다는 결정상을 선호하는 경향이 있고, 더 큰 입자 크기, 결국 침전을 유발한다.
- [0099] 일부 실시양태에서, 사용된 HF의 양은 Mg 몰당 1.9 몰 내지 2.1 몰 HF 범위이다. 일부 실시양태에서, 사용된 HF의 양은 Mg 몰당 1.95 몰 내지 2.05 몰 HF 범위이다. 일부 실시양태에서, 사용된 HF의 양은 Mg 몰당 1.98 몰 내지 2.02 몰 HF 범위이다. 일부 실시양태에서, 사용된 HF의 양은 Mg 몰당 1.99 몰 내지 2.01 몰 HF 범위이다.
- [0100] 부가적 비-마그네슘 플루오라이드 전구물질 XB_n를 사용하는 실시양태에 있어서, 광학적 표면 코팅을 위한 졸 용액 제공이 목적이고, 다음 반응
- [0101]
$$XB_n + n HF \rightarrow XF_n + n BH$$
- [0102] 에 의하여 형성된 산 BH는 코팅의 광학적 특성을 저하시키지 않기 위하여 코팅으로부터 제거되어야 한다. 산의 제거는 코팅의 건조 또는 제1 열처리 동안 증발에 의하여 용이하게 수행된다. 따라서, 마그네슘 전구물질로부터 형성된 산의 제거가 필수적인 본 발명의 실시양태에 있어서, 마그네슘 전구물질은 건조 및 템퍼링(tempering) 동안 사용되는 조건에서 휘발성인 산의 마그네슘 염이고, 예를 들어 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C, 100°C, 125°C, 150°C, 175°C, 200°C, 225°C, 250°C, 275°C 또는 300°C의 온도에서 휘발성인 산(주위 압력에서 0.5 μm 광학적 코팅으로부터 본질적으로 모든 (>99%) 산의 제거를 허용하는 증기압을 가짐)의 염인 전구물질이다.
- [0103] 일부 실시양태에서 약 100°C 내지 500°C, 특히 약 250°C 내지 500°C 범위의 온도가 이용될 수 있다. 일부 실시양태에서 약 400°C 내지 500°C 범위의 온도가 이용될 수 있다. 일부 실시양태에서 약 100°C 내지 700°C 범위의 온도가 이용된다.
- [0104] 일부 실시양태에서 다음 식에 따라 계산된 하이드로젠 플루오라이드의 첨가적 양(n_{adHF})이 단계 b의 플루오린화에 서 존재하고

- [0105] $n_{\text{adHF}} = (n_M * X_{\text{첨가제}}) * O_x * A$, 여기서
- [0106] - n_M 은 상기 마그네슘 알콕사이드의 몰량이고,
- [0107] - $X_{\text{첨가제}}$ 는 상기 제2 마그네슘 플루오라이드 전구물질 또는 상기 비-마그네슘 플루오라이드 전구물질의 몰 백분율이고, 여기서
- [0108] - $X_{\text{첨가제}}$ 는 1% 내지 20%의 범위이고,
- [0109] - O_x 는 상기 제2 마그네슘 플루오라이드 전구물질 또는 상기 비-마그네슘 플루오라이드 전구물질의 금속의 산화 상태이고,
- [0110] - A 는 $0 \leq A \leq 1$ 로부터 선택된다.
- [0111] 일부 실시양태에서, 제2 마그네슘 플루오라이드 전구물질 및 비-마그네슘 플루오라이드 전구물질이 플루오린화 반응에 존재할 수 있다. 일부 실시양태에서 둘의 비-마그네슘 플루오라이드 전구물질이 플루오린화 반응에 존재할 수 있다. 추가적 HF의 양이 각각의 추가적 전구물질에 대하여 위에 논의된 바와 같이 계산된다. 예를 들어 마그네슘 클로라이드 및 칼슘 클로라이드가 반응에 존재할 경우 HF의 첨가적 양이 마그네슘 클로라이드 및 칼슘 클로라이드 각각에 대하여 계산된다.
- [0112] 일부 실시양태에서 둘의 비-마그네슘 플루오라이드 전구물질이 플루오린화 반응에 존재할 수 있고, 여기서 둘의 비-마그네슘 플루오라이드 전구물질 중 하나는 강한 휘발성 산의 염의 군, 예컨대 -비제한적 예로서- 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드, 니트레이트 또는 트리플레이트, 특히 클로라이드 또는 니트레이트로부터 선택되고, 다른 비-마그네슘 플루오라이드 전구물질은 알코올레이트(RO-), 카르복실레이트(RCOO-), 카르보네이트, 알콕시카르보네이트, 하이드록사이드 또는 강한 휘발성 산의 염의 군, 예컨대 -비제한적 예로서- 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드, 니트레이트 또는 트리플레이트로부터, 특히 알코올레이트, 니트레이트 또는 클로라이드로부터 선택되는 염을 포함하는 군으로부터 선택된다.
- [0113] 일부 실시양태에서 제2 마그네슘 플루오라이드 전구물질 및 비-마그네슘 플루오라이드 전구물질이 플루오린화 반응에 존재할 수 있고, 여기서 제2 마그네슘 플루오라이드 전구물질은 강한 휘발성 산의 염의 군, 예컨대 -비제한적 예로서- 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드, 니트레이트 또는 트리플레이트, 특히 클로라이드 또는 니트레이트로부터 선택되고, 비-마그네슘 플루오라이드 전구물질은 알코올레이트(RO-), 카르복실레이트(RCOO-), 카르보네이트, 알콕시카르보네이트, 하이드록사이드 또는 강한 휘발성 산의 염의 군, 예컨대 -비제한적 예로서- 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드, 니트레이트 또는 트리플레이트로부터, 특히 알코올레이트, 니트레이트 또는 클로라이드로부터 선택되는 염을 포함하는 군으로부터 선택된다.
- [0114] 일부 실시양태에서 제2 마그네슘 플루오라이드 전구물질 및 추가의 마그네슘 플루오라이드 전구물질이 플루오린화 반응에 존재할 수 있고, 여기서 제2 마그네슘 플루오라이드 전구물질은 강한 휘발성 산의 염의 군, 예컨대 -비제한적 예로서- 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드, 니트레이트 또는 트리플레이트, 특히 클로라이드 또는 니트레이트로부터 선택되고, 추가의 마그네슘 플루오라이드 전구물질은 알코올레이트(RO-), 카르복실레이트(RCOO-), 카르보네이트, 알콕시카르보네이트, 하이드록사이드 또는 강한 휘발성 산의 염의 군, 예컨대 -비제한적 예로서- 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드, 니트레이트 또는 트리플레이트로부터 특히 알코올레이트, 니트레이트 또는 클로라이드로부터, 특히 알코올레이트, 니트레이트 또는 클로라이드로부터 선택되는 염을 포함하는 군으로부터 선택된다.
- [0115] 비-마그네슘 플루오라이드 전구물질을 사용하는 실시양태에 있어서, 결과적으로 생성된 첨가제 플루오라이드 입자는, 본 발명자들이 이들 상을 특징지을 수 있는 정도까지, 마그네슘과 첨가제의 복염이기 보다는, 단일 성분들의 혼합(예를 들어 MgF_2 및 MF_x 첨가제)으로서 줄에 존재하는 별개의 화학종이다. 일부 실시양태에서, 첨가제 플루오라이드 입자는 100 nm보다 작은 (<), < 75 nm, < 50 nm, < 40 nm, < 30 nm, < 20 nm 또는 < 10 nm의 직경 크기를 가진다. 그러나 반응 조건에 따라 결과적으로 생성된 첨가제 플루오라이드 입자는 복염 성분들의 혼합으로서 줄에 존재하는 마그네슘과 첨가제의 복염일 수 있다.
- [0116] 일부 실시양태에서, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8% 또는 10% (mol equ.)의 양의 테트라에톡시실란(TEOS) 또는 테트라메톡시실란(TMOS)이 마그네슘 전구물질 용액 또는 현탁액에 첨가되어, 첨가제가 없는 것보다 더 빠른 졸 형성을 유발한다.

- [0117] 상기 비-마그네슘 플루오라이드 전구물질의 첨가는 비-마그네슘 플루오라이드 전구물질 없이 획득된 것보다 훨씬 더 작은 대부분 비정질인 나노-MgF₂ 입자의 형성을 촉진하고; 따라서 개선된 레이어의 구조적 정렬, 그러므로 개선된 기계적 강도를 야기한다. ¹⁹F-NMR 스펙트럼에 기초하여 (도 2 참조), 이러한 방식으로 합성된 MgF₂ 입자에 대한 특징적 패턴이 획득될 수 있고, 따라서 여러 상이한 합성 접근법에 따라 획득된 MgF₂-재료와의 차이를 허용한다.
- [0118] (제2 마그네슘 전구물질 또는 비-마그네슘 전구물질로부터 유도된) 금속 Mⁿ⁺-첨가제가 사용될 경우, 제1 Mg²⁺-전구물질에 대한 HF-화학량론(n_{HF}/n_{Mg2+})이 1.6 내지 2.2에서 변할 수 있다. 일부 실시양태에서, HF 대 마그네슘 전구물질의 화학량론적 비율(n_{HF}/n_{Mg2+})이 1.85 내지 2.05, 특히 1.9 내지 2.05에서 변할 수 있다. 일부 실시양태에서, HF 화학량론은 제1 마그네슘 전구물질의 마그네슘 함량에 대하여 정확히 2.0으로 고정될 것이다. NMR에 의하여 입증되는 바와 같이 화학량론적 양의 HF가 사용되는 한 (n_{HF}/n_{Mg2+} = 2) 다른 MF_n(Mⁿ⁺ = Li⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Sn²⁺, Zn²⁺, Al³⁺, Si⁴⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Sn⁴⁺, Sb³⁺ 또는 Sb⁵⁺)의 형성이 억제된다. 일부 실시양태에서, HF 화학량론은 마그네슘 및 첨가제의 함량에 대하여 정확히 2.0으로 고정될 것이고, 여기서 첨가제와 반응할 수 있는 플루오라이드의 양은 첨가제의 산화 상태에 따라 계산된다.
- [0119] 따라서, 상기 정의에 따른 마그네슘 전구물질 및 첨가제가 존재하고 제1 마그네슘 전구물질에 대하여 마그네슘 당 정확하게 2 eq HF의 화학량론적 양이 사용되는 실시양태에 있어서, 단지 제1 마그네슘 전구물질만이 플루오린화될 것이다. 용어 "단지 마그네슘 전구물질만이 플루오린화될 것이다"는 본질적으로 마그네슘 전구물질의 정량적 전환을 지칭한다. 일부 실시양태에서, 미량의 마그네슘 전구물질이 플루오린화되지 않고 미량의 첨가제가 부분적으로 또는 완전히 플루오린화될 수 있고, 이는 줄 반응에서의 평형으로 인한 것이다. 그러나 이러한 미량은 MgF₂에 대하여 대략 1 내지 2 mol% 범위일 것이다.
- [0120] 일부 실시양태에서 2 eq HF가 사용되고 추가적으로 금속 첨가제가 추가적인 HF의 첨가 없이 줄 반응에 첨가된다. 이는 위에 논의된 바와 같이 잔여하는 미반응 HF와 금속 첨가제의 반응을 허용하고, 미반응 HF를 반응 혼합물로부터 제거하는 동안 약간의 부분적으로 플루오린화된 금속 첨가제를 산출한다. 사용된 금속 첨가제 (예컨대 Si, Zr, Ti, Al 또는 Sn 첨가제)의 일부가 - 적용된 (화학량론적) 양의 HF에 관계 없이 - 완전히 플루오린화된 화합물을 산출하지 않을 것임에 유념해야 한다.
- [0121] 일부 실시양태에서, 마그네슘 전구물질 및 금속 첨가제가 사용되고, 본질적으로 마그네슘의 전부 및 본질적으로 전체 첨가제가 플루오린화된다. 따라서, 그러한 실시양태에서, HF 화학량론이 마그네슘의 함량에 더하여 금속 첨가제의 추가적인 양에 대하여 정확히 2.0으로 고정되고, 여기서 첨가제와 반응할 수 있는 플루오라이드의 추가적인 양은 첨가제의 산화 상태 및 반응에서 사용된 첨가제의 양에 따라 계산된다. 예를 들어, (금속 첨가제로서) 200 mmol ZnCl₂ 및 1 mol 마그네슘 전구물질이 사용될 경우, HF의 양은 2.4 몰일 것이다. HF 용액을 첨가하기 전의 금속 첨가제 화합물이 마그네슘 전구물질 및 금속 첨가제 화합물의 완전한 플루오린화를 허용한다. 일부 실시양태에서, 미량의 비플루오린화 화합물(반응에서 사용된 1-2%의 마그네슘)이 위에 논의된 바와 같이 그렇게 형성된 줄에 잔존할 수 있다. 둘 이상의 상이한 금속 첨가제가 사용될 경우 유사한 설명이 적용된다. 일부 실시양태에서, 그러한 고정된 HF 화학량론을 사용하더라도 부분적으로만 플루오린화된 첨가제 화합물이 관찰된다.
- [0122] 일부 실시양태에서, 마그네슘 전구물질 및 금속 첨가제가 사용되고, 본질적으로 마그네슘의 전부 및 첨가제의 일부가 플루오린화된다. 따라서, 그러한 실시양태에서, HF 화학량론은 반응에서 사용된 마그네슘 전구물질로부터 유도된 마그네슘의 함량에 더하여, 첨가제의 산화 상태, 첨가제의 양 및 첨가제 플루오린화의 몰 백분율을 곱하여 계산된 HF의 첨가적 양에 대하여 2.0으로 고정된다. 따라서, 1 mol 마그네슘 전구물질 및 200 mmol 아연의 위의 예에 따르면, HF의 화학량론이 2.0 mol HF (본질적으로 첨가제의 플루오린화가 일어나지 않음) 내지 2.4 mol HF (본질적으로 모든 첨가제가 플루오린화됨) 범위에서 선택될 수 있다. 반응의 목적이 단지 첨가제의 부분적 플루오린화일 경우 (예를 들어 위에서 언급된 예에 대하여 약 50%), 2.2 mol HF가 적용될 것이다. 반응에 존재하는 첨가제의 양에 따라, 잠재적으로 완전한 플루오린화를 위한 HF의 양이 그에 따라 계산될 것이다. 예를 들어, 100 mmol ZnCl₂ 및 1 mol의 마그네슘 전구물질이 사용될 경우, HF의 양이 2.0 내지 2.2 몰 HF 범위에서 선택될 수 있다. 동일한 것이 산화 상태에 적용된다. 더 작은 산화 상태가 완전한 플루오린화에 필요한 더

적은 양의 HF가 되고, 더 큰 산화 상태가 더 많은 양의 HF가 된다. 예를 들어, (위에서 언급된 $ZnCl_2$ 대신) Li^+ -첨가제(200 mmol)가 사용될 경우, HF의 범위는 2.0 내지 2.2 mol HF일 것이지만, Ti^{4+} -첨가제(200 mmol)가 사용될 경우, HF의 범위는 2.0 내지 2.8 mol HF일 것이다. 유사한 설명이 둘 이상의 첨가제에 적용된다.

