

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-501286  
(P2005-501286A)

(43) 公表日 平成17年1月13日(2005.1.13)

(51) Int.C1.<sup>7</sup>

F 1

テーマコード(参考)

G02B 5/28

G02B 5/28

2 H 04 8

C23C 16/24

C23C 16/24

4 K 03 0

C23C 16/42

C23C 16/42

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2003-524053 (P2003-524053)	(71) 出願人	390041542 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー GENERAL ELECTRIC COMPANY アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタディ、リバーロード、1番
(86) (22) 出願日	平成14年8月7日 (2002.8.7)	(74) 代理人	100093908 弁理士 松本 研一
(85) 翻訳文提出日	平成16年2月24日 (2004.2.24)	(74) 代理人	100105588 弁理士 小倉 博
(86) 國際出願番号	PCT/US2002/025378	(74) 代理人	100106541 弁理士 伊藤 信和
(87) 國際公開番号	W02003/019244	(74) 代理人	100129779 弁理士 黒川 俊久
(87) 國際公開日	平成15年3月6日 (2003.3.6)		
(31) 優先権主張番号	09/939,274		
(32) 優先日	平成13年8月24日 (2001.8.24)		
(33) 優先権主張國	米国 (US)		
(81) 指定国	EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), JP		

最終頁に続く

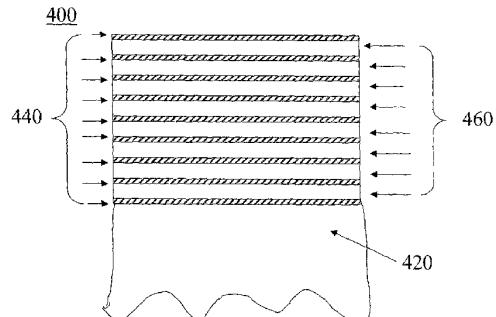
(54) 【発明の名称】オプティカルコート製品及びその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】光学性能の温度変化が低減した光学製品の提供。

【解決手段】オプティカルコート製品(400)は、ポリマー基板(420)と複数の光学的コーティング層とを備え、コーティング層はプラズマCVDで交互に堆積した二酸化ケイ素層(460)と非晶質水素化ケイ素層(440)とを含む。製品(400)は広い温度域でほぼ一定な光学的特性を有する。適当なポリマー基板には、ポリメチルメタクリレート又は芳香族ポリカーボネートがある。

【選択図】図4



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ポリマー基板(420)と複数のコーティング層とを備えるオプティカルコート製品(400)であって、該複数のコーティング層が二酸化ケイ素層(460)と非晶質水素化ケイ素層(440)とを交互に有しており、オプティカルコート製品が短波長赤外スペクトル域で透明である、オプティカルコート製品(400)。

**【請求項 2】**

基板(420)が熱可塑性樹脂である、請求項1記載のオプティカルコート製品(400)。

**【請求項 3】**

前記熱可塑性樹脂が、前記複数のコーティング層の熱膨張係数と適合する熱膨張係数を有する、請求項2記載のオプティカルコート製品(400)。

**【請求項 4】**

基板(420)がポリメチルメタクリレート及び芳香族ポリカーボネートのいずれかである、請求項2記載のオプティカルコート製品(400)。

**【請求項 5】**

基板(420)が熱硬化性プラスチック材料である、請求項1記載のオプティカルコート製品(400)。

**【請求項 6】**

前記熱硬化性プラスチック材料がエポキシ樹脂、架橋アクリル樹脂、ポリエステル、メラミン又はシリコーンである、請求項5記載のオプティカルコート製品(400)。

**【請求項 7】**

前記複数の層が非周期的配列で配置されている、請求項1記載のオプティカルコート製品(400)。

**【請求項 8】**

前記複数の層が少なくとも1つの対称プロファイル及びその倍数を構成する、請求項1記載のオプティカルコート製品(400)。

**【請求項 9】**

当該オプティカルコート製品が帯域フィルター、狭帯域フィルター、ロングパスフィルター又はショートパスフィルターである、請求項1記載のオプティカルコート製品(400)。

**【請求項 10】**

前記複数のコーティング層が不均一積層構造をなす、請求項1記載のオプティカルコート製品(400)。

**【請求項 11】**

前記不均一積層構造がシヌソイド周期の屈折率プロファイルを有する、請求項10記載のオプティカルコート製品(400)。

**【請求項 12】**

前記非晶質水素化ケイ素が窒素、ゲルマニウム、リン、ホウ素及び炭素の少なくとも1種でドープされている、請求項1記載のオプティカルコート製品(400)。

**【請求項 13】**

各コーティング層の厚さが約100~300nmである、請求項1記載のオプティカルコート製品(400)。

**【請求項 14】**

前記複数の層が約500以下の層からなる、請求項1記載のオプティカルコート製品(400)。

**【請求項 15】**

前記複数の層が1層以上、約10層以下の層からなる、請求項14記載のオプティカルコート製品(400)。

**【請求項 16】**

10

20

40

50

前記複数の層が約10~100層からなる、請求項14記載のオプティカルコート製品(400)。

【請求項17】

基板(420)に接する層が非晶質水素化ケイ素からなる、請求項1記載のオプティカルコート製品(400)。

【請求項18】

基板(420)に接する層がシリカからなる、請求項1記載のオプティカルコート製品(400)。

【請求項19】

ビスフェノールAホモポリカーボネート基板(420)と約10~100層のコーティング層とを備えるオプティカルコート製品(400)であって、該層が二酸化ケイ素層(460)と非晶質水素化ケイ素層(440)とを交互に有し、基板(420)に接する層が非晶質水素化ケイ素からなり、当該オプティカルコート製品が短波長赤外スペクトル域で透明である、オプティカルコート製品(400)。

【請求項20】

オプティカルコート製品(400)の製造方法であって、当該方法が、ポリマー基板(420)上に、二酸化ケイ素(460)と非晶質水素化ケイ素(440)の複数の交互コーティング層を堆積する工程を含んでおり、オプティカルコート製品が短波長赤外スペクトル域で透明である、方法。

【請求項21】

前記複数の交互コーティング層をプラズマCVDで堆積する、請求項20記載の方法。

【請求項22】

基板(420)がポリメチルメタクリレート又は芳香族ポリカーボネートである、請求項20記載の方法。

【請求項23】

基板(420)が芳香族ポリカーボネートである、請求項20記載の方法。

【請求項24】

基板(420)がビスフェノールAホモポリカーボネートである、請求項20記載の方法。

【請求項25】

各コーティング層の厚さが約100~300nmである、請求項20記載の方法。

【請求項26】

基板(420)に接する層が非晶質水素化ケイ素(440)からなる、請求項20記載の方法。

【請求項27】

オプティカルコート製品(400)の製造方法であって、当該方法が、ビスフェノールAホモポリカーボネート基板(420)上に二酸化ケイ素(460)と非晶質水素化ケイ素(440)の複数の交互コーティング層を堆積する工程を含んでおり、基板(420)に接する層が非晶質水素化ケイ素(440)を含み、該複数の交互コーティング層が約10~100層からなり、オプティカルコート製品(400)が短波長赤外スペクトル域で透明であり、複数の交互コーティング層をプラズマCVDで堆積し、非晶質水素化ケイ素をシランと共にアルゴンプラズマを用いて堆積し、シリカをシラン及び酸化ニ窒素を用いて堆積する、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オプティカルコーティングを有する製品及びその製造方法に関する。さらに具体的には、本発明は熱に安定な光学レスポンスを示すオプティカルコート製品に関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

オプティカルコート製品は、熱光学スイッチなどの用途における干渉フィルターとして有用である。オプティカルコート製品は概して多数のコーティング層を有する基板からなり、基板とコーティング層は様々なスペクトル域（典型的には可視及び／又は短波長赤外域）の光に透明であり、コーティング層は高い屈折率と低い屈折率とを交互に有する。「短波長赤外」という用語は約700～2500nmの領域をいう。コーティング系の基本的特徴は、隣り合ったコーティング層の屈折率にかなりの差があることであり、典型的には約1.5以上の屈折率比（以下、「R」と略す。）で表される。この比が高いのが望ましいことが多い。

#### 【0003】

当技術分野で公知の典型的なオプティカルコート製品は、ガラス基板上に酸化ケイ素（SiO<sub>2</sub>）コーティングと酸化タンタル（Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>）又は二酸化チタン（TiO<sub>2</sub>）コーティングとが交互に設けられている。かかる製品のコーティング系はそれぞれ1.5又は1.6のR値を有する。

#### 【0004】

コーティング系のR値が高い（例えば2.0超）光学製品を製造できれば望ましい。かかる値は、フューズドシリカ（すなわちガラス）基板上の二酸化ケイ素と非晶質水素化ケイ素（以下、「a-Si:H」という。）の交互コーティングを用いることで得ることができる。コーティングは、プラズマ化学気相堆積法（以下、「PECVD」という。）で好適に堆積し得る。46層のコーティング層からなる合計厚さ約7.5μmのSiO<sub>2</sub>/a-SiHコーティング系が、64層からなる厚さ13μmのSiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>コーティング系と同じ光学的挙動を示すことが判明した。

#### 【0005】

光学製品の光学レスポンスは、そのコーティングの屈折率及び厚さに依存する。これらの特性はいずれも温度の関数である。熱光学係数は温度の関数としての材料の屈折率の変化を表し、熱膨張係数（以下、「CTE」という。）としても知られる熱機械係数は、温度による物理的寸法の変化を表す。

#### 【0006】

ガラスをSiO<sub>2</sub>層とa-SiH層で交互にコーティングすると、基板のCTEとコーティングのCTE及び熱光学係数によって、温度に伴って光学的挙動に重大な変化が生じる。この変化の主要因子はa-SiH層の比較的高い熱光学係数である。そこで、加熱すると、干渉構造のシフト（普通は反射光の半値全幅（FWHM）間の中心波長による）が認められる。このシフトは典型的には75の温度変化で7nm程度である。上述のように、基板のCTEを用いてコーティングの光学シフトを補償することができる場合もある。

#### 【0007】

ガラスのCTEは7.8ppm/程度である。基板のCTEが66ppm/に可及的に近くなるように基板を選択すると、基板のCTEがコーティングの効果をほぼ相殺するので、光学的挙動への温度効果（例えば上述の波長シフト）が最小限に抑えられる。このことは極めて望ましい。

#### 【発明の開示】

##### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

そこで、光学性能の温度変化が低減した光学製品を開発できれば有益である。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

本発明は、光学性能の温度変化がほぼ無視できる光学製品を提供する。かかる製品の製造方法も提供する。本発明は、70ppm/程度のCTEを有する樹脂基板をコーティングしたときの効果の発見に基づく。

#### 【0010】

第一の態様では、本発明は、ポリマー基板と複数のコーティング層とを備えるオプティカルコート製品であって、該複数のコーティング層が二酸化ケイ素層と非晶質水素化ケイ素

10

20

30

40

50

層とを交互に有しており、当該オプティカルコート製品が短波長赤外スペクトル域で透明である、オプティカルコート製品を提供する。

【 0 0 1 1 】

第二の態様では、本発明は、熱可塑性樹脂基板上に二酸化ケイ素と非晶質水素化ケイ素の複数の交互コーティング層を堆積することを含んでなるオプティカルコート製品の製造方法であって、オプティカルコート製品が短波長赤外スペクトル域で透明となるように基板を選択する、方法を提供する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 2 】

以下の説明では、添付図面の図を通して同様の参照符号は同様の又は対応する部材を示す。また、「上」、「下」、「外」、「内」などの用語は便宜的なもので、限定的な意味に解すべきでない。