[0123] 일부 실시양태에서, 특히 클로라이드가 존재할 경우, 심지어 화학량론적 양의 HF가 사용될 경우에도, 사용된 HF의 전부가 마그네슘 전구물질과 반응하지는 않을 것이다. 그러한 경우에 추가적인 금속 첨가제가 사용될 수 있고, 이는 미반응 HF와 반응하여, 약간의 부분적 플루오린화 첨가제 화합물을 생성하면서 줄 반응으로부터 잔여 HF를 제거할 것이다. 본 발명자들은, 이러한 이론에 구속되기를 바라는 것은 아니지만, 이는 미반응 HF를 포함하지 않거나 더 적게 포함하는 본 발명에 따른 다른 줄과 비교하여 미반응 HF가 일반적으로 수일 후 발생하는 줄의 열등한 습윤성을 야기할 것으로 생각한다.

[0124] HF 화학량론은 다음 식에 따른 반응에서 사용된 마그네슘 전구물질에서 유도된 마그네슘의 함량(n_{Mg})에 더하여, HF의 첨가적 양(n_{adHF})에 대하여 2.0으로 고정될 수 있다:

[0125]
$$n_{HF} = 2 * n_{Mg} + n_{adHF}.$$

[0126] 첨가제에 대한 HF 화학량론은 첨가제의 산화 상태(O_x) 및 첨가제의 양 및 상기 첨가제의 선택된 플루오린화 정도(A)에 따라 계산될 수 있다. HF의 첨가적 양(n_{adHF})은 다음 식에 따라 계산될 수 있다:

[0127]
$$n_{adHF} = (n_{Mg} * X_{첨가제}) * O_x * A,$$

[0128] 여기서 n_{Mg} 는 마그네슘 전구물질의 양이고, $X_{첨가제}$ 는 상기 제1 마그네슘 전구물질의 상기 몰량과 비교하여 상기 금속 첨가제 전구물질(제2 마그네슘 전구물질 또는 비-마그네슘 전구물질)의 몰 백분율이고, O_x 는 첨가제의 금속의 산화 상태이고, A는 $0 \leq A \leq 1$ 로부터 선택된다.

[0129] 일부 실시양태에서, A는 0이고, 이는 본질적으로 미플루오린화 금속 첨가제 화합물을 야기하며, 추가적 HF가 적용되지 않는다. 일부 실시양태에서, 화학량론적 양의 HF 및 마그네슘 전구물질의 불완전한 반응의 경우에, A는 0이고 추가적 HF가 적용되지 않고, 이는 미플루오린화 및 부분적 플루오린화 금속 첨가제 화합물을 야기하여, 미반응 양의 HF를 제거 또는 "중화"한다. 일부 실시양태에서, A는 1이고, 이는 본질적으로 완전 플루오린화 금속 첨가제 화합물을 야기한다. 일부 실시양태에서, A는 $0 < A < 1$ 이고, 이는 부분적 플루오린화 금속 첨가제 화합물을 야기한다.

[0130] 사용된 첨가제의 금속, 상기 금속의 산화 상태, 적용된 HF의 양 및 반응 조건에 따라, 첨가제가 완전히 플루오린화되어, MF_x 첨가제를 유발할 수 있다. 대안으로, 첨가제의 일부가 완전히 플루오린화되어, 첨가제의 MF_x/MB_x 혼합물뿐만 아니라 부분적 플루오린화 첨가제 MF_mB_{x-m} 또는 이의 혼합물(예를 들어 MF_mB_{x-m}/MB_x 또는 $MF_x/MF_mB_{x-m}/MB_x$)을 유발할 수 있고, 여기서 x는 금속의 산화 상태와 같고 m은 산화 상태와 같거나 더 작고 B는 알코올레이트(RO^-), 카르복실레이트($RCOO^-$), 카르보네이트, 알콕시카르보네이트, 하이드록사이드를 포함하는 군으로부터 선택되거나 강한 휘발성 산의 염의 군, 예컨대 -비제한적 예로서- 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드, 니트레이트 또는 트리플레이트, 특히 알코올레이트, 니트레이트 또는 클로라이드로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, B는 클로라이드, 메탄올레이트, 에탄올레이트, 프로폭실레이트, 부틸레이트, 클로라이드 또는 니트레이트로부터 선택된다. 부분적 플루오린화 첨가제 MF_mB_{x-m} 는 동일한 플루오린화 첨가제(예를 들어 단지 하나의 잔류물이 금속 첨가제 중의 플루오라이드에 의하여 교환됨) 또한 다른 플루오린화 상태의 부분적 플루오린화 첨가제(예를 들어 일부 첨가제 입자에서 하나의 잔류물이 금속 첨가제 중의 플루오라이드에 의하여 교환되고 다른 첨가제 입자에서 두 잔류물이 교환됨 또는 다른 가능한 조합)로 이루어질 수 있다. 위에 논의된 바와 같이 마그네슘 첨가제가 사용되고 HF의 양이 화학량론적 (2 eq HF) 또는 더 적을 경우 (예를 들어 1.85 내지 1.95 eq HF) 유사한 주장이 적용된다.

[0131] 일부 실시양태에서, 금속 첨가제 화합물은 $CaCl_2$, $MgCl_2$, $Ca(OEt)_2$, $LiCl$, $C_8H_{20}O_4Si$, $Ti(O^iPr)_4$, $Al(O^iPr)_3$, $AlCl_3$, $TiCl_4$ 및/또는 $SiCl_4$ 의 군으로부터 선택된다.

[0132] 3 내지 10 nm의 작은 MgF_2 -입자를 가지는 투명한 줄이, 투명한 알콕사이드 용액이 획득되는 때인 알콕사이드가 비수성 용매에 완전히 가용성일 때, 일반적으로 획득된다. 분산된 전구물질 시스템으로부터의 시작이 흔히 투명

한 졸의 형성을 야기하지 않는다. 흐릿한 또는 불투명 졸은 고성능 AR-레이어를 제공하지 않는다. 그러나 이전의 단락에서 지시된 바와 같은 첨가제 전구물질이 사용될 때 분산된 전구물질 시스템이 빠르게 투명해지고 졸 용액을 나노분산시킴이 밝혀졌다.

[0133] 제1 부피:

[0134] 본 발명 실시를 위하여 다수의 용매가 제안된다. 일부 실시양태에서, 비수성 용매는 알코올, 에컨대, 비제한적 예로서, 메탄올, 에탄올 또는 이소프로판올이다. 일부 실시양태에서, 비수성 용매는 폴리알코올, 에컨대, 비제한적 예로서, 폴리에틸렌 글리콜이다. 일부 실시양태에서, 비수성 용매는 에테르, 에컨대, 비제한적 예로서, 디에틸 에테르, 메틸 tert-부틸 에테르 또는 테트라하이드로퓨란이다. 일부 실시양태에서, 비수성 용매는 에스테르이다. 일부 실시양태에서, 비수성 용매는 앞서 언급한 임의의 용매의 혼합이다.

[0135] 공업적 규모의 양 제공을 목적으로 하는 실시양태에 있어서, 용매는 저렴한 가격으로 입수 가능할 필요가 있다. 메탄올이 독성이므로, 표면 코팅에서 졸 형성 자체의 취급 및 조업 및 이의 하류 적용이 추가적인 안정성 측정을 필요로 한다. 대규모 적용에 있어서, 본 발명의 공정의 일부 실시양태가 용매로서 에탄올 또는 이소프로판올, 특히 용매로서 에탄올을 사용한다. 그러한 적용을 위하여, 에탄올 또는 이소프로판올이 용매로서 사용될 수 있는 본 발명의 공정의 실시양태가 바람직하다. 본 발명에 따른 방법은 특히 에탄올 중에서 높은 농도로도 안정한 졸 용액을 제공하는 큰 장점을 제공한다. 일부 실시양태에서 - 용매로서 에탄올 또는 이소프로판올을 사용하여 - 용액은 약 0.2 mol/L 내지 0.8 mol/L 범위, 특히 약 0.2 mol/L 내지 0.6 mol/L 범위의 마그네슘 함량을 가진다. 용매로서 에탄올 또는 이소프로판올, 특히 에탄올을 사용하는 일부 실시양태에서, 용액은 약 0.2 mol/L 내지 0.4 mol/L 범위의 마그네슘 함량을 가진다. 일부 실시양태에서, 마그네슘 함량은 0.2 mol/L, 0.3 mol/L, 0.4 mol/L, 0.5 mol/L, 0.6 mol/L, 0.7 mol/L 또는 0.8 mol/L이다.

[0136] 일부 실시양태에서, 마그네슘 전구물질은 마그네슘 메틸레이트이다. 한 실시양태에서, 비수성 용매는 에탄올 또는 이소프로판올이다. 한 실시양태에서, 비수성 용매는 에탄올 또는 이소프로판올이고 전구물질은 마그네슘 메틸레이트이다.

[0137] 첨가제를 사용하는 실시양태의 중요한 차이는 첨가제 전구물질이 플루오린화 단계 동안, 즉 마그네슘 알콕사이드 전구물질과 함께 첨가될 수 있다는 사실이다. 플루오린화 단계 동안 생성된 무기산은 졸 용액의 더 빠른 투명화를 야기한다. 첨가제를 사용하는 일부 실시양태에서 첨가제 전구물질은 제1 마그네슘 전구물질의 플루오린화 단계 이후 첨가될 수 있다. 일부 실시양태에서, 첨가제 전구물질은 알콕사이드 몰당 0.2 몰 (1:5) 내지 0.01 몰 (1:100) 마그네슘의 양으로 존재한다.

[0138] 알코올-마그네슘 알코올레이트 시스템 중에서, 본 발명자들의 관찰에 따르면 마그네슘 메틸레이트는 오직 메탄올에만 가용성이고, 에틸레이트는 임의의 알코올 중의 플루오라이드 졸의 생성에 적절한 투명한 용액을 유발하지 않는다. 그러므로 본 발명의 방법은 코팅 목적을 위한 MgF₂ 졸 용액을 획득하기 위하여 통상적으로 이용되는 아세테이트 공정에 대하여 대안의 경로를 제공한다. 심지어 이러한 아세테이트 경로조차 메탄올을 사용한다. 이와 대조적으로 본 발명은 한 예로서 에탄올 및 마그네슘 에톡사이드의 사용을 촉진하는 공정을 제공하고, 코팅을 위한 졸 용액 획득 공정에서 상업적으로 그리고 기술적으로 중요한 개선을 유발한다.

[0139] 일부 실시양태에서, 제1부피 중의 마그네슘 알콕사이드의 농도는 0.1 mol/l, 0.2 mol/l, 0.3 mol/l, 0.4 mol/l, 0.5 mol/l, 0.6 mol/l, 0.7 mol/l, 0.8 mol/l, 0.9 mol/l, 1.0 mol/l, 1.2 mol/l, 1.3 mol/l, 1.4 mol/l 또는 1.5 mol/l이다.

[0140] 제2부피:

[0141] 일부 실시양태에서, HF는 액체 용액으로 첨가된다. 일부 실시양태에서, HF 용액은 0.5 mol/l, 1 mol/l, 2 mol/l, 3 mol/l, 4 mol/l, 5 mol/l, 6 mol/l, 8 mol/l, 10 mol/l, 15 mol/l, 20 mol/l, 25 mol/l 또는 30 mol/l의 농도를 가진다.

[0142] 일부 실시양태에서, 필요한 HF는 5 min 내지 60 min 동안 강한 교반하에 온도를 35°C 이하로 유지시키며 용액으로 첨가된다.

[0143] 일부 실시양태에서, HF는 기체로서 첨가된다.

[0144] 본 발명의 제2양태에 따르면, 본 발명의 제1 또는 제2양태에 따른 방법에 의하여 획득 가능한 마그네슘 플루오라이드 졸 용액이 제공된다. 이러한 본 발명의 제2양태의 대안으로서, 비수성 용매 중에MgF₂ 입자를 포함하는 마

그네슘 플루오라이드 졸 용액이 제공된다. 본 발명의 마그네슘 플루오라이드 졸 용액은 100 nm, < 75 nm, < 50 nm, < 40 nm, < 30 nm, < 20 nm 또는 < 10 nm보다 작은 (<) 입자 직경 크기를 특징으로 한다. 일부 실시양태에서, 마그네슘 플루오라이드 졸 용액은 3 내지 60 nm 범위의 입자 크기를 가지는 나노스코픽(nanosopic) 규모의 MgF₂ 입자로 이루어진다. 일부 실시양태에서, 입자 크기는 3 내지 20 nm, 특히 3 내지 15 범위이다. 일부 실시양태에서, 입자 크기는 3 내지 10 nm 범위이다.

[0145] 결과적으로 생성된 첨가제 플루오라이드 입자는 마그네슘과 첨가제의 복염이기 보다는, 단일 성분들의 혼합(각각 MgF₂ 및 MF_x 첨가제 또는 MgF₂ 및 MB_x 또는 첨가제)으로서 졸에 존재하는 별개의 화학종일 수 있다. 일부 실시양태에서, 첨가제 플루오라이드 입자는 50 nm보다 작은 (<), < 40 nm, < 30 nm, < 20 nm, < 10 nm, < 5nm, < 4 nm 또는 < 3 nm의 직경 크기를 가진다. 일부 실시양태에서, 첨가제 플루오라이드 입자는 20 nm보다 작은 (<), 15 nm, < 10 nm, < 7 nm, < 5 nm, < 4 nm, 또는 < 3 nm의 입자 직경 크기를 가진다. 둘 초과의 금속 성분이 사용될 경우 동일한 것이 적용된다.

[0146] 반응 조건에 따라 결과적으로 생성된 첨가제 플루오라이드 입자는 복염 성분들의 혼합(위에 논의된 바와 같이 각각 MgF₂/MF_x 첨가제 또는 MgF₂/MB_x 또는 MF_mB_{x-m} 첨가제)으로서 졸에 존재하는 마그네슘과 첨가제의 복염일 수 있다. 일부 실시양태에서, 복염 성분 입자는 50 nm, < 40 nm, < 30 nm, < 20 nm, < 10 nm, < 5nm, < 4 nm 또는 < 3 nm보다 작은 (<) 직경 크기를 가진다. 일부 실시양태에서, 복염 성분 입자는 20 nm보다 작은 (<), 15 nm, < 10 nm, < 7 nm, < 5 nm, < 4 nm, 또는 < 3 nm의 입자 직경 크기를 가진다. 둘 초과의 금속 성분이 사용되어, 다수의 염 성분을 산출하는 경우, 동일한 것이 적용된다.

[0147] 일부 실시양태에서, 졸 반응 위에 논의된 파라미터를 가지는 단일 성분 입자 및 이중 (다중) 염 입자의 혼합을 야기한다.

[0148] 입자 크기는 본 발명의 제1 또는 제2양태에 따른 공정의 파라미터 변화에 의하여 조정될 수 있다. 더 작은 입자의 형성이 20℃ 내지 30℃의 온도, (30 내지 60 분에 걸친) HF의 느린 첨가 및 매우 빠른 교반 속도(300 rpm)에서 선호된다. 일부 실시양태에서 약 600 내지 1000 rpm의 교반이 적용된다. 더 낮은 온도 또는 더 느린 교반이 더 큰 입자의 형성을 일반적으로 선호할 것이다.

[0149] 일부 실시양태에서, 상기 MgF₂ 입자는 비수성 용매 중에서 10 nm보다 더 작고, 졸은 직경이 50 nm보다 작은 첨가제 입자를 포함한다.

[0150] 용매는 본 발명의 방법에 관하여 위에 논의된 바와 같이 선택될 수 있다.

[0151] 일부 실시양태에서, 비수성 용매는 메탄올, 에탄올 또는 이소프로판올이다. 일부 실시양태에서, 비수성 용매는 메탄올이다. 일부 실시양태에서, 비수성 용매는 에탄올 또는 이소프로판올이다. 일부 실시양태에서, 비수성 용매는 에탄올이다.

[0152] 본 발명의 졸 용액은 HF와 반응성 마그네슘 전구물질의 반응에 의하여 형성된 분자 화학종의 존재를 특징으로 한다. 따라서, Mg-O-Mg 복합체가 이산화탄소의 첨가 이전에 존재하는 정도까지, 알콕시카르본산은 졸 용액의 특징적인 성분이다.

[0153] 제2 마그네슘 플루오라이드 전구물질이 제1부피에 존재하는 정도까지, 대응하는 산, 예컨대 비제한적 예로서, HCl, HBr 또는 HI가, 졸 용액에 존재할 것이다. 비-마그네슘 전구물질이 존재할 경우, 더 광범한 음이온이 사용되어, 여러 상이한 반응 생성물 (대응하는 산) 예컨대 아세테이트 또는 락테이트가 생성될 수 있다. 이들은 이제 용매와 반응할 것이고, 용매가 알코올일 경우, 대응하는 에스테르가 형성된다. 아세테이트가 큰 정도까지 (거의 100%) 에스테르화되는 반면, 락테이트는 단지 약 30%까지 에스테르화된다.

[0154] 일부 실시양태에서, 본 발명의 마그네슘 플루오라이드 졸 용액은 일정량의 MgF₂ 입자 및, 추가적으로, (위에 기재된 바와 같은) 마그네슘 첨가제 및/또는 금속 첨가제로부터 유도된 일반식 MF_mB_{x-m}을 특징으로 하는 일정량의 첨가제 입자를 포함하는 용액을 특징으로 하고, 여기서 Mⁿ⁺는 Li⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Sn²⁺, Zn²⁺, Al³⁺, Si⁴⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Sn⁴⁺, Sb³⁺ 또는 Sb⁵⁺의 군으로부터 선택되고, B는 M에 대한 음이온 리간드이고, x는 금속 M의 산화 상태와 같고 m은 금속 M의 산화 상태와 같거나 더 작다. 일부 실시양태에서, B는 강한 휘발성 산의 군, 예컨대 -비제한적 예로서- 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드, 니트레이트 또는 트리플레이트로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, B는 클로라이드 또는 니트레이트, 특히 클로라이드로부터 선택된다.

- [0155] 일부 실시양태에서, 졸 용액은 본질적으로 완전히 플루오린화된 첨가제 입자만을 포함하고, 여기서 본질적으로 모든 리간드 B는 플루오라이드로 교환된다. 다시 말해서, 졸 용액의 첨가제 성분은 화학식 MF_x 를 특징으로 하고, x는 금속 M의 산화 상태와 같다.
- [0156] 일부 실시양태에서, 졸 용액은 본질적으로 부분적으로 플루오린화된 첨가제 입자만을 포함하고, 여기서 리간드 B의 전부가 아닌 일부가 플루오라이드로 교환된다. 다시 말해서, 졸 용액의 첨가제 성분은 화학식 MF_mB_{x-m} 를 특징으로 하고, m은 $0 < m < x$ 의 범위이다. 그러한 일부 실시양태에서 m은 0.1 x, 0.2 x, 0.3 x, 0.4 x, 0.5 x, 0.6 x, 0.7 x, 0.8 x, 또는 0.9 x이다. 일부 실시양태에서, m은 $0 < m < x$ 의 범위이고, 여기서 x는 금속 M의 산화 상태이고 m 및 x는 자연수이다.
- [0157] 일부 실시양태에서, 졸 용액은 위에 논의된 바와 같이 약간의 미플루오린화 마그네슘 입자를 또한 포함할 수 있다. 그러한 미플루오린화 첨가제 입자의 예는 $MgCl_2$ 이고, 이는 HF와 $MgCl_2$ 전구물질의 불완전한 반응으로 인한 것이다 (임의적으로 위에 기재된 바와 같이 금속 첨가제 첨가에 의한 잔여 HF의 "중화"가 적용될 수 있다). 그러한 미플루오린화 마그네슘 전구물질의 양은 사용된 마그네슘 전구물질의 양에 대하여 대략 1 내지 2%이다. 추가적으로 미플루오린화 마그네슘 전구물질의 양은 화학량론적 양 미만의 HF를 사용하여 증가될 수 있다.
- [0158] 일부 실시양태에서, 졸 용액은 본질적으로 비플루오린화 첨가제 입자만을 포함하고, 여기서 본질적으로 어떤 리간드 B도 플루오라이드로 교환되지 않는다. 다시 말해서, 졸 용액의 첨가제 성분은 화학식 MB_x 를 특징으로 한다.
- [0159] 일부 실시양태에서, 졸 용액은 완전 플루오린화 첨가제 입자 및/또는 부분적 플루오린화 첨가제 입자 및/또는 비플루오린화 입자를 조합으로 포함한다. 추가적으로 부분적 플루오린화 제1 마그네슘 전구물질 입자 및 비플루오린화 제1 마그네슘 전구물질 입자가 존재할 수 있다.
- [0160] 일부 실시양태에서, 졸 용액은 MgF_2 입자 및 MB_x 금속 첨가제 입자를 포함하고, 여기서 M은 Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} 또는 Sb^{5+} 의 군으로부터 선택되고, B는 음이온 리간드이고, x는 금속 M의 산화 상태와 같다. B는 강한 휘발성 산의 염의 군, 예컨대 -비제한적 예로서- 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드, 니트레이트 또는 트리플레이트, 특히 클로라이드 또는 니트레이트로부터 선택될 수 있다. 일부 실시양태에서, M^{n+} 는 Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} 또는 Ti^{4+} 를 포함하는 군으로부터 선택된다.
- [0161] 일부 실시양태에서, 졸 용액은 MgF_2 입자 및 MF_x 금속 첨가제 입자를 포함하고, 여기서 M은 Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} 또는 Sb^{5+} 의 군으로부터 선택되고, B는 음이온 리간드이고, x는 금속 M의 산화 상태와 같다. 일부 실시양태에서, M^{n+} 는 Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} 또는 Ti^{4+} 를 포함하는 군으로부터 선택된다.
- [0162] 일부 실시양태에서, 본 발명의 마그네슘 플루오라이드 졸 용액은 MgF_2 입자 및 일정량의 화학식 MF_mB_{x-m} 의 첨가제 입자를 포함하고, 여기서 M^{n+} 는 Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} 또는 Sb^{5+} 를 포함하는 군으로부터 선택되고, 여기서 x는 M의 산화 상태와 같고, m은 x와 같거나 더 작고, B는 강한 휘발성 산의 염의 군, 예컨대 -비제한적 예로서- 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드, 니트레이트 또는 트리플레이트, 특히 클로라이드 또는 니트레이트로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, M^{n+} 는 Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} 또는 Ti^{4+} 를 포함하는 군으로부터 선택된다.
- [0163] 완전 플루오린화, 부분적 플루오린화 또는 비플루오린화 첨가제 입자 MF_mB_{x-m} 를 포함하는 졸 용액은 첨가적 양의 HF를 사용하지 않거나, 첨가적 양의 $HF(n_{addHF})$ 를 사용하거나, 적용된 마그네슘 전구물질에 대하여 화학량론적 양의 HF를 사용하여 (본질적으로 첨가제의 정량적 전환에 관한 위의 논의 참조) 위에 기재된 방법에 의하여 제공될 수 있다. 졸 용액은, 적용된 조건에 따라, 단지 MB_x , MF_x 또는 MF_mB_{x-m} 첨가제 그뿐만 아니라 이들의 혼합을 포함할 수 있다. (예를 들어 MF_mB_{x-m} / MB_x 또는 $MF_x / MF_mB_{x-m} / MB_x$).
- [0164] 특정한 적용분야가 필요로 하는 경우, MgF_2 -레이어의 특성이 추가적인 M^{n+} -첨가제(비제한적 예로서, $M^{n+} = Ca^{2+}$,

Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , 및 Si^{4+})를 Mg^{2+} -전구물질 용액에 직접 도입함으로써 기계적 및/또는 광학적 특성에 대하여 조정될 수 있다. 뜻밖에도, 요청된 화학량론적 양 HF를 첨가하기 전에 이들 전구물질이 Mg^{2+} -전구물질 용액에 첨가되는 경우, 졸은 더 빠르게 투명해지고 결과적으로 생성된 MgF_2 -레이어는 예를 들어 CaF_2 , SrF_2 , AlF_3 , 또는 SiO_2 -입자를 합성된 순수한 MgF_2 -졸에 첨가한 후와 비교하여 현저하게 개선되고 명백하게 상이한 특성을 나타낸다. 일부 실시양태에서, 본 발명의 마그네슘 플루오라이드 졸 용액은 CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , AlF_3 , SiF_4 , ZrF_4 , TiF_4 , 및/또는 ZnF_2 를 포함하는 군으로부터 선택되는 일정량의 첨가제 입자를 포함한다. 일부 실시양태에서, 졸 용액은 MgF_2 입자 및 LiF , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , SnF_2 , AlF_3 , SbF_3 , SbF_5 , ZrF_4 , 및/또는 ZnF_2 를 포함하는 군으로부터 선택되는 일정량의 첨가제 입자를 포함한다. 일부 실시양태에서, MgF_2 입자의 양에 대한 상기 첨가제 입자의 양은 마그네슘에 대한 첨가제의 몰당량으로 측정하여 1:5 내지 1:500이다.

- [0165] 본 발명자들은 - 요청된 화학량론적 양 HF를 첨가하기 전에 - 금속 첨가제 화합물의 사전 첨가가 종결정 및 입자 생성에 긍정적인 영향을 미치고, 더 우수한 비-마그네슘 첨가제의 분산을 유발하는 것으로 생각한다.
- [0166] 특정한 적용분야가 필요로 하는 경우, MgF_2 -레이어의 특성이 위에 기재된 방법에 의하여 추가적인 금속 첨가제를 도입함으로써 (전술한 섹션 참조) 기계적 및/또는 광학적 특성에 대하여 조정될 수 있다. 첨가적 양의 HF를 첨가하지 않거나 금속 첨가제의 양에 대하여 화학량론적 양 미만인 첨가적 양의 HF를 첨가하며 요청된 화학량론적 양의 HF를 첨가한 후, 이들 금속 첨가제 화합물이 마그네슘 전구물질에 첨가된 경우 (부분적 플루오린화 첨가제에 관한 논의 참조) 결과적으로 생성된 MgF_2 -레이어는 HF가 졸 반응에 첨가되기 전에 금속 첨가제가 첨가된 용액과 비교하여 현저하게 개선되고 명백하게 상이한 특성을 나타낸다. 따라서, 요청된 화학량론적 양의 HF를 첨가한 후 금속 첨가제가 첨가될 경우 훨씬 더 우수한 결과를 얻을 수 있다.
- [0167] 본 발명자들은, 이론에 구속되기를 바라는 것은 아니지만, 이것이 졸 중 입자의 안정화를 유발하는, 더 많은 양의 유리 전해질 농도 및 결과적으로 미반응된 HF(위에 논의됨)와 금속 첨가제의 반응으로 인한 것으로 생각한다.
- [0168] 일부 실시양태에서, 졸 용액이 본 발명의 제1양태 또는 제2양태에 따라 기재된 방법에 따라 획득되고, 여기서 금속 첨가제 HF(마그네슘 전구물질의 양에 따라 계산됨)와의 플루오린화 이후 첨가된다. 일부 실시양태에서, 본 발명의 마그네슘 플루오라이드 졸 용액은 $CaCl_2$, $MgCl_2$, $Ca(OEt)_2$, $LiCl$, $C_8H_{20}O_4Si$, $Ti(O^iPr)_4$, $Al(O^iPr)_3$, $AlCl_3$, $TiCl_4$ 및/또는 $SiCl_4$, 또는 이의 부분적 플루오린화 입자를 포함하는 군으로부터 선택되는 일정량의 첨가제 입자를 포함한다.
- [0169] 일부 실시양태에서, 졸 용액 중의 (위에 기재된 바와 같이 비-마그네슘 첨가제 또는 제2 마그네슘 첨가제로부터 유도된) 금속 첨가제 입자의 상기 양은 첨가제 대 마그네슘 전구물질의 몰당량으로 측정하여 1:5 내지 1:100이다. 따라서, 금속 첨가제 화합물은 마그네슘 전구물질에 대하여 몰당 0.2 몰 (1:5) 내지 0.01 몰 (1:100)의 양으로 존재한다. 일부 실시양태에서, 금속 첨가제 화합물은 마그네슘 전구물질에 대하여 몰당 0.2 몰 (1:5) 내지 0.04 몰 (1:25)의 양으로 존재한다. 일부 실시양태에서, 금속 첨가제 화합물은 마그네슘 전구물질에 대하여 몰당 0.2 몰 (1:5) 내지 0.08 몰 (1:12.5)의 양으로 존재한다. 일부 실시양태에서, 금속 첨가제 화합물은 마그네슘 전구물질에 대하여 몰당 0.1 몰 (1:10) 내지 0.04 몰 (1:25)의 양으로 존재한다. 일부 실시양태에서, 금속 첨가제 화합물은 마그네슘 전구물질에 대하여 몰당 0.04 몰 (1:25) 내지 0.01 몰 (1:100)의 양으로 존재한다. 이는 본질적으로 완전 플루오린화, 부분적 플루오린화 또는 본질적으로 미플루오린화 금속 첨가제에도 적용된다.
- [0170] 마그네슘 졸 획득 방법에 관한 실시양태에서 기재된 바와 같이 졸이 특히 특정 화합물 및 이들 화합물의 특정 양을 포함할 수 있는 것으로 이해된다.
- [0171] 일부 실시양태에서, 상기 첨가제 입자는 직경이 50 nm보다 작다.
- [0172] 일부 실시양태에서, 상기 MgF_2 입자는 비수성 용매 중에서 10 nm보다 작고, 상기 졸은 직경이 50 nm보다 작은 첨가제 입자를 포함한다.
- [0173] 일부 실시양태에서, 상기 졸은 MgF_2 입자와 직경이 50 nm보다 작은 첨가제 입자의 복염을 포함한다.