【 0 0 1 3 】

添付図面全般、特に図1を参照すると、図示したものは本発明の好ましい実施形態を説明するためのものであり、本発明を限定するものではない。

【 0 0 1 4 】

従来技術の  $\text{SiO}_2/\text{a-Si:H}$  コーティング系は次に示す積層構造を有する。

従来技術の  $\text{SiO}_2$  / a-Si:H 積層構造は a-SiH (「H」で表す。) と  $\text{SiO}_2$  (「L」で表す。) との 46 層の交互層からなり、合計厚さ約 7.5  $\mu\text{m}$  である。各層単位厚さは 1/4 波長光学厚さに相当する。

【 0 0 1 5 】

従来技術の  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  コーティング系は次に示す積層構造を有する。

従来技術の  $\text{SiO}_2 / \text{Ta}_2\text{O}_5$  積層構造は  $\text{SiO}_2$  (「L」で表す。) 及び  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (「H」で表す。) の 64 層の交互層からなり、合計厚さ約 13  $\mu\text{m}$  である。各層単位厚さは 1 / 4 波長光学厚さに相当する。

〔 0 0 1 6 〕

$\text{SiO}_2/\text{a-Si:H}$  積層構造と  $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  積層構造は、図 1 に示す通り、反射率に関してほぼ同じ光学性能を示す。 $\text{SiO}_2/\text{a-Si:H}$  及び  $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  設計の屈折率プロファイルを図 2 及び図 3 にそれぞれ示す。

〔 0 0 1 7 〕

本発明では、その基板を用いて短波長赤外スペクトル域の光に透明な製品を製造することができれば、どんな熱可塑性樹脂基板を使用してもよい。

〔 0 0 1 8 〕

この種の特に有用な樹脂には、ポリメチルメタクリレート及び芳香族ポリカーボネート、特にビスフェノールAポリカーボネート、すなわち2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンから誘導されるポリカーボネートがある。ビスフェノールAホモポリカーボネートが特に好ましい。

〔 0 0 1 9 〕

基板の厚さは本発明の目的にはさほど重要ではない。例示的な厚さは約1～50mmである。ただし、基板の厚さが厚すぎると、近赤外域のある領域での吸収が高くなるおそれがある。こうした吸収は、用途によっては、問題となることもあるし、問題とならないこともある。

[ 0 0 2 0 ]

$\text{SiO}_2$  と  $\text{a-Si:H}$  の交互層からなる複数のコーティング層を基板上に堆積させる。基板に実際に接する層の種類はさほど重要ではなく、 $\text{SiO}_2$  及び  $\text{a-Si:H}$  のいずれも適している。ただし、第1層が  $\text{a-Si:H}$  であるのが都合がよいことが多い。本発明のコーティング構成は約 500 以下の層を含むことができる。一実施形態では、約 10 ~

100層を堆積し得る。別の実施形態では、複数のコーティング層は1～約10層からなる。

【0021】

層厚はさほど重要ではないが、単一層の厚さが、透過すべき光の範囲内の単一波長プローブ値の光の1/4波長に相当するのが有利なことが多い。各層の厚さは、他のパラメータと以下の通り関係する。

【0022】

$$L = m / 4 n$$

式中、 $L$ は層厚、 $m$ は基本1/4波長光学単位( $m = 1$ )の倍数、 $n$ はプローブの波長、 $n$ は層の屈折率である。典型的には、約100～300nmの層厚を用いるが、この値は他の関連パラメータの範囲にある程度依存する。図4に、こうした単位層厚の層を基板420上に堆積した典型的な多層構造400の概略を示す。図4は、大きな媒体基板材料上の1/4波長基本単位積層ブロックの積層体を示す。層厚は、オプティカルコーティング設計によって定まる通り、1/4波長光学厚さから変更してもよい。

10

【0023】

堆積層の配列は周期的でも非周期的でもよい。非周期的層は、例えばコンピュータ最適化設計において、或いは反射防止用に導入される基本設計への追加層として有用である。別法として、オプティカルコーティングは、対称プロファイル又はその各種変形をなしてもよい。かかるコーティングは、例えば帯域フィルター、狭帯域フィルター、ロングパスフィルター又はショートパスフィルターに有用である。

20

【0024】

オプティカルコーティングが不均一積層構造を有することも本発明の技術的範囲に属する。かかる不均一設計の一つは、一般に「ルゲート」(r u g a t e)設計と呼ばれるシヌソイド形の周期的な屈折率プロファイルである。

20

【0025】

本発明の別の実施形態では、a-Si:Hコーティングは、当技術分野で公知の各種元素、例えば窒素、ゲルマニウム、リン、ホウ素、炭素などでドーピングされる。

30

【0026】

本発明の製品は、通例、基板上に所望コーティングを堆積することによって製造される。適宜あらゆる堆積方法を使用し得るが、かかる目的にはPECVDが特に適しているので、PECVDが好ましい。PECVD法及びその実施のための装置は当技術分野で周知である。SiO<sub>2</sub>層とa-Si:H層はそれぞれ適当な前駆体のプラズマ解離によって製造でき、通例、a-Si:H用の前駆体はシラン(SiH<sub>4</sub>)、SiO<sub>2</sub>用の前駆体はシランと酸化二窒素(N<sub>2</sub>O)の混合物であるが、後者の混合物における酸化二窒素とシランのモル比は通例約20～100:1である。適当なプラズマには、希ガス、窒素、アンモニア及び水素並びにこれらの組合せのプラズマがあるが、アルゴンが好ましいことが多い。所望の厚さの層の堆積時間は、時間を種々変更した標準条件での簡単な対比実験で決定できる。

40

【実施例】

【0027】

本発明を実施例で例示するが、実施例では、透明ビスフェノールAホモポリカーボネート基板をケイ素層でコーティングし、次いでSiO<sub>2</sub>とケイ素の交互層で計24層にコーティングしたが、層厚はケイ素層が133nm、SiO<sub>2</sub>層が263nmであった。この設計は狭帯域パス設計と呼ばれる。かかる設計の要件には、所定波長での透過率が高く、その近傍の高波長側及び低波長側を共に反射することが含まれる。この設計の多層構造400を図4に示す。SiO<sub>2</sub>/a-Si:H層の構成は次の通りであった。