- [0174] 산업적 적용을 위한 나노입자 졸 용액 취급에서 중요한 파라미터는 용액의 농도이고, 더 높은 농도가 사용자에게 더 많은 선택사항을 허용한다. 고농도는 추가적으로 용액을 사용하기 전에 운반 및 저장에서 더 낮은 비용을 유발한다. 본 발명의 졸 용액은 선행기술의 졸 용액과 비교 시 고농도에서 명백하게 더 큰 안정성을 나타낸다.
- [0175] 일부 실시양태에서, 본 발명의 마그네슘 플루오라이드 졸 용액은 0.2 mol/l, 0.4 mol/l, 0.5 mol/l, 0.6 mol/l, 0.7 mol/l, 0.8 mol/l, 0.9 mol/l, 1.0 mol/l보다 큰 (>) 마그네슘 함량을 가진다.
- [0176] MgF_2 -졸의 농도는 0.05 내지 1 mol/l 범위일 수 있다. 일부 실시양태에서, 농도는 0.15 내지 0.5 mol/l이다. 일부 실시양태에서, 본 발명의 마그네슘 플루오라이드 졸 용액은 0.6 mol/L의 마그네슘 함량을 가진다. 일부 실시양태에서, 본 발명의 에탄올 또는 이소프로판올, 특히 에탄올을 사용하는 마그네슘 플루오라이드 졸 용액은 약 0.2 mol/L 내지 0.8 mol/L, 특히 약 0.2 mol/L 내지 0.6 mol/L 범위의 마그네슘 함량을 가진다. 일부 실시양태에서, 본 발명의 에탄올 또는 이소프로판올을 사용하는 마그네슘 플루오라이드 졸 용액은 약 0.2 mol/L 내지 0.8 mol/L, 특히 0.2 mol/L 내지 0.4 mol/L 범위의 마그네슘 함량을 가진다.
- [0177] 일부 실시양태에서, 졸 용액의 역학점도는 1.0 내지 8.0 mPa s의 범위, 특히 약 1.3 내지 3.5 mPa s의 범위이다.
- [0178] 어느 정도까지, 졸 용액의 최대 농도는 추출물 성분에 의존하는 것으로 밝혀졌다. 하나의 특히 안정한 졸은 메탄올, 에탄올 또는 이소프로판올 중에서 마그네슘 메틸레이트 또는 에틸레이트를 반응시켜 획득되고, 여기서 용액이 1 mol/l까지 획득되고 수개월에 걸쳐 용액의 뚜렷한 투명성을 손실하지 않고 보관될 수 있다.
- [0179] 일부 실시양태에서, 본 발명의 마그네슘 플루오라이드 졸 용액은 10 주 이상 동안 실온(20°C)에서 안정하다.
- [0180] 그러한 안정성은 (일반적으로 비가역성인) 졸 용액의 겔화가 재료 손실을 유발할 뿐만 아니라, 겔화된 용액을 보관하기 위하여 사용되는 용기가 세척될 필요가 있고, 이는 노동력과 비용이 드는 업무일 수 있기 때문에 유리하다.
- [0181] 본 발명의 제3양태에 따르면, 표면 코팅 방법이 제공되고, 이는 다음 단계를 포함한다
- [0182] a. 마그네슘 플루오라이드 졸 용액을 제공하는 단계;
- [0183] b. 표면을 마그네슘 플루오라이드 졸 용액과 접촉시키는 단계;
- [0184] c. 상기 표면을 건조하는 단계; 및
- [0185] d. 상기 표면을 제1열적 단계에서 15°C 내지 500°C, 특히 200 내지 500°C 범위의 제1온도에 노출시키는 단계.
- [0186] 일부 실시양태에서, 다음 단계를 포함하는, 표면 코팅 방법이 제공된다
- [0187] a. 마그네슘 플루오라이드 졸 용액을 제공하는 단계;
- [0188] b. 표면을 마그네슘 플루오라이드 졸 용액과 접촉시키는 단계;
- [0189] c. 상기 표면을 건조하는 단계; 및
- [0190] d. 제1열적 단계에서 상기 표면을 15°C 내지 100°C 범위의 제1온도에 노출시키는 단계.
- [0191] 본 발명의 제1양태 또는 제2양태에 따른 방법에 의하여 마그네슘 플루오라이드 졸 용액이 획득되거나, 획득될 수 있는 졸 용액의 양을 가진다. 대안으로, 위에 기재된 양을 가지는 졸 용액이 사용된다.
- [0192] 졸 용액을 표면에 도포하는 다수의 방법이 제공된다. 일부 실시양태에서, 코팅은 스펀 코팅 또는 침지-코팅에 의하여 도포된다. 일부 실시양태에서, 코팅은 분사에 의하여 도포된다. 당해 분야의 숙련가는 코팅될 기판 표면의 형태에 따라 가장 적절한 도포 공정을 인지할 것이다.
- [0193] 일부 실시양태에서, 졸 용액의 역학점도는 0.8 내지 5.0 mPa s의 범위, 특히 1.3 내지 3.5 mPa s의 범위이다.
- [0194] 건조 및 제1열적 단계는 용매 및 주로 전구물질 화합물(들)과 HF의 반응에 의하여 형성된 산, 또는 이로부터 유도된 임의의 추후의 반응 생성물, 예컨대 에스테르인 졸 용액의 잔여 비-플루오르 성분의 제거를 허용한다. 졸 용액 제조에 사용된 화합물에 따라, 공정의 시간 및 온도에 대한 요건이 실온(20°C)으로부터 100°C 이상의 온도까지, 그리고 수분으로부터 수시간까지 변할 것이다. 한 실시양태에서, 제1열적 단계는 250 내지 500°C에서 5 내지 30 min 동안 진행된다. 일부 실시양태에서, 제1열적 단계는 300 내지 400°C에서 5 내지 30 min 동안 진행된다. 모든 경우에 열처리하는 주위 압력에서 수행될 수 있다.

- [0195] 일부 실시양태에서, 건조가 표면에 코팅 도포와 열적 단계에 표면 노출의 시간 간격 동안(예를 들어 표면을 졸 용액에 침지한 후 표면으로부터 졸 용액을 제거하는 것과 표면을 열적 단계에 노출시키는 동안 표면에 도포하는 것 사이의 시간)에 일어난다. 건조는 대부분의 용매 및 졸 용액의 잔여 성분의 제거를 허용하지만, 이들 성분 모두가 완전히 제거될 수 있는 것은 아니다. 일부가 이러한 조건하에 코팅의 공극에 잔존할 것이다. 건조의 목적은 도말-저항성(smear-resistant) 코팅을 제공하는 것이다.
- [0196] 일부 실시양태에서, 건조 단계가 실온에서 10 min 동안 일어난다.
- [0197] 일부 실시양태에서, 열적 단계가 적용되고, 여기서 상기 표면이 100°C 내지 500°C 범위의 온도에 노출된다. 일부 실시양태에서 약 250°C 내지 500°C 범위의 온도가 이용된다. 일부 실시양태에서 약 400°C 내지 500°C 범위의 온도가 이용된다. 이러한 열적 단계는 코팅을 소결하여, 개선된 기계적 안정성을 유발하기 위하여 이용될 수 있다.
- [0198] 일부 실시양태에서, 표면이 필요한 온도에 직접 노출되는 방식, 예를 들어 표면이 450°C에 노출되는 방식으로 열적 단계가 표면에 적용될 것이다. 대안으로 표면은 필요한 온도(예를 들어 450°C)에 도달할 때까지 서서히 증가하는 온도 간격에 노출될 수 있다. 대안으로 필요한 경우 더 높은 온도가 적용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 열적 단계는 5 내지 30 min의 기간을 가진다. 모든 경우에 이러한 열처리는 주위 압력에서 수행될 수 있다. 일부 실시양태에서, (450°C 온도에서의) 열적 단계는 15 min의 기간을 가진다. 일부 실시양태에서, 코팅은 더 긴 시간에 걸쳐 (바람직하게는 100 내지 150 min) 천천히 냉각된다. 가열된 코팅의 느린 냉각은 코팅의 기계적 특성에 관련된 더 우수한 특징을 야기할 것이다. 일부 실시양태에서, 표면은 건조 이후 그리고 열적 단계 이전에 첨가적 건조 온도에 노출되고, 여기서 상기 표면은 특정 양의 시간 동안 15°C 내지 100°C 범위의 건조 온도에 노출된다.
- [0199] 건조 및 제1열적 단계는 용매 및 주로 전구물질 화합물(들)과 HF의 반응에 의하여 형성된 산, 또는 이로부터 유도된 임의의 추후의 반응 생성물, 예컨대 에스테르인 졸 용액의 잔여 비-플루오르 성분의 제거를 허용한다. 졸 용액 제조에 사용된 화합물에 따라, 공정의 시간 및 온도에 대한 요건이 실온으로부터 100°C 이상의 온도까지, 그리고 수분으로부터 수시간까지 변할 것이다. 건조 및 첨가적 건조 온도는 대부분의 용매 및 졸 용액의 잔여 성분의 제거를 허용하지만, 이들 성분 모두가 완전히 제거될 수 있는 것은 아니다. 일부가 이러한 조건하에 코팅의 공극에 잔존할 것이다. 건조 및 첨가적 건조 온도의 목적은 도말-저항성 코팅을 제공하는 것이다.
- [0200] 일부 실시양태에서, 첨가적 건조 온도에 대하여 80°C가 이용되고 이는 10 min 분 동안 발생한다.
- [0201] 한 실시양태에서, 제1열적 단계는 250 내지 500°C에서 5 내지 30 min 동안 진행된다. 일부 실시양태에서, 제1열적 단계는 300 내지 400°C에서 5 내지 30 min 동안 진행된다. 모든 경우에 열처리가 주위 압력에서 수행될 수 있다.
- [0202] 일부 실시양태에서, 제1열적 단계 이후, 제2열적 단계가 적용되고 여기서 상기 표면이 250°C 내지 500°C 범위의 제2온도에 노출된다. 이러한 제2열적 단계는 코팅을 소결하여, 개선된 기계적 안정성을 유발하기 위하여 이용될 수 있다.
- [0203] 일부 실시양태에서, 하나의 열적 사후처리가 MgF₂-레이어를 침착시킨 이후 적용된다. 일부 실시양태에서, 2-단계 열적 과정이 적용되고, 여기서 기판이 실온 내지 100°C의 제1열적 단계에서, 그리고 200°C 내지 500°C의 제2열적 단계에서 처리된다. 일부 실시양태에서, 제1열적 단계는 5 내지 60 min의 기간을 가진다. 일부 실시양태에서, 제2열적 단계는 5 내지 30 min의 기간을 가진다. 한 실시양태에서, 2-단계 열적 과정이 70 내지 90°C에서 5 내지 60 min 동안의 제1열적 단계, 및 250°C 내지 500°C에서 5 내지 30 min 동안의 제2열적 단계를 가진다. 일부 실시양태에서, 제2열적 단계가 300°C 내지 400°C에서 5 내지 30 min 동안 진행된다. 모든 경우에 열처리가 주위 압력에서 수행될 수 있다.
- [0204] 일부 실시양태에서, 첨가적 건조 온도 이후, 열적 단계가 적용되고 (2-단계 열적 과정), 여기서 상기 표면은 100°C 내지 500°C 범위의 온도에 노출된다. 일부 실시양태에서 열적 단계의 온도는 약 250°C 내지 500°C의 범위이다. 일부 실시양태에서, 약 400°C 내지 500°C 범위의 온도가 열적 단계에 대하여 이용된다. 이러한 열적 단계는 코팅을 소결시켜, 개선된 기계적 안정성을 유발하기 위하여 이용될 수 있다.
- [0205] 일부 실시양태에서, 열적 단계는 첨가적 건조 온도 이후 개별적으로 적용될 것이다. 따라서 첨가적 건조 온도 이후 코팅의 냉각이 가능하다. 일부 실시양태에서, 열적 단계는 첨가적 건조 온도의 적용 직후 적용될 것이고, 따라서, 열적 단계가 완료될 때까지 코팅의 냉각이 허용되지 않는다. 일부 실시양태에서, 열적 단계는 첨가적

건조 온도 직후 적용될 것이고, 여기서 코팅은 필요한 종료 온도에 도달할 때까지 (예를 들어 450° C) 서서히 가열된다.