40

【0028】

空気 | LHLHLHLLHLHLHLHLHLLHLH | ポリカーボネート

ここで、H(図4では符号440で表す。)はa-Si:H層を示し、L(図4では符号460で表す。)はSiO<sub>2</sub>層を示す。

50

## 【0029】

各々の単位厚層は、上述の通り  $1/4$  波長光学厚さを有する。この設計の屈折率プロファイルを図 5 に示す。尺度は光学厚さの単位であり、したがって各単位層の厚さは  $1/4$  波長 (0.25) 増分で表わされる。2 単位  $\text{SiO}_2$  厚さ (「LL」で表す。) は、所定波長での透過を可能にし、帯域の中心波長の外側の波長での高反射を可能にする。

## 【0030】

ケイ素層は、プラズマガスとして圧力 200 ミリトルのアルゴン (流量 1000 SCCM で供給) 及び 200 ワットの RF 電力を用いて、シラン (流量 200 SCCM で供給) のPECVD によって堆積した。 $\text{SiO}_2$  層は、シラン (流量 200 SCCM で供給) のPECVD によって堆積した。シランをアルゴンで 2 モル % に希釈した。流量 200 SCCM で供給した酸化二窒素をプラズマガスとして使用した。 $\text{SiO}_2$  層は、同じ圧力及び電力レベルを用いて堆積した。ケイ素は次の反応で堆積し、



酸化ケイ素は次の反応で堆積する。



## 【0031】

前駆体の不完全な解離と低い基板温度のため、最終組成は正確な化学量論比ではなく、かなりの不純物、特に水素を含有する。これは光学特性に様々な程度で影響を与える。

## 【0032】

こうして製造したオプティカルコート製品での室温から約 100 の温度範囲での熱シフトは 1 nm 程度であった。対照的に、ガラス基板上にコーティング層を堆積した対照製品の熱シフトは約 7 nm であった。これは図 6 及び図 7 の透過スペクトルで示される。図 6 は、25 から 100 に加熱するとガラス基板上の多層体が 7 nm シフトすることを示し、図 7 はポリカーボネート基板上の多層体の性能を示すもので、デバイスを 25 から 100 に加熱しても実質的に移動しないことを示している。

## 【0033】

以上、例示のため典型的な実施形態について開示してきたが、以上の説明及び実施例は本発明の範囲を限定するものではない。本発明の技術的思想及び技術的範囲から逸脱せずに、様々な変更、適応、置換は当業者には自明であろう。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0034】

【図 1】従来技術の  $\text{SiO}_2 / \text{a-Si:H}$  多層コーティング系と  $\text{SiO}_2 / \text{Ta}_2\text{O}_5$  多層コーティング系の光学レスポンスの対比図である。

【図 2】図 1 の従来技術の  $\text{SiO}_2 / \text{Si}$  多層コーティング系の屈折率プロファイルを厚さの関数として示すグラフである。

【図 3】従来技術の  $\text{SiO}_2 / \text{Ta}_2\text{O}_5$  多層コーティング系の屈折率プロファイルを厚さの関数として示すグラフである。