- [0206] 일부 실시양태에서, 첨가적 건조 온도 노출은 5 내지 60 min의 기간을 가진다. 일부 실시양태에서, 열적 단계는 5 내지 30 min의 기간을 가진다.
- [0207] 일부 실시양태에서, 2-단계 열적 과정이 적용되고, 여기서 기판은 실온 내지 100°C의 제1열적 단계에서, 그리고 200°C 내지 500°C의 제2열적 단계에서 처리된다. 일부 실시양태에서, 제1열적 단계는 5 내지 60 min의 기간을 가진다. 일부 실시양태에서, 제2열적 단계는 5 내지 30 min의 기간을 가진다. 한 실시양태에서, 2-단계 열적 과정은 70 내지 90°C에서 5 내지 60 min 동안의 제1열적 단계, 및 250°C 내지 500°C에서 5 내지 30 min 동안의 제2열적 단계를 가진다. 일부 실시양태에서, 제2열적 단계가 300°C 내지 400°C에서 5 내지 30 min 동안 진행된다. 모든 경우에 열처리가 주위 압력에서 수행될 수 있다. 일부 실시양태에서, 첨가적 건조 온도 노출(온도 80°C)은 10 min의 기간을 가지고, 여기서 (450°C 온도에서의) 열적 단계는 15 min의 기간을 가진다. 일부 실시양태에서, 코팅은 더 긴 시간에 걸쳐 (바람직하게는 100 내지 150 min) 천천히 냉각된다. 가열된 코팅의 느린 냉각은 코팅의 기계적 특성에 관련된 더 우수한 특징을 야기할 것이다.
- [0208] 일부 실시양태에서, 기판은 서서히 가열되고 (분당 2K 내지 5K), 10 내지 45 min 동안 등온으로 유지되며 차후 유사한 속도로 (분당 2K 내지 5K) 냉각된다. 이러한 처리는 기계적 안정성에 관하여 특히 만족스러운 결과를 나타낸다.
- [0209] 본 명세서에서 제공된 임의의 졸 용액은 공극 및 단지 단일 코팅 단계에서 획득될 수 있는 기계적으로 강건한 레이어를 야기할 것이다.
- [0210] 본 발명의 제4양태에 따르면, 마그네슘 플루오라이드 나노입자를 포함하는 표면 코팅이 제공된다. 이러한 코팅은 이의 구성 입자의 크기, 이의 다공도, 광학적 품질 및/또는 굽힘 저항성을 특징으로 할 수 있다.
- [0211] 일부 실시양태에서, 본 발명의 표면 코팅은 $n_{500} = 1.21$ 내지 $n_{500} = 1.32$ 의 굴절률을 특징으로 한다. 일부 실시양태에서, 본 발명의 표면 코팅은 30 내지 50%의 다공도를 특징으로 한다. 일부 실시양태에서, 본 발명의 표면 코팅은 40 내지 55%의 다공도를 특징으로 한다. 일부 실시양태에서, 본 발명의 표면 코팅은 $n_{500} = 1.21$ 내지 $n_{500} = 1.32$ 의 굴절률 및 30 내지 50%의 다공도를 특징으로 한다.
- [0212] 일부 실시양태에서, 표면 코팅은 CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , AlF_3 , SiF_4 , ZrF_4 , TiF_4 , 및/또는 ZnF_2 를 포함하는 군으로부터 선택되는 일정량의 첨가제 입자를 포함하고, 상기 양은 첨가제 대 마그네슘의 몰당량으로 측정하여 1:5 내지 1:500이다. 일부 실시양태에서, 첨가제 입자는 첨가제 대 마그네슘의 몰당량으로 측정하여 1:100, 1:10, 1:20, 1:30, 1:40 또는 1:50의 비율로 포함된다.
- [0213] 일부 실시양태에서, 본 발명의 표면 코팅은 30 내지 50%의 다공도를 특징으로 한다. 일부 실시양태에서, 본 발명의 표면 코팅은 40 내지 55%의 다공도를 특징으로 한다.
- [0214] 일부 실시양태에서, 본 발명의 표면 코팅은 $n_{500} = 1.21$ 내지 $n_{500} = 1.32$ 의 굴절률을 특징으로 한다.
- [0215] 일부 실시양태에서, 본 발명의 표면 코팅은 $n_{500} = 1.21$ 내지 $n_{500} = 1.32$ 의 굴절률, 30 내지 50%의 다공도 및 LiF , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , SnF_2 , AlF_3 , SbF_3 , SbF_5 , ZrF_4 , 및/또는 ZnF_2 를 포함하는 군으로부터 선택되는 일정량의 첨가제 입자를 특징으로 한다. 상기 양은 첨가제 대 마그네슘의 몰당량으로 측정하여 1:5 내지 1:500이다. 일부 실시양태에서, 첨가제 입자는 첨가제 대 마그네슘의 몰당량으로 측정하여 1:100, 1:10, 1:20, 1:30, 1:40 또는 1:50의 비율로 포함된다.
- [0216] 본 발명의 이러한 제4양태의 또 다른 대안에 따르면, 마그네슘 플루오라이드 나노입자를 포함하는 표면 코팅에 제공되고, 이는 $n_{500} = 1.18$ 내지 $n_{500} = 1.35$ 의 굴절률, 25% 내지 40%의 다공도 및 (위에 기재된 바와 같이 비-마그네슘 첨가제 또는 제2 마그네슘 첨가제로부터 유도된) 일정량의 첨가제 $\text{MF}_m\text{B}_{x-m}$ 입자를 특징으로 하고, 여기서 M은 Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} 또는 Sb^{5+} 의 군으로부터 선택되고, B는 클로라이드 또는 옥사이드일 수 있고, x는 금속 M의 산화 상태와 같고 m은 금속 M의 산화 상태와 같거나 더 작고, 상기 양은 첨가제 대 마그네슘의 몰당량으로 측정하여 1:5 내지 1:100이다.
- [0217] 일부 실시양태에서, 표면 코팅은 (위에 기재된 바와 같이 비-마그네슘 첨가제 또는 제2 마그네슘 첨가제로부터

유도된) 일정량의 첨가제 입자 $M^{n+}F_mB_{x-m}$ 를 포함하고 m은 (위에 정의된) 금속 M의 산화 상태 n과 같거나 m은 0이거나 m은 $0 < m < n$ 의 범위로부터 선택되거나 이의 혼합이고, 상기 양은 첨가제 대 제1 마그네슘 전구물질로부터 유도된 마그네슘의 몰당량으로 측정하여 1:5 내지 1:100이다.

[0218] 일반적으로, 마그네슘 (또는 또 다른 금속) 클로라이드 또는 플루오라이드 입자가 줄에 존재할 경우, 이들은 표면 코팅에 각각의 클로라이드 또는 플루오라이드로서 잔존하지만, 다른 적용된 리간드가 각각의 마그네슘 (또는 다른 적용된 금속) 산화물을 산출할 것이다.

[0219] 일부 실시양태에서, 코팅은 앞서 논의된 상기 줄 용액을 획득하기 위한 방법에서 사용된 것과 동일한 양의 금속 첨가제를 포함한다.

[0220] 일부 실시양태에서, 표면 코팅은 (위에 기재된 바와 같이 비-마그네슘 첨가제 또는 제2 마그네슘 첨가제로부터 유도된) 일정량의 첨가제 MF_mB_{x-m} 입자를 포함하고, 여기서 M은 Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} 또는 Sb^{5+} 의 군으로부터 선택되고, B는 클로라이드 또는 옥사이드일 수 있고, x는 금속 M의 산화 상태와 같고 m은 금속 M의 산화 상태와 같거나 더 작고, 상기 양은 첨가제 대 마그네슘의 몰당량으로 측정하여 1:5 내지 1:100이다. 일부 실시양태에서, 첨가제의 양은 첨가제 대 마그네슘의 몰당량으로 측정하여 1:10 (10%) 내지 1:25 (4%) 범위이다. 한 실시양태에서, 첨가제의 양은 첨가제 대 마그네슘의 몰당량으로 측정하여 1:12.5 (8%) 내지 1:25 (4%) 범위이다. 일부 실시양태에서, 표면 코팅은 (위에 기재된 바와 같이 비-마그네슘 첨가제 또는 제2 마그네슘 첨가제로부터 유도된) 일정량의 첨가제 입자 $M^{n+}F_mB_{x-m}$ 를 포함하고 m은 (위에 정의된) 금속 M의 산화 상태 n과 같거나 m은 0이거나 m은 $0 < m < n$ 의 범위로부터 선택되거나 이의 혼합이다. 따라서, 표면 코팅은 완전 플루오린화 첨가제 입자, 부분적 플루오린화 첨가제 입자 또는 미플루오린화 첨가제 입자를 포함할 수 있다.

[0221] 일부 실시양태에서, 표면 코팅은 (위에 기재된 바와 같이 비-마그네슘 첨가제 또는 제2 마그네슘 첨가제로부터 유도된) 일정량의 첨가제 MF_mB_{x-m} 입자를 포함하고, 여기서 M은 Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} 또는 Ti^{4+} 의 군으로부터 선택되고, B는 클로라이드 또는 옥사이드일 수 있고, x는 금속 M의 산화 상태와 같고 m은 금속 M의 산화 상태와 같거나 더 작고, 상기 양은 첨가제 대 마그네슘의 몰당량으로 측정하여 1:5 내지 1:100이다. 일부 실시양태에서, 첨가제의 양은 첨가제 대 마그네슘의 몰당량으로 측정하여 1:10 (10%) 내지 1:25 (4%) 범위이다. 한 실시양태에서, 첨가제의 양은 첨가제 대 마그네슘의 몰당량으로 측정하여 1:12.5 (8%) 내지 1:25 (4%) 범위이다. 일부 실시양태에서, 표면 코팅은 (위에 기재된 바와 같이 비-마그네슘 첨가제 또는 제2 마그네슘 첨가제로부터 유도된) 일정량의 첨가제 입자 $M^{n+}F_mB_{x-m}$ 을 포함하고 m은 (위에 정의된) 금속 M의 산화 상태 n이거나 m은 0이거나 m은 $0 < m < n$ 의 범위로부터 선택되거나 이의 혼합이다. 따라서, 표면 코팅은 완전 플루오린화 첨가제 입자, 부분적 플루오린화 첨가제 입자 또는 미플루오린화 첨가제 입자를 포함할 수 있다.

[0222] 일부 실시양태에서, 표면 코팅은 LiX로부터 선택되는 일정량의 첨가제 입자를 포함하고, 여기서 X는 할로젠, 특히 클로라이드이고, 상기 양은 첨가제 대 마그네슘의 몰당량으로 측정하여 1:5 내지 1:100 (20% 내지 1%)이다. 한 실시양태에서, LiX 첨가제의 양은 첨가제 대 마그네슘의 몰당량으로 측정하여 1:10 (10%) 내지 1:100 (1%) 범위이다. 한 실시양태에서, LiX 첨가제의 양은 첨가제 대 마그네슘의 몰당량으로 측정하여 1:25 (4%) 내지 1:100 (1%) 범위이다. 한 실시양태에서, LiX 첨가제의 양은 첨가제 대 마그네슘의 몰당량으로 측정하여 1:100 (1%)이다.

[0223] 일부 실시양태에서, 표면 코팅은 LiF, CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , SnF_2 , AlF_3 , SbF_3 , SbF_5 , ZrF_4 , 및/또는 ZnF_2 를 포함하는 군으로부터 선택되는 일정량의 첨가제 입자를 포함하고, 상기 양은 첨가제 대 마그네슘의 몰당량으로 측정하여 1:5 내지 1:1000이다. 한 실시양태에서, 첨가제의 양은 첨가제 대 마그네슘의 몰당량으로 측정하여 1:20 (5%) 내지 1:100 (1%) 범위이다.

[0224] 침착된 MgF_2 -레이어에서, AR-레이어에 혼입된 첨가제 화합물은 X-선 비정질이다. 고도의 구조적 뒤틀림이 본 발명에 따른 합성에 의하여 야기되고, 이는 여기 광학적 및 기계적 특성을 제공한다.

[0225] 본 발명의 제5양태에 따르면, 본 발명의 임의의 상기 양태에 따른 표면 코팅을 가지는 금속, 유리, 고분자, 특히 유기 고분자, 또는 써모플라스트(thermoplast) 표면이 제공된다.