【図 4】本発明の  $1/4$  波長光学厚さ積層体の概略図である。

【図 5】ポリカーボネート上に堆積した本発明の 24 層設計積層体の屈折率プロファイルを光学厚さの関数として示すグラフである。

【図 6】ガラス上に堆積した本発明の 24 層積層体について測定した透過率を波長の関数として示すグラフである。

【図 7】ポリカーボネート基板上に堆積した図 4 に示す 24 層積層体について測定した透過率を波長の関数として示すグラフである。

## 【符号の説明】

## 【0035】

400 オプティカルコート製品

420 ポリマー基板

440 非晶質水素化ケイ素層

460 二酸化ケイ素層

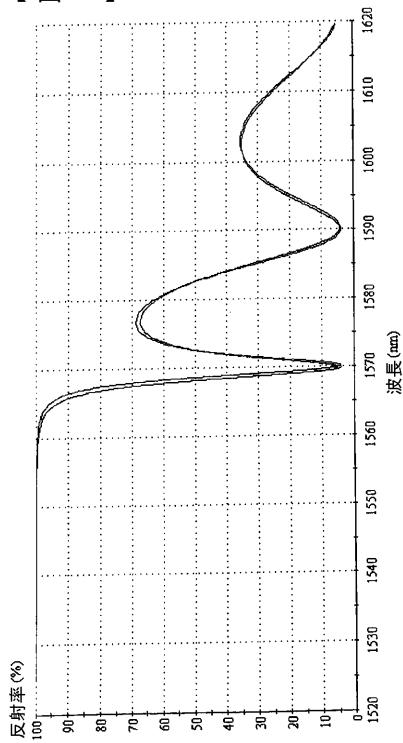
10

30

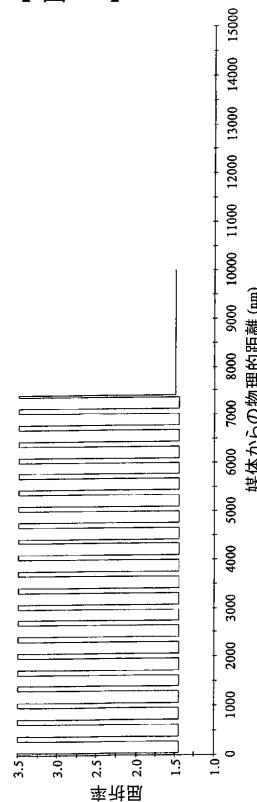
40

50

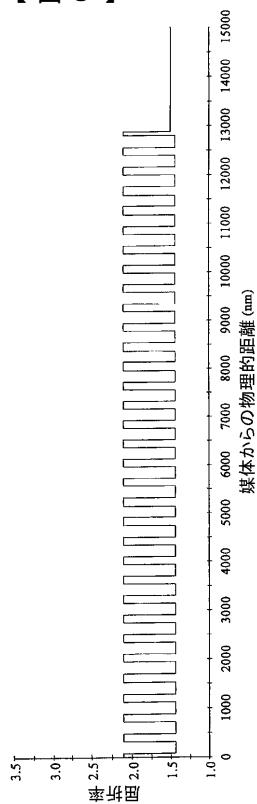
【図1】



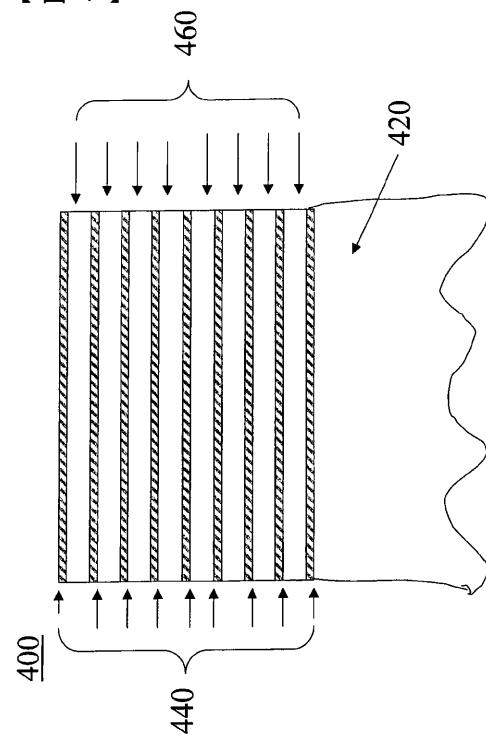
【図2】



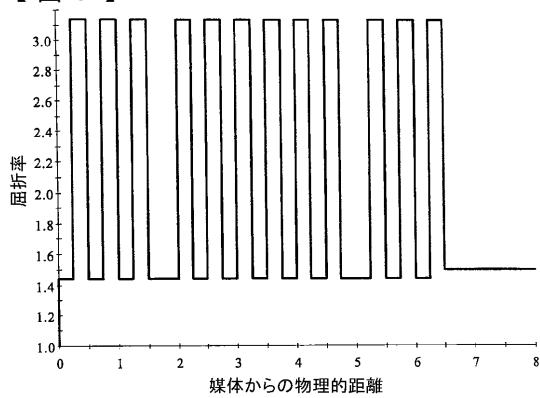
【図3】



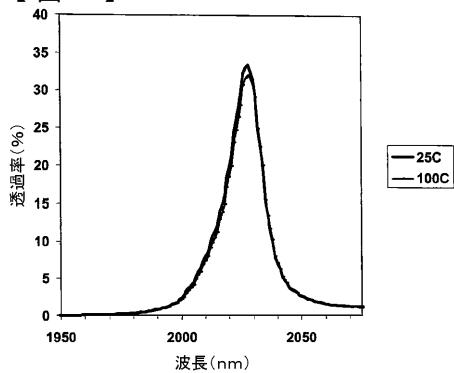
【図4】



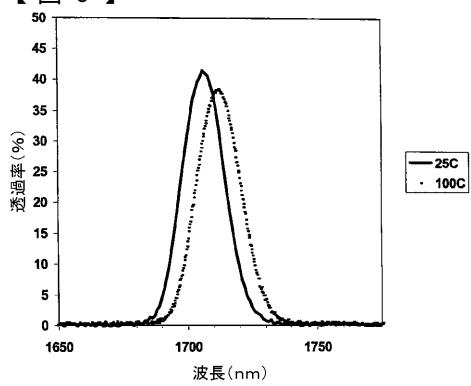
【図5】



【図7】



【図6】



## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
6 March 2003 (06.03.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/019244 A1(51) International Patent Classification:  
C03C 17/34

G02B 1/10.

(74) Agents: MITCHELL, James, W. et al.; General Electric Company, 3135 Easton Turnpike (W3C), Fairfield, CT 06438 (US)

(21) International Application Number: PCT/US02/25378

(22) International Filing Date: 7 August 2002 (07.08.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

Published:

(30) Priority Data:  
(09/939,274 24 August 2001 (24.08.2001) US

(84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

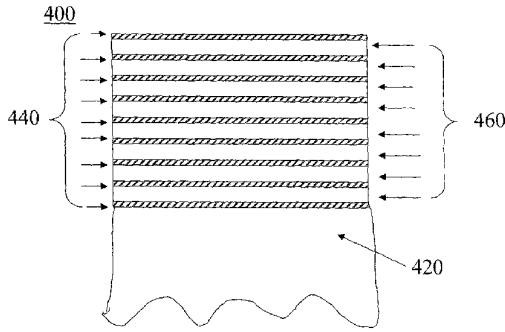
(71) Applicant: GENERAL ELECTRIC COMPANY  
[US/US]; One River Road, Schenectady, NY 12345 (US).(72) Inventor: DALAKOS, George, Theodore; 2313 Almeria  
Road, Niskayuna, NY 12309 (US).with international search report  
before the expiration of the time limit for amending the  
claims and to be republished in the event of receipt of  
amendments

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: OPTICALLY COATED ARTICLE AND METHOD FOR ITS PREPARATION



WO 03/019244 A1



(57) Abstract: An optically coated article (400) comprising a polymeric substrate (420), such as aromatic polycarbonate, and a plurality of optical coating layers comprising alternate layers of silicon dioxide (460) and amorphous hydrogenated silicon (440) or variations thereof, produced by plasma enhanced chemical vapor deposition. The article (400) is characterized by essentially constant optical characteristics over a wide temperature range.

WO 03/019244

PCT/US02/25378

## OPTICALLY COATED ARTICLE AND METHOD FOR ITS PREPARATION

## STATEMENT REGARDING FEDERALLY SPONSORED RESEARCH &amp; DEVELOPMENT

The United States Government may have certain rights in this invention pursuant to Contract No. DE-AC38-83CH-10093, awarded by the United States Department of Energy.

## BACKGROUND OF INVENTION

This invention relates to articles having optical coatings and a method for their preparation. More particularly, it relates to the provision of optically coated articles having a thermally stable optical response.

Optically coated articles are useful as interference filters in such applications as thermal-optical switching. They generally comprise a substrate having a number of coatings, the substrate and coatings being transparent to light in various regions of the spectrum, typically the visible and/or short wavelength infrared regions, wherein the coatings having alternating high and low refractive indices. The term "short wavelength infrared" refers to the region in the range of about 700-2,500 nm. An essential feature of the coating system is a substantial difference between the refractive indices of adjacent coatings, typically represented by a ratio of refractive indices (hereinafter "R") of at least about 1.5. Higher ratios are often desirable.

Typical optically coated articles known in the art comprise a glass substrate and alternate coatings of silicon oxide ( $\text{SiO}_2$ ) and either tantalum oxide ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) or titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ). The coating systems of such articles have R values of 1.5 and 1.6, respectively.

It would be desirable to produce optical articles in which the coating systems have a higher R value, for example above 2.0. Such values can be obtained by employing alternate coatings of silicon dioxide and amorphous hydrogenated silicon (hereinafter referred to as "a-Si:H") on a fused silica (i.e., glass) substrate. The coatings may

WO 03/019244

PCT/US02/25378

conveniently be deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition (hereinafter referred to as "PECVD"). It has been found that a SiO<sub>2</sub>/a-SiH coating system consisting of 46 coating layers and having a total thickness of about 7.5 microns exhibits optical behavior equivalent to a SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coating system consisting of 64 layers and having a thickness of 13 microns.

The optical response of an optical article depends on the refractive index and thickness of the coating deposited thereon. Both of these properties are a function of temperature. The thermo-optic coefficient describes the change of the material refractive index as a function of temperature; the thermo-mechanical coefficient, also known as the coefficient of thermal expansion (hereinafter referred to as "CTE"), describes physical dimension changes with temperature.

In the case of glass coated with alternating layers of SiO<sub>2</sub> and a-Si:H, there is a profound change in optical behavior with temperature based on the CTE of the substrate and the CTE and thermo-optic coefficient of the coatings. A principal factor in this change is the relatively high thermo-optic coefficient of the a-Si:H layer. Upon heating, therefore, a shift of the interference structure, usually by the center wavelength between the full width at half-maximum (FWHM) of reflected light, is observed. The shift is typically on the order of 7 nm over a 75°C variation in temperature. The substrate CTE in some cases can be used to compensate the optical shift of the coatings, as just described.

Glass has a CTE on the order of 7.8 ppm/°C. Temperature-related effects on optical behavior (as exemplified by the aforementioned wavelength shift) will be minimized if a substrate is chosen such that its CTE is as close as possible to 66 ppm/°C, whereupon the substrate CTE will essentially cancel out the effects of the coatings. This would be highly desirable.

It is therefore of interest to provide an optical article in which temperature-induced changes in optical performance are minimized.

#### SUMMARY OF INVENTION

WO 03/019244

PCT/US02/25378

The present invention provides optical articles in which temperature-induced variations in optical performance are essentially negligible. A method of producing such articles is also provided. The basis for the invention is the discovery of the effect of coating a resinous substrate having a CTE on the order of 70 ppm/ $^{\circ}$ C.

In one of its aspects, the invention is an optically coated article comprising a polymeric substrate and a plurality of coating layers, the plurality of layers comprising alternate layers of silicon dioxide and amorphous hydrogenated silicon, said article being transparent to light in the short wavelength infrared region of the spectrum.

Another aspect of the invention is a method for producing an optically coated article which comprises depositing alternate coating layers of silicon dioxide and amorphous hydrogenated silicon on a thermoplastic resin substrate, the substrate being chosen so that said article is transparent to light in the short wavelength infrared region of the spectrum.

#### BRIEF DESCRIPTION OF FIGURES

FIGURE 1 is a comparison of the optical response of prior-art SiO<sub>2</sub>/a-Si:H and SiO<sub>2</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> multilayer coating systems;

FIGURE 2 is a plot of the refractive index profile of the prior-art SiO<sub>2</sub>/Si multilayer coating system of Figure 1 as a function of thickness;

FIGURE 3 is a plot of the refractive index profile of the prior-art SiO<sub>2</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> multilayer coating system as a function of thickness;

FIGURE 4 is a schematic of a quarter-wave optical thickness stack of the present invention;

FIGURE 5 is the refractive index profile of the 24 layer design stack of the present invention deposited on polycarbonate plotted as a function of optical thickness;

FIGURE 6 is the measured percent transmission plotted as a function of wavelength for the 24 layer stack of the present invention deposited on glass; and

WO 03/019244

PCT/US02/25378

FIGURE 7 is the measured percent transmission plotted as a function of wavelength for the 24 layer stack schematically shown in FIGURE 4 deposited on a polycarbonate substrate.

## DESCRIPTION OF INVENTION

In the following description, like reference characters designate like or corresponding parts throughout the several views shown in the figures. It is also understood that terms such as "top," "bottom," "outward," "inward," and the like are words of convenience and are not to be construed as limiting terms.

Referring to the drawings in general and to Figure 1 in particular, it will be understood that the illustrations are for the purpose of describing a preferred embodiment of the invention and are not intended to limit the invention thereto.

A prior-art  $\text{SiO}_2/\text{a-Si:H}$  coating system has the layered configuration shown below:

The prior-art  $\text{SiO}_2/\text{a-Si:H}$  layered configuration consists of 46 alternate layers of a-SiH (designated as "H") and  $\text{SiO}_2$  (designated as "L") and has a total thickness of about 7.5 microns. Each layer unit thickness corresponds to a quarter-wave optical thickness.