- [0226] 일부 실시양태에서, 코팅될 기판은 평면 또는 관형 유리 표면이다. 일부 실시양태에서, 코팅될 기판은 금속 표면이다. 일부 실시양태에서, 코팅될 기판은 유기 고분자 표면이다. 일부 실시양태에서, 표면은 써모플라스트 표면이다.
- [0227] 일부 실시양태에서, 표면은 광학적 시스템의 표면, 비제한적 예로서 카메라, 안과용 렌즈, 쌍안경, 현미경 또는 유사한 광학적 장치의 표면이다.
- [0228] 일부 실시양태에서, 본 발명에 따른 졸 또는 공정에 의하여 획득된 MgF_2 -레이어는 MgF_2 -졸의 조성 및 사후처리 절차의 온도에 따라 1.21 내지 1.30 범위의 굴절률을 나타낸다. 결과적인 MgF_2 -졸의 조성은 예를 들어 졸 반응의 의하여 생성되거나 운반된 물의 양, 궁극적인 첨가제(Mg, Sr, Ba, Al, Si, Zr, Zn 등, 특히 Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} 또는 Sb^{5+})의 성질 및 이들의 농도, 및 사후처리의 온도에 의존한다. 일반적으로, 일부 첨가제가 MgF_2 의 소결 능력을 증가시키고, 따라서, AR-레이어의 증가된 기계적 강건성을 야기한다. Al- 및 Li-첨가제가 여기 광학적 특성에 영향을 미치지 않는 반면, Sn, Ti 또는 Zr와 같은 첨가제는 더 높은 굴절률로 인하여 광투과율을 약간 감소시킨다. 본 발명자들은 특히 (위에 기재된 바와 같이 완전히, 부분적으로 또는 비플루오린화된 화합물일 수 있는) 낮은 용융점을 가지는 첨가제 성분이 소결 능력을 증가시키고 더 높은 다공도를 포함하며 증가된 기계적 강건성을 허용하고, 따라서, 광학적 특성에 대한 영향이 작고, 영향이 있다 하더라도 광투과율의 단지 약간의 감소만이 관찰될 수 있음을 발견했다. 따라서, 위에 기재된 바와 같이 AR- MgF_2 -레이어의 높은 광투과율 및 높은 기계적 안정성을 획득하기 위하여 최적 함량의 첨가제가 사용되어야 한다.
- [0229] 코팅될 표면이 유기 고분자 표면인 일부 실시양태에서, 메탄올 기초 졸 용액이 바람직하다. 일부 실시양태에서, 코팅될 표면은 유기 고분자 표면이고 졸 용액은 앞서 기재된 그룹 MF_mB_{x-m} 으로부터 선택되는 0% 내지 20%의 첨가제 입자를 포함한다. 일부 실시양태에서, 코팅될 표면은 유기 고분자 표면이고 졸 용액은 앞서 기재된 그룹 MF_mB_{x-m} 으로부터 선택되는 0% 내지 15%의 첨가제 입자를 포함한다. 일부 실시양태에서, 코팅될 표면은 유기 고분자 표면이고 졸 용액은 앞서 기재된 그룹 MF_mB_{x-m} 으로부터 선택되는 2% 내지 8%의 첨가제 입자를 포함한다. 일부 실시양태에서, 코팅될 표면은 유기 고분자 표면이고 졸 용액은 앞서 기재된 그룹 MF_mB_{x-m} 으로부터 선택되는 0% 내지 2%의 첨가제 입자를 포함한다.
- [0230] 일부 실시양태에서, 표면은 폴리실라잔의 레이어에 의하여 또는 유기적으로 변성된 Si 알콕사이드(ORMOCER, Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC, Würzburg, Germany)의 제어된 가수분해 및 축합을 통하여 획득된 무기 네트워크에 의하여 사전처리된 유기 고분자 표면이다. 일부 실시양태에서, 표면은 코로나 분극처리 (corona poling)에 의하여 사전처리된 유기 고분자 표면이다.
- [0231] 본 발명에 의하여 제공된 졸 용액은 낮은 사후-코팅 처리 온도를 필요로 하거나 이것이 유리한 코팅 방법에 특히 적합한데, 불완전하게 반응된 마그네슘 알콕사이드 전구물질이 통상적으로 사용되는 카르복실레이트 전구물질과 비교하여 비교적 낮은 온도에서 분해되기 때문이다.
- [0232] 일부 실시양태에서, 본 발명에 따른 공정에 의하여 획득된 MgF_2 -레이어는 당해분야에 공지인 SiO_2 다공성 AR 레이어보다 우수한 기계적 안정성 및 굽힘 저항성을 나타낸다.
- [0233] 본 발명에 따라 획득된 AR 레이어는 상용화되어 입수 가능한 전구물질로부터 출발한 용이한 제조를 특징으로 한다. 본 발명의 방법에 의하여 제조된 졸은 임의의 기판 코팅에 직접 사용될 수 있다.
- [0234] 금속 착물, 유기 결합제, 공중합체 등과 같은 다른 성분이 레이어 내에 미세조정된 다공성을 생성하기 위하여 졸에 첨가될 필요가 없다. 일부 고분자에 있어서, MgF_2 -레이어 아래의 매개 레이어 또는 위의 덮개 레이어의 존재가 필요하지 않지만, 재료의 광학적 또는 기계적 특성을 향상시키기 위하여 바람직할 수 있다.
- [0235] 이들 레이어의 다공도는 25 내지 50%로 조정될 수 있다. 일부 실시양태에서, 이는 35 내지 55% 범위이다. 다공도 최대 50%의 다공도를 달성하기 위한 합성 조건은 일반적으로 졸 합성 조건에 의하여 결정된다. 대개, 순수한 MgF_2 레이어의 다공도는 졸 합성 동안 앞에서 언급한 첨가제의 첨가에 의하여 향상될 수 있다.
- [0236] 다공성 SiO_2 레이어와 다르게, 본 발명의 공정에 의하여 획득된 MgF_2 -레이어는 고도의 소수성을 나타낸다 (450°C

에서 어닐링 과정 이후 접착각이 120° 이상이다). 이러한 품질은 현저하게 낮은 물 흡수를 야기하고, 이는 일부 실시양태에 있어서 90% 습도에서 10% 이하일 수 있는 반면, 다공성 SiO₂-레이어의 경우에는 90% 이상이다.

[0237] 일부 실시양태에서, 본 발명의 방법에 따라 획득된 AR MgF₂ 레이어는 20 내지 600 nm 범위의 두께를 가진다. 일부 실시양태는 80 내지 120 nm 범위의 두께를 가지는 단일-레이어이다.

[0238] 일부 실시양태에서, 본 발명의 방법에 따라 획득된 AR MgF₂ 레이어는 첨가제 M^{nt}의 함량에 따라 98.5% 내지 99.8%의 광투과율을 나타낸다. 일반적으로, M^{nt}-함량이 더 낮을수록, 광투과율이 더 높다. 일반적으로, M^{nt}-함량이 더 낮을수록, 광투과율이 더 높다. Al- 및 Li-첨가제는 광학적 특성에 영향을 미치지 않고, Sn, Ti 또는 Zr 과 같은 첨가제는 더 높은 굴절률로 인하여 광투과율을 약간 감소시킨다. 일반적으로, 첨가제 함량이 더 낮을수록, 광투과율이 더 높다.

[0239] 일부 실시양태에서, 본 발명의 방법에 따라 획득된 AR MgF₂ 레이어는 고 부착 특성 및 고 기계적 안정성, 특히 DIN EN 13523-4 (펜슬 테스트)에 따른 굽힘 저항성을 특징으로 한다.

[0240] 일부 실시양태에서, 본 발명의 방법에 따라 획득된 AR MgF₂ 레이어는 극도로 낮은 MgF₂ 용해성 및 이의 고온 안정성으로 인하여 SiO₂- 및 MgF₂ 레이어의 부식/가수분해 저항성보다 우수한 가수분해 저항성을 특징으로 한다.

도면의 간단한 설명

- [0241] 도 1은 얇은 필름의 굴절률의 함수로서 코팅된 재료의 광투과율 변화를 나타낸다;
 도 2는 DLS에 의하여 결정된 전형적인 MgF₂- 입자 크기 분포를 나타낸다;
 도 3은 마그네슘 에틸레이트 기초의 MgF₂-졸로부터 획득된 MgF₂-Xerogel의 전형적인 XRD-회절도를 나타낸다;
 도 4는 MgF₂-형성의 완료 단계를 나타내는, MgF₂ 졸의 합성 동안의 전형적인 ¹⁹F-NMR-스펙트럼을 나타낸다 (-198 ppm에서의 화학 이동은 순수한 MgF₂를 나타내고, d 및 e 그래프만이 화학량론적 근접 비율에 상응한다 (d: F/M=1.95 및 e: F/Mg=2.0));
 도 5는 Mg(OC₂H₅) 및 MgCl₂로부터 제조된 (실시예 8에 기재된 일반적 합성에 따라 제조된) MgF₂-졸의 ¹⁹F NMR 스펙트럼을 나타낸다;
 도 6은 Mg(OC₂H₅)에 더하여 MgCl₂·6H₂O로부터 제조된 (실시예 9에 기재된 일반적 합성에 따라 제조된) MgF₂-졸의 ¹⁹F NMR 스펙트럼을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0242] 실시예
- [0243] 투명한 MgF₂-졸의 합성
- [0244] 1) 16.29 g 상용 마그네슘 에틸레이트(MgOEt₂)를 450ml 이소프로판올에 현탁시켰다. 이후, 0.715 g MgCl₂를 여기에 용해시켰다. 이 현탁액에, 6.0 g 무수 HF (aHF)를 함유하는 50ml 메탄올을 격렬한 교반하에 첨가했다. 실온에서 1 일 교반 후, 0.3 mol/l의 농도를 가지는 투명한 MgF₂-졸을 획득했다. 졸의 동점도는 1.1 mm² s⁻¹였고 10 주의 기간에 걸쳐 변하지 않았다.
- [0245] 2) 16.25 g 상용 마그네슘 에틸레이트(MgOEt₂)를 450ml 이소프로판올에 현탁시켰다. 이후, 0.715 g 무수 MgCl₂를 여기에 용해시켰다. 이 현탁액에, 6.3 g 무수 HF (aHF)를 함유하는 50ml 메탄올을 격렬한 교반하에 첨가했다. 실온에서 1 일 교반 후, 0.3 mol/l의 농도를 가지는 투명한 MgF₂-졸을 획득했다. 졸의 동점도는 1.1 mm² s⁻¹였고 10 주의 기간에 걸쳐 변하지 않았다.

[0246] 3) 16.29 g 상용 마그네슘 에틸레이트($MgOEt_2$) 및 0.83 g 칼슘 클로라이드를 먼저 400 ml 에탄올에 현탁시켰다. 이 용액에 6.0 g aHF를 함유하는 50ml 에탄올을 첨가했다 (몰비 $n_{HF}/(n_{Ca^{2+}}+n_{Mg^{2+}})=2$; $n_{Mg^{2+}}/n_{Ca^{2+}} = 9/1$). 0.3의 농도를 가지는 단지 약 30 분 내에 형성된 투명한 졸은 전체 $2+$ 금속 양이온에 관련되고 5 mol% Ca의 농도를 가지는 것은 Mg에 관련되었다. 졸의 동점도는 약 $1.4 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ 였고 6 주에 걸쳐 변하지 않고 유지되었다.

[0247] 3') 15.4 g 상용 마그네슘 에틸레이트 및 1.67 g 무수 칼슘 클로라이드를 먼저 450 ml 에탄올에 현탁시켰다. 이 용액에 6 g aHF를 함유하는 50ml 에탄올을 첨가했다 (몰비 $n_{HF}/(n_{Ca^{2+}}+n_{Mg^{2+}})=2$; $n_{Mg^{2+}}/n_{Ca^{2+}} = 9/1$). 0.3의 농도를 가지는 단지 약 4 시간 내에 형성된 투명한 졸은 전체 M^{2+} 양이온에 관련되었다. 졸의 동점도는 약 $1.4 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ 였고 6 주에 걸쳐 변하지 않고 유지되었다. 동일한 합성 절차를 따라, 상이한 양의 첨가된 $CaCl_2$ 에 기초한 MgF_2 -졸을 $Mg(OC_2H_5)_2$ 대 $CaCl_2$ 비율을 변화시키고 전체 M^{2+} -농도 ($M= Mg^{2+}+Ca^{2+}$) 및 HF의 양 (몰 HF/M 비율=2.0) 및 모든 다른 반응 조건을 일정하게 유지하여 획득했다. 이들 결과가 표 1에 요약된다.

[0248] 표 1: 모든 배치에서 마그네슘 에틸레이트 및 $CaCl_2$ 가 함께 450 ml 에탄올 중의 0.15 mol M^{2+} 를 제공했다. 모든 배치에서 50ml 에탄올 중의 6 g HF를 사용했다 (몰 HF/Mg 비율=2.0).

표 1

No	$Mg(OC_2H_5)_2$ 대 $CaCl_2$ -몰비	투명해지는 시간	6 주 후 점도 $\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$	비고
a	95 / 5	16	1.3	안정한 점성
b	90 / 10	4	1.3	안정한 점성
c	80 / 20	3	1.4	안정한 점성

[0250] 4) 17.5 g 상용 마그네슘 에틸레이트 및 1.5 g 알루미늄 클로라이드를 먼저 400 ml 에탄올에 현탁시켰다. 이 용액에 6 g aHF를 함유하는 50ml 에탄올을 첨가했다. 0.3 mol/l의 농도를 나타내고 5mol% Al^{3+} 를 가지는 약 60 분 내에 형성된 투명한 졸이 MgF_2 에 관련되었다. 졸의 동점도는 약 $1.2 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ 였고 6 주에 걸쳐 변하지 않고 유지되었다.

[0251] 4') 16.25g 상용 마그네슘 에틸레이트 및 1 g 무수 알루미늄 클로라이드를 먼저 400 ml 에탄올에 현탁시켰다. 이 용액에 6 g aHF를 함유하는 50ml 에탄올을 첨가했다. 0.3 mol/l의 농도를 나타내고 5mol% Al^{3+} 를 가지는 약 60 분 내에 형성된 투명한 졸이 MgF_2 에 관련되었다. 졸의 동점도는 약 $1.2 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ 였고 6 주에 걸쳐 변하지 않고 유지되었다.

[0252] 5) 15.5 g 새로 제조된 마그네슘 메틸레이트에 더하여 1.4g 건조된 $MgCl_2$ 를 450ml 에탄올에 현탁시켰다. 이 용액에, 8.0 g 무수 HF (aHF)를 함유하는 50ml 에탄올을 격렬한 교반하에 첨가했다. 실온에서 24 시간 교반 후, 0.4 mol/l의 농도를 가지는 투명한 에탄올성 MgF_2 -졸을 획득했다. 졸의 동점도는 $1.2 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ 였고 10 주의 기간에 걸쳐 변하지 않았다.

[0253] 6) 15.5 g 새로 제조된 마그네슘 메틸레이트에 더하여 1.7g 건조된 $CaCl_2$ 를 450ml 에탄올에 현탁시켰다. 이 용액에, 8.0 g 무수 HF (aHF)를 함유하는 50ml 에탄올을 격렬한 교반하에 첨가했다. 실온에서 20 시간 교반 후, 0.36 mol/l의 농도와 10% CaF_2 를 가지는 투명한 에탄올성 MgF_2 -졸(전체 MF_2 농도 0.4)을 획득했다. 졸의 동점도는 $1.3 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ 였고 10 주의 기간에 걸쳐 변하지 않았다.

[0254] 7) 17.2 g 새로 제조된 마그네슘 메틸레이트에 더하여 0.6g 건조된 $LiCl$ 을 450ml 에탄올에 현탁시켰다. 이 용액에, 8.0 g 무수 HF (aHF)를 함유하는 50ml 에탄올을 격렬한 교반하에 첨가했다. 실온에서 28 시간 교반 후, 0.4 mol/l의 농도를 가지고 10 mol% $LiCl$ 을 함유하는 투명한 에탄올성 MgF_2 -졸을 획득했다. 졸의 동점도는 $1.3 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ 였고 10 주의 기간에 걸쳐 변하지 않았다.

[0255] 8) 16.25 g 상용 마그네슘 에틸레이트를 450ml 에탄올에 현탁시켰다. 이후, 0.715g 무수 $MgCl_2$ 를 용해시켰다. 이 현탁액에, 6 g 무수 HF (aHF)를 함유하는 50ml 에탄올을 격렬한 교반하에 첨가했다. 실온에서 1 일 교반 후, 0.3 mol/l의 농도를 가지는 투명한 에탄올성 MgF_2 -졸을 획득했다. 졸의 동점도는 $1.1 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ 였고 10 주의 기간에 걸쳐 변하지 않았다. 동일한 합성 절차를 따라, 상이한 양의 첨가된 무수 $MgCl_2$ 에 기초한 MgF_2 -졸을 $Mg(OC_2H_5)_2$ 대 $MgCl_2$ 비율을 변화시키고 전체 Mg^{2+} -농도 및 HF의 양 (몰 HF/Mg 비율=2.0) 및 모든 다른 반응 조건을 일정하게 유지하여 획득했다. 이들 결과가 표 2에 요약된다.