A prior-art  $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  coating system has the layered configuration shown below:

The prior-art  $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  layered configuration consists of 64 alternating layers of  $\text{SiO}_2$  (designated "L") and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (designated "H") and has a total thickness of about 13 microns. Each layer unit thickness corresponds to a quarter-wave optical thickness.

The layered  $\text{SiO}_2/\text{a-Si:H}$  and  $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  configurations exhibit almost identical optical performance in terms of reflectance, as shown in Figure 1. The refractive

WO 03/019244

PCT/US02/25378

index profiles of the  $\text{SiO}_2/\text{a-Si:H}$  and  $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  designs are shown in Figure 2 and Figure 3, respectively.

Any thermoplastic resin substrate may be employed according to the present invention, provided its use can produce an article which is transparent to light in the short wavelength infrared region of the spectrum.

Among the particularly useful resins of this type are polymethyl methacrylate and aromatic polycarbonates, especially bisphenol A polycarbonate; that is, the polycarbonate derived from 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane. Bisphenol A homopolycarbonate is especially preferred.

The thickness of the substrate is not critical for the purposes of the invention. Illustrative thicknesses are in the range of about 1-50 mm. Excessive substrate thickness, however, can result in high absorption in certain areas within the near infrared region. This absorption may or may not be problematic, depending on the application.

A plurality of coating layers comprising alternate layers of  $\text{SiO}_2$  and a-Si:H is deposited on the substrate. The identity of the layer actually contacting the substrate is not critical, with either  $\text{SiO}_2$  or a-Si:H being suitable for this purpose. It is, however, frequently convenient for the first layer to be of a-Si:H. The coating configuration of the present invention may include up to about 500 layers. In one embodiment, between about 10 and about 100 layers may be deposited. In another embodiment, the plurality of coating layers comprises at least one layer and up to about 10 layers.

While layer thickness is not critical, it is frequently advantageous for the thickness of a single layer to correspond to a quarter-wavelength of light at a single wavelength probe value within the range of light to be transmitted. The thickness of each layer is related to other parameters as follows:

$$L = m\lambda/4n,$$

where  $L$  is layer thickness,  $m$  is a multiple of the basic quarter-wave optical unit ( $m=1$ ),  $\lambda$  is the wavelength of the probe and  $n$  is the refractive index of the layer. Typically, a layer thickness in the range of between about 100 and about 300 nm is

WO 03/019244

PCT/US02/25378

employed, but this value is based to some extent upon the range of other parameters of interest. A typical multilayered structure 400 using these unit layer thicknesses deposited on a substrate 420 is schematically shown in Figure 4. Figure 4 shows a stack of these quarter-wave basic unit building blocks on a massive medium substrate material. The layer thickness may be altered from the quarter-wave optical thickness as dictated by the optical coating design.

The deposited layers may be arranged either periodically or non-periodically. Non-periodic layers may be useful, for example, in computer-optimized designs or as added layers to a basic design included for anti-reflective purposes. Alternatively, the optical coating may comprise symmetrical profiles or variations thereof. Such coatings may be useful, for example, in bandpass, narrow bandpass, long or shortpass filters.

It is also within the scope of the invention for the optical coating to comprise a non-homogeneous layered structure. One such non-homogeneous design is a sinusoidal periodic refractive index profile commonly referred to as a "rugate" design.

In another embodiment of the invention, the a-Si:H coatings are doped with various elements known in the art, such as, but not limited to, nitrogen, germanium, phosphorous, boron and carbon.

The articles of this invention are typically prepared by deposition of the desired coatings on the substrate. Any convenient method of deposition may be employed, with PECVD often preferred by reason of its particular suitability for this purpose. PECVD procedures and apparatus for their performance are well known in the art. SiO<sub>2</sub> and a-Si:H layers may, respectively, be produced by plasma dissociation of suitable precursors, typically silane (SiH<sub>4</sub>) for a-Si:H and a mixture of silane and nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) for SiO<sub>2</sub>, the molar ratio of nitrous oxide to silane in the latter mixture typically being in the range of about 20-100:1. Suitable plasmas include those of noble gases, nitrogen, ammonia and hydrogen, as well as combinations thereof, with argon often being preferred. Deposition time for a layer of the desired thickness can be determined by simple experimental comparison with standards involving various time periods.

WO 03/019244

PCT/US02/25378

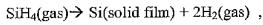
The invention is illustrated by an example in which a transparent bisphenol A homopolycarbonate substrate was coated with a layer of silicon and then with alternating layers of  $\text{SiO}_2$  and silicon to a total of 24 layers, the layer thicknesses being 133 nm for silicon and 263 nm for  $\text{SiO}_2$ . The particular design is referred to as a narrow bandpass design. The requirements for such a design include high transmission at the wavelength of interest while reflecting both higher and lower wavelength in that near vicinity. The multilayer configuration 400 for the design is shown in Figure 4. The  $\text{SiO}_2$ /a-Si:H layers had the following configuration:

Air | LHLHLHLLHLHLHLHLHLHLLHLHLH | Polycarbonate,

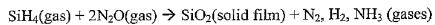
where H (designated 440 in Figure 4) signifies a layer of a-Si:H and L (designated 460 in Figure 4) signifies a layer of  $\text{SiO}_2$ .

Each of the unit thickness layers has a quarter-wave optical thickness unit as described above. The refractive index profile of the design is shown in Figure 5. The scale is in units of optical thickness; therefore each unit layer thickness is designated by quarter-wave (0.25 $\lambda$ ) increments. The double unit  $\text{SiO}_2$  thickness, designated "LL", allows the transmission at the wavelength of interest while allowing high reflection at the wavelengths outside the center-band wavelength.