[0256] 표 2: 모든 배치에서 마그네슘 에틸레이트 및 $MgCl_2$ 가 함께 450 ml 에탄올 중의 0.15 mol Mg^{2+} 를 제공했다. 모든 배치에서 50ml 에탄올 중의 6g HF를 사용했다 (몰 HF/Mg 비율=2.0).

표 2

No	$Mg(OC_2H_5)_2$ 대 $MgCl_2$ -몰비	투명해지는 시간	6 주 후 점도 $\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$	비고
a	95 / 5	24	1.4	안정한 점성
b	90 / 10	18	1.4	안정한 점성
c	80 / 20	12	1.5	안정한 점성

[0258] 9) 16.25 g 상용 마그네슘 에틸레이트를 450ml 에탄올에 현탁시켰다. 이후, 1.5g 마그네슘 클로라이드 헥사하이드레이트, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 를 용해시켰다. 이 현탁액에, 6 g 무수 HF (aHF)를 함유하는 50ml 에탄올을 격렬한 교반하에 첨가했다. 실온에서 15 시간 교반 후, 0.3 mol/l의 농도를 가지는 투명한 에탄올성 MgF_2 -졸을 획득했다. 졸의 동점도는 $1.2 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ 였고 10 주의 기간에 걸쳐 변하지 않았다. 동일한 합성 절차를 따라, 상이한 양의 첨가된 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 에 기초한 MgF_2 -졸을 $Mg(OC_2H_5)_2$ 대 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 비율을 변화시키고 전체 Mg^{2+} -농도 및 HF의 양 (몰 HF/Mg 비율=2.0) 및 모든 다른 반응 조건을 일정하게 유지하여 획득했다. 이들 결과가 표 3에 요약된다.

[0259] 표 3: 모든 배치에서 마그네슘 에틸레이트 및 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 가 함께 450 ml 에탄올 중의 0.15 mol Mg^{2+} 를 제공했다. 모든 배치에서 50ml 에탄올 중의 6 g HF를 사용했다 (몰 HF/Mg 비율=2.0).

표 3

No	$Mg(OC_2H_5)_2$ 대 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 몰비	투명해지는 시간	6 주 후 점도 $\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$	비고
a	95 / 5	24	1.4	안정한 점성
b	90 / 10	15	1.3	안정한 점성
c	80 / 20	10	1.4	안정한 점성

[0261] 10) 16.25 g 상용 마그네슘 에틸레이트를 450ml 에탄올에 현탁시켰다. 이후, 1.65g 칼슘 클로라이드 헥사하이드레이트, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ 를 용해시켰다. 이 현탁액에, 6 g 무수 HF (aHF)를 함유하는 50ml 에탄올을 격렬한 교반하에 첨가했다. 실온에서 2 시간 교반 후, 0.3 mol/l의 농도를 가지는 투명한 에탄올성 MgF_2 -졸을 획득했다. 졸의 동점도는 $1.3 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ 였고 10 주의 기간에 걸쳐 변하지 않았다. 동일한 합성 절차를 따라, 상이한 양의 첨가된 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ 에 기초한 MgF_2 -졸을 $Mg(OC_2H_5)_2$ 대 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ 비율을 변화시키고 전체 Mg^{2+} -농도 및 HF의 양 (몰 HF/Mg 비율=2.0) 및 모든 다른 반응 조건을 일정하게 유지하여 획득했다. 이들 결과가 표 4에 요약된다.

[0262] 표 4: 모든 배치에서 마그네슘 에틸레이트 및 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ 가 함께 450 ml 에탄올 중의 0.15 mol M^{2+} 를 제공했다. 모든 배치에서 50ml 에탄올 중의 6 g HF를 사용했다 (몰 HF/Mg 비율=2.0).

표 4

Mg(OC ₂ H ₅) ₂ 대 MgCl ₂ ·6H ₂ O 몰비	투명해지는 시간	6 주 후 점도 mm ² s ⁻¹	비고
95 / 5	4	1.2	안정한 점성
90 / 10	2	1.3	안정한 점성
80 / 20	1	1.3	안정한 점성

[0263]

[0264]

[0265]

[0266]

[0267]

[0268]

[0269]

[0270]

11) 17.1 g 상용 마그네슘 에틸레이트를 먼저 400 ml 에탄올에 현탁시켰다. 이 용액에 6 g aHF를 함유하는 50ml 에탄올을 첨가했다. 이후 즉시 1.56 g 테트라에톡시실란(TEOS)을 첨가했다. 0.3 mol/l의 농도를 나타내고 5mol% Si⁴⁺를 가지는 약 36 시간 내에 형성된 투명한 졸이 MgF₂에 관련되었다. 졸의 동점도는 약 1.5 mm² s⁻¹였고 6 주에 걸쳐 변하지 않고 유지되었다.

12) 17.1 g 상용 마그네슘 에틸레이트를 먼저 400 ml 에탄올에 현탁시켰다. 이 용액에 6 g aHF를 함유하는 50ml 에탄올을 첨가했다. 이후 즉시 2.45g 지르코늄-n-프로필레이트(Zr(OnR)₄)를 첨가했다. 0.3 mol/l의 농도를 나타내고 5mol% Zr⁴⁺를 가지는 약 48 시간 내에 형성된 투명한 졸이 MgF₂에 관련되었다. 졸의 동점도는 약 1.5 mm² s⁻¹였고 6 주에 걸쳐 변하지 않고 유지되었다.

13) 17.1 g 상용 마그네슘 에틸레이트를 먼저 400 ml 에탄올에 현탁시켰다. 이 용액에 6 g aHF를 함유하는 50ml 에탄올을 첨가했다. 이후 즉시 2.13g 티타늄이소프로폭사이드 Ti[OCH(CH₃)₂]₄를 첨가했다. 0.3 mol/l의 농도를 나타내고 5mol% Ti⁴⁺를 가지는 약 40 시간 내에 형성된 투명한 졸이 MgF₂에 관련되었다. 졸의 동점도는 약 1.4 mm² s⁻¹였고 6 주에 걸쳐 변하지 않고 유지되었다.

14) 16.6 g 상용 마그네슘 에틸레이트 및 0.5 g 무수 칼슘 클로라이드 및 2.31 g 티타늄이소프로폭사이드 Ti[OCH(CH₃)₂]₄를 먼저 450 ml 에탄올에 현탁시켰다. 이 용액에 6 g aHF를 함유하는 50ml 에탄올을 첨가했다 (몰비 n_{HF}/(n_{Ca2+}+n_{Mg2+})=2; n_{Mg2+}/n_{Ca2+} = 97/3). 0.3의 농도를 가지는 18 시간 내에 형성된 투명한 졸이 전체 M²⁺ 양이온에 관련되었다. 전체 MF₂-함량에 관련된 Ti[OCH(CH₃)₂]₄의 함량은 5mol%였다. 졸의 동점도는 약 1.3 mm² s⁻¹였고 6 주에 걸쳐 안정하게 유지되었다.

15) 16.6 g 상용 마그네슘 에틸레이트 및 0.5 g 무수 칼슘 클로라이드 및 2.45g 지르코늄-n-프로필레이트 (Zr(OⁿR)₄)를 먼저 450 ml 에탄올에 현탁시켰다. 이 용액에 6 g aHF를 함유하는 50ml 에탄올을 첨가했다 (몰비 n_{HF}/(n_{Ca2+}+n_{Mg2+})=2; n_{Mg2+}/n_{Ca2+} = 97/3). 0.3의 농도를 가지는 26 시간 내에 형성된 투명한 졸이 전체 M²⁺ 양이온에 관련되었다. 전체 MF₂-함량에 관련된 Zr(OnR)₄의 함량은 5mol% 였다. 졸의 동점도는 약 1.5 mm² s⁻¹였고 6 주에 걸쳐 안정하게 유지되었다.

16) 16.6 g 상용 마그네슘 에틸레이트 및 0.5 g 무수 칼슘 클로라이드 및 1.56 g 테트라에톡시실란(TEOS)을 먼저 450 ml 에탄올에 현탁시켰다. 이 용액에 6 g aHF를 함유하는 50ml 에탄올을 첨가했다 (몰비 n_{HF}/(n_{Ca2+}+n_{Mg2+})=2; n_{Mg2+}/n_{Ca2+} = 97/3). 0.3의 농도를 가지는 12 시간 내에 형성된 투명한 졸이 전체 M²⁺ 양이온에 관련되었다. 전체 MF₂-함량에 관련된 TEOS의 함량은 5mol%였다. 졸의 동점도는 약 1.5 mm² s⁻¹였고 6 주에 걸쳐 안정하게 유지되었다.

17) 16.6 g 상용 마그네슘 에틸레이트 및 0.5 g 무수 칼슘 클로라이드 및 1.53 g 알루미늄 이소프로폭사이드 Al[OCH(CH₃)₂]₃를 먼저 450 ml 에탄올에 현탁시켰다. 이 용액에 6 g aHF를 함유하는 50ml 에탄올을 첨가했다 (몰비 n_{HF}/(n_{Ca2+}+n_{Mg2+})=2; n_{Mg2+}/n_{Ca2+} = 97/3). 0.3의 농도를 가지는 26 시간 내에 형성된 투명한 졸이 전체 M²⁺ 양이온에 관련되었다. 전체 MF₂-함량에 관련된 Al[OCH(CH₃)₂]₃의 함량은 5mol%였다. 졸의 동점도는 약 1.4 mm² s⁻¹였고

고 6 주에 걸쳐 안정하게 유지되었다.

[0271] 18) 16.6 g 상용 마그네슘 에틸레이트 및 0.5 g 무수 칼슘 클로라이드 및 1.53 g 알루미늄 이소프로폭사이드 $Al[OCH(CH_3)_2]_3$ 를 먼저 450 ml 에탄올에 현탁시켰다. 이 용액에 6.23g aHF를 함유하는 50ml 에탄올을 첨가했다 (몰비 $n_{HF}/(n_{Ca^{2+}}+n_{Mg^{2+}})=2$; 및 $n_{HF}/n_{Al^{3+}}= 3/1$, $n_{Mg^{2+}}/n_{Ca^{2+}} = 97/3$). 0.3의 농도를 가지는 20 시간 내에 형성된 투명한 졸이 전체 M^{2+} 양이온에 관련되었다. 전체 MgF_2 -함량에 관련된 $Al[OCH(CH_3)_2]_3$ 의 함량은 5mol%였다. 졸의 동점도는 약 $1.3 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ 였고 6 주에 걸쳐 안정하게 유지되었다.

[0272] 19) 네 가지 상이한 반응 시스템이 450ml 에탄올에 각각 현탁된 16.29 g 상용 마그네슘 에틸레이트로 이루어져 제조되었다. 이후, 이들 4 현탁액에 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 가 주어졌다 (용해되었다): a) 6.26g, b) 1.566g, c) 2.191 g, 및 c) 3.13g. 이 현탁액에, a)5.83g, b) 6.00g, c) 6.12g, 및 d) 6.29g 무수 HF (aHF)를 함유하는 50ml 에탄올을 격렬한 교반하에 첨가했다. 실온에서 1 일 교반 후, 0.3 mol/l의 농도를 가지는 투명한 에탄올성 MgF_2 -졸을 획득했다. 졸의 동점도는 $1.1 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ 였고 10 주의 기간에 걸쳐 변하지 않았다.

[0273] **첨가제가 첨가되지 않은 MgF_2 -졸**

[0274] A) 17.2 g 새로 제조된 마그네슘 에틸레이트를 450ml 에탄올에 현탁시켰다. 이 현탁액에, 8.0 g 무수 HF (aHF)를 함유하는 50ml 에탄올을 격렬한 교반하에 첨가했다. 투명한 졸이 획득되지 않았고 대신 큰 MgF_2 입자의 혼탁한 불투명 현탁액이 형성되었으며 이는 여러 주의 교반 후에도 투명해지지 않았다.

[0275] B) 22.8 g 상용 마그네슘 에틸레이트를 450ml 에탄올에 현탁시켰다. 이 현탁액에, 8.0 g 무수 HF (aHF)를 함유하는 50ml 에탄올을 격렬한 교반하에 첨가했다. 투명한 졸이 획득되지 않았고 대신 큰 MgF_2 입자의 불투명 현탁액이 형성되었으며 이는 여러 주의 교반 후에도 투명해지지 않았다.

[0276] C) 17.1 g 상용 마그네슘 에틸레이트를 450ml 에탄올에 현탁시켰다. 이 현탁액에, 6.0 g 무수 HF (aHF)를 함유하는 50ml 에탄올을 격렬한 교반하에 첨가했다. 투명한 졸이 획득되지 않았고 대신 큰 MgF_2 입자의 불투명 현탁액이 형성되었으며 이는 여러 주의 교반 후에도 투명해지지 않았고 유리 상에 투명 코팅을 제공하지 않았다.

[0277] **유리 기판 상의 MgF_2 -AR-레이어의 형성**

[0278] 1) 내지 4)에 기재된 절차에 따라 획득된 졸에 기초한 AR-레이어 제조의 일반적 절차가 다음의 일반적 프로토콜을 따랐다. 100 x150mm의 Optiwhite 유리 기판 (Pilkington, Gelsenkirchen, Germany)을 각각의 MgF_2 -졸로 침지-코팅했다. 침지 코팅 이전에 기판을 알칼라인 세정 용액으로 세정하고 최종적으로 탈이온수로 세척하여 중화시켰다. 80°C에서 10 min 동안의 건조 단계 이후 모든 샘플을 최종적으로 450°C에서 15 min 동안 어닐링했다. 이를 위하여, 샘플을 분당 5°C로 450° 까지 가열하고, 15 min 동안 유지시킨 다음 동일한 가열 프로그램으로 냉각했다.

[0279] **고분자 표면 상의 AR-레이어의 형성**

[0280] 절차 1) 내지 4)에 따라 획득된 MgF_2 졸의 내구성이 침지-코팅 기법에 의하여 성취되었다. 여러 고분자 (폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 플루오린화 에틸렌 폴리프로필렌 (FEP), 폴리에테르설폰 (PES), 폴리카르보네이트 (PC), 에틸렌 테트라플루오로에틸렌 (ETFE), 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA), PC Lexan (비정질 폴리카르보네이트 고분자), Zeonex (환형 올레핀 고분자, CAS No 26007-43-2), Makrolon (폴리카르보네이트))의 플레이트/포일을 일반적으로 여러 상이한 유기 용매로 처리하여 먼저 세정한 다음 추가의 임의의 처리 없이 직접 코팅하거나 Corona 사전-처리했고, 일부 사례에서, 그래프팅 특성을 개선하기 위하여 Ormosil® 또는 Silazanes로부터 제조된 매개 레이어를 먼저 침착시켰다.

[0281] **MgF_2 -졸의 특징화**

[0282] 나노 입자의 수력학적 직경이 아르곤 분위기에 접한 석영 큐벳을 사용하는 Zetasizer Nano ZS(Malvern Instruments, Worcestershire, UK)를 이용하여 동적 광산란(dynamic light scattering, DLS) 측정에 의하여 측정되었다. 점도가 25°C에서 Anton Paar (AMVn; Graz, Austria)의 마이크로점도계로써 DLS 측정과 동시에 결정되었다. 수력학적 직경이 Malvern Nanosizer 소프트웨어에서 실행된 비음수 제약 최소 제곱(non-negatively

constrained least squares, NNLS) 피팅 알고리즘을 이용하여 지수함수로의 상관함수의 역중첩에 의하여 계산되었다. 제타 퍼텐셜이 Smoluchowski 관계를 이용하여 줄에서 입자의 전기영동 이동도로부터 결정되었다.

[0283] **MgF₂-AR-레이어의 특징화**

[0284] 굴절률 및 광투과율 및 반사율이 각각 SENTECH Instruments GmbH사의 가변각 UV-Vis 분광 타원계 SE850로써 350 nm 내지 1000 nm 파장 범위에서 타원 계측에 의하여 결정되었다. 굴절률 n 및 흡광 k의 평가 및 피팅을 위하여 CAUCHY 모델을 이용하여 가시광선 범위(350-800 nm)에서 데이터 세트가 사용되었다. 기록된 굴절률이 589 nm의 파장에서 취해졌다.

[0285] AR-레이어의 기계적 안정성이 Germany, ERICHSEN GmbH & Co KG의 Linartester 249를 이용하여 펜슬 테스트에 따라 테스트되었다. 이 테스트에서, 증가하는 경도 값의 펜슬 리드가 하나의 리드가 표면을 손상시킬 때까지 정밀하게 한정된 방식으로 코팅된 표면에 대하여 가압된다. 표면 경도는 페인팅된 표면을 손상시키기에 가까스로 실패한 가장 경성인 펜슬 등급에 의하여 정의된다.

[0286] ¹⁹F MAS NMR 스펙트럼이 Bruker Avance 400에서 기록되었다. 핵의 화학 이동이 ¹⁹F에 대한 CFC1₃에 대하여 주어진다.

[0287] XRD 측정이 Cu Ka(Cu Ka 1.2, λ = 1.542 Å) 조사(2θ 범위: 5° < 2θ < 64°)로써 FPM7 기기(Rich. Seiffert & Co., Freiberg)를 사용하여 수행되었다.

[0288] 1) 내지 18)에 기재된 모든 줄이 단순한 육안 검사에 기초하여 서로 현저하게 상이하지 않은 AR-레이어를 제공했다. 제조된 MgF₂-Ar-레이어의 특징 데이터가 표 5에 요약된다.

[0289] 표 5는 Optiwhite 유리 상의 Ar-레이어의 주요 특징을 요약한다

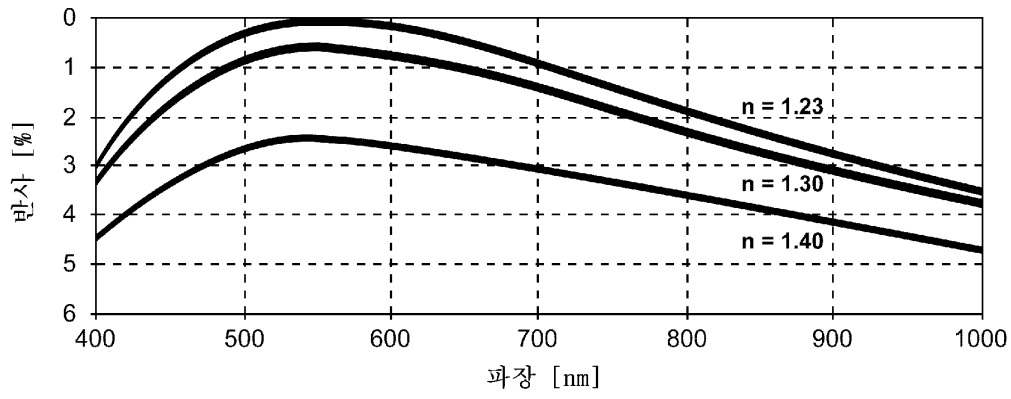
표 5

[0290]

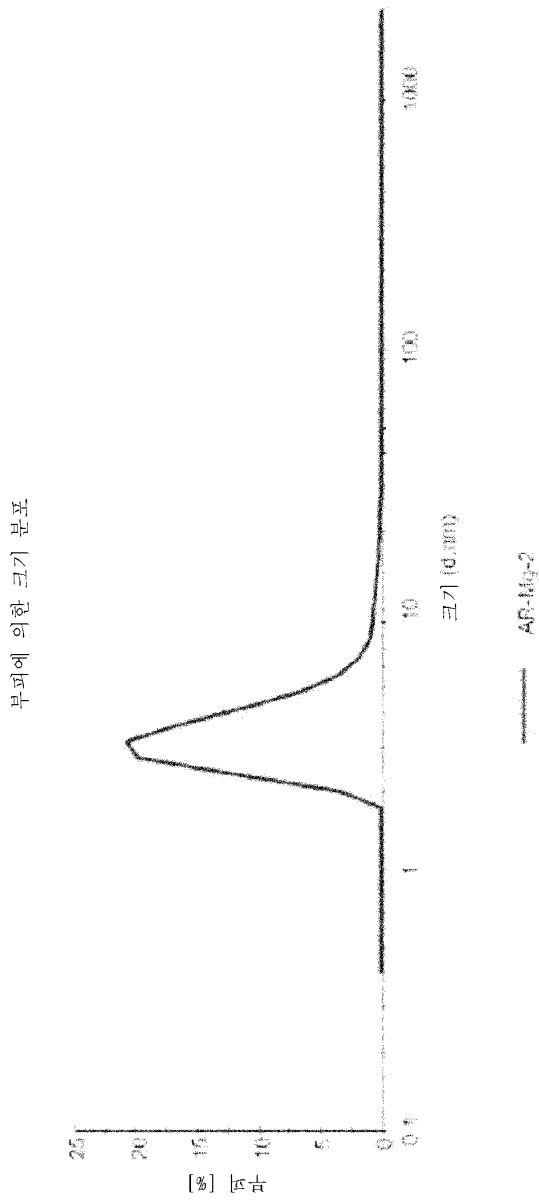
샘플	레이어 두께 [nm]	굴절률 n ₅₅₀	펜슬 - 테스트
(1)	117	1.2747	6H
(3)	121	1.24	6H-7H
(3'a)	125	1.27	7H
(3'b)	120	1.29	9H
(3'c)	121	1.31	9H
(4)	107	1.27	3H-4H
(4')	107	1.27	3H-4H
8a	116	1.26	3H-4H
8b	123	1.25	4H-5H
8c	119	1.26	4H-5H
11	121	1.24	6H-7H
12	110	1.28	3H
13	109	1.29	4H
14	105	1.26	9H
15	112	1.27	4H
16	109	1.25	6H
17	110	1.24	8H
18	112	1.24	8H

도면

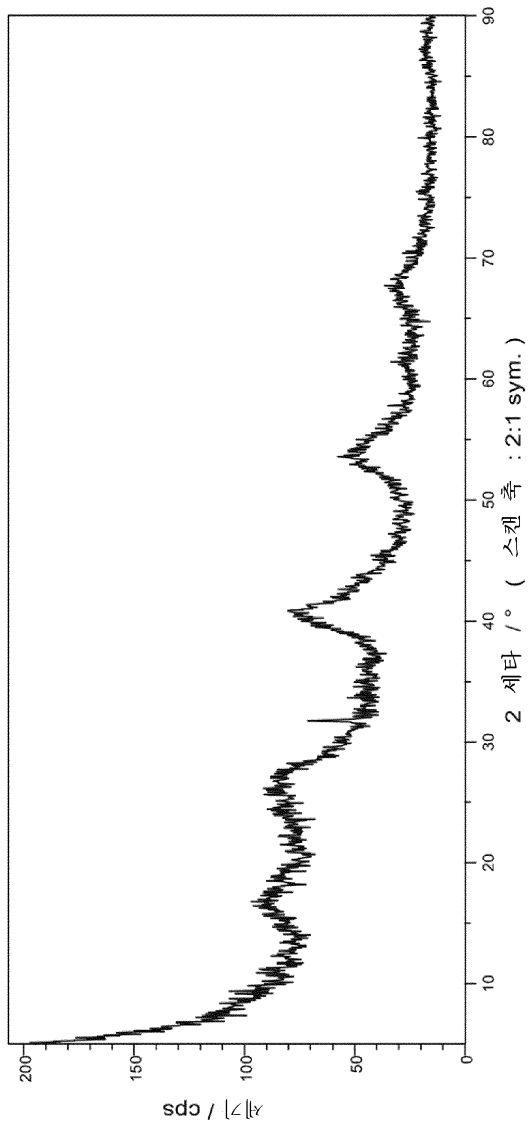
도면1



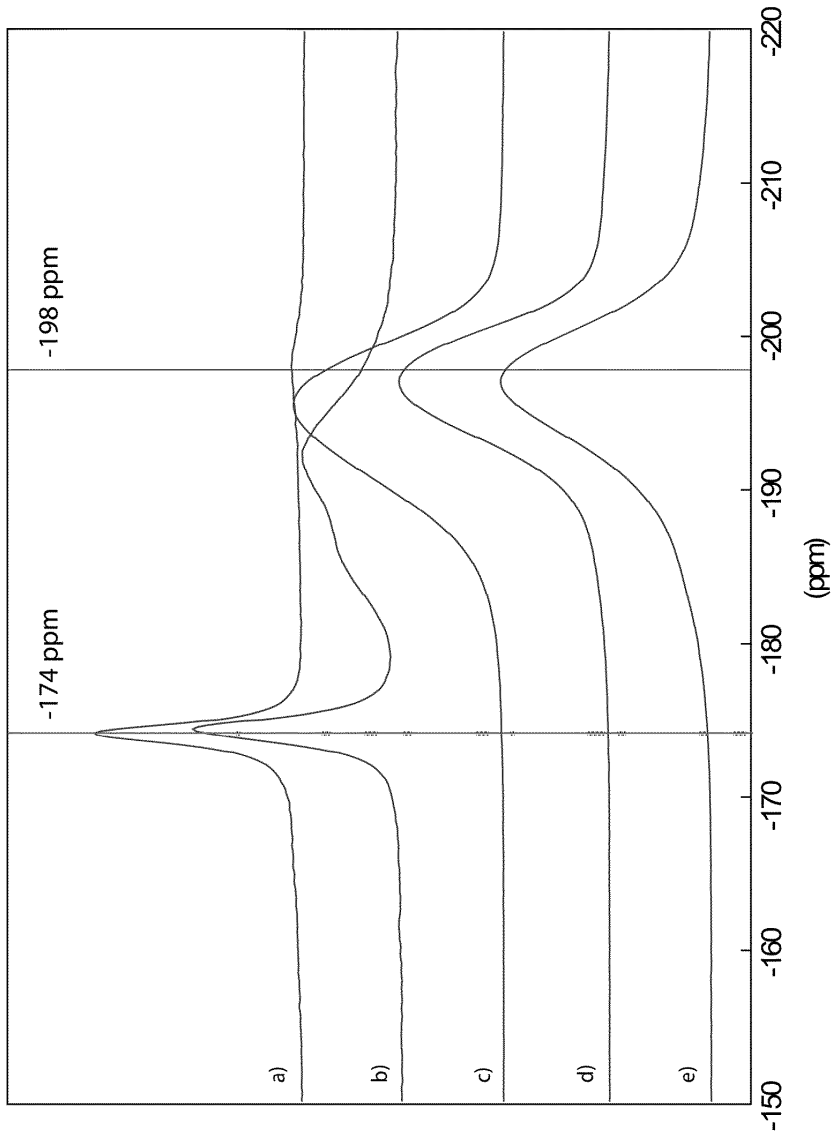
도면2



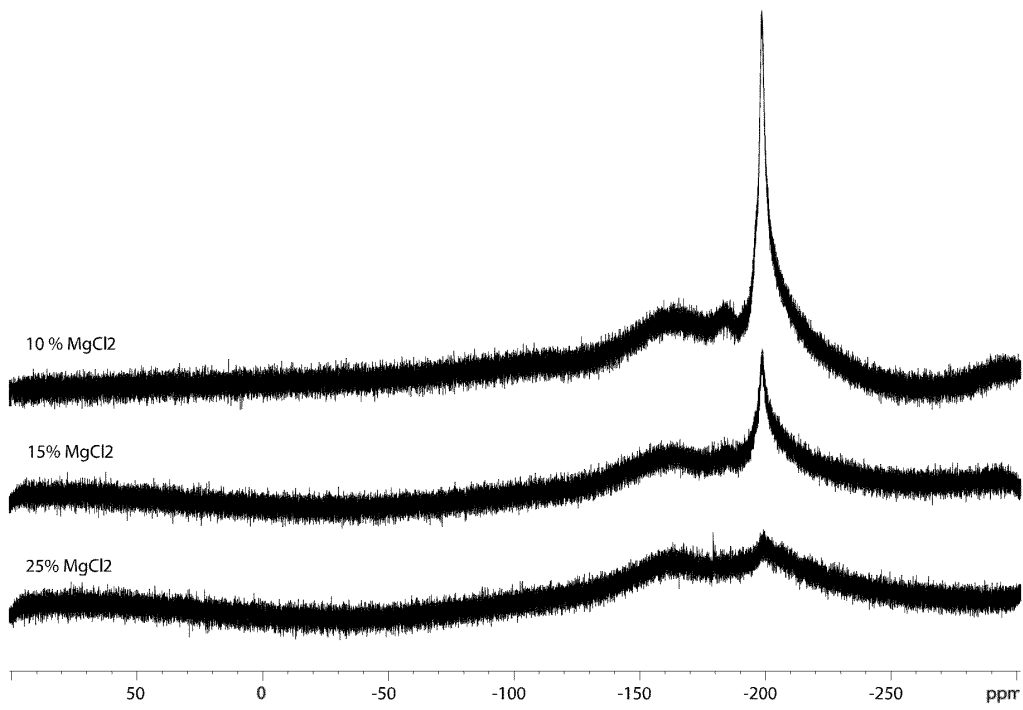
도면3



도면4



도면5



도면6