The silicon layers were deposited by PECVD of silane (provided at a flow rate of 200 SCCM) using argon (provided at a flow rate of 1,000 SCCM) at a pressure of 200 millitorr as the plasma gas and a RF power level of 200 watts. The  $\text{SiO}_2$  layers were deposited by PECVD of silane (provided at a flow rate of 200 SCCM). The silane was diluted by argon to 2 mole percent. Nitrous oxide, provided at a flow rate of 200 SCCM, was used as the plasma gas. The  $\text{SiO}_2$  layers were deposited using the same pressure and power level. Silicon is deposited according to the reaction:



and silicon oxide is deposited by the reaction:



WO 03/019244

PCT/US02/25378

Due to incomplete dissociation of the precursors and low substrate temperatures, the final compositions are not exactly stoichiometric and contain considerable impurities, most notably hydrogen. This has an effect on the optical properties to a varying degree.

The thermal shift in the optically coated article thus prepared, over a temperature range from ambient to about 100°C, was on the order of 1 nm. By contrast, the thermal shift of a control article in which the coating layers were deposited on a glass substrate was about 7 nm. This is shown by transmission spectra in Figures 6 and 7. Figure 6 shows the 7 nm shift of the multilayer on glass upon heating from 25°C to 100°C, and Figure 7 shows the multilayer performance on polycarbonate where there is a virtual absence of any movement upon heating the device from 25°C to 100°C.

While typical embodiments have been set forth for the purpose of illustration, the foregoing descriptions and examples should not be deemed to be a limitation on the scope of the invention. Accordingly, various modifications, adaptations, and alternatives may occur to one skilled in the art without departing from the spirit and scope of the present invention.

WO 03/019244

PCT/US02/25378

## CLAIMS:

1. An optically coated article (400) comprising a polymeric substrate (420) and a plurality of coating layers, wherein the plurality of layers comprises alternate layers of silicon dioxide (460) and amorphous hydrogenated silicon (440), and wherein the optically coated article (400) is transparent in the short wavelength infrared region of the spectrum.
2. The optically coated article (400) according to claim 1, wherein the substrate (420) is a thermoplastic resin.
3. The optically coated article (400) according to claim 2, wherein the thermoplastic resin has a coefficient of thermal expansion that is compatible with a coefficient of thermal expansion of the plurality of coating layers
4. The optically coated article (400) according to claim 2, wherein the substrate (420) is one of polymethyl methacrylate and an aromatic polycarbonate.
5. The optically coated article (400) according to claim 1, wherein the substrate (420) is a thermosetplastic material.
6. The optically coated article (400) according to claim 4, wherein the thermosetplastic material is one of an epoxy, a cross-linked acrylic, a polyester, a melamine, and a silicone.
7. The optically coated article (400) according to claim 1, wherein the plurality of layers is arranged in a non-periodic array.
8. The optically coated article (400) according to claim 1, wherein the plurality of layers comprises at least one symmetric profile and multiples thereof.
9. The optically coated article (400) according to claim 1, wherein the optically coated article (400) is one of a bandpass filter, a narrow bandpass filter, a long-pass filter, and a shortpass filter.
10. The optically coated article (400) according to claim 1, wherein the plurality of coating layers forms an inhomogeneous layered structure.

WO 03/019244

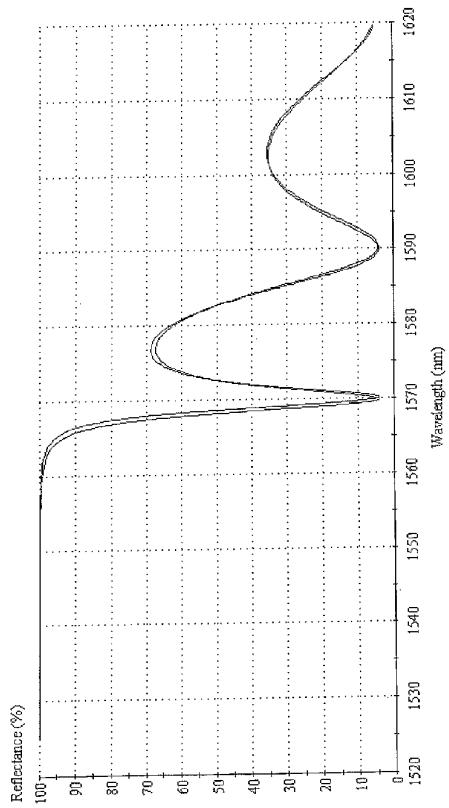
PCT/US02/25378

11. The optically coated article (400) according to claim 9, wherein the inhomogeneous layered structure has a sinusoidal periodic refractive index profile.
12. The optically coated article (400) according to claim 1, wherein the amorphous hydrogenated silicon is doped with at least one of nitrogen, germanium, phosphorous, boron, and carbon.
13. The optically coated article (400) according to claim 1, wherein each coating layer is between about 100 nm and about 300 nm thick.
14. The optically coated article (400) according to claim 1, wherein the plurality of layers comprises up to about 500 layers.
15. The optically coated article (400) according to claim 14, wherein the plurality of layers comprises at least one layer and up to about 10 layers.
16. The optically coated article (400) according to claim 14, wherein the plurality of layers comprises between about 10 and about 100 layers.
17. The optically coated article (400) according to claim 1, wherein the layer contacting the substrate (420) comprises amorphous hydrogenated silicon.
18. The optically coated article (400) according to claim 1, wherein the layer contacting the substrate (420) comprises silica.
19. An optically coated article (400) comprising a bisphenol A homopolycarbonate substrate (420) and between about 10 and about 100 coating layers, wherein said layers comprises alternate layers of silicon dioxide (460) and amorphous hydrogenated silicon (440), wherein the layer contacting said substrate (420) comprises amorphous hydrogenated silicon (440), and wherein said article (400) is transparent in the short wavelength infrared region of the spectrum.
20. A method for producing an optically coated article (400), the method comprising the steps of depositing a plurality of alternate coating layers of silicon dioxide (460) and amorphous hydrogenated silicon (440) on a polymeric substrate (420), wherein said optically coated article (400) is transparent in the short wavelength infrared regions of the spectrum.

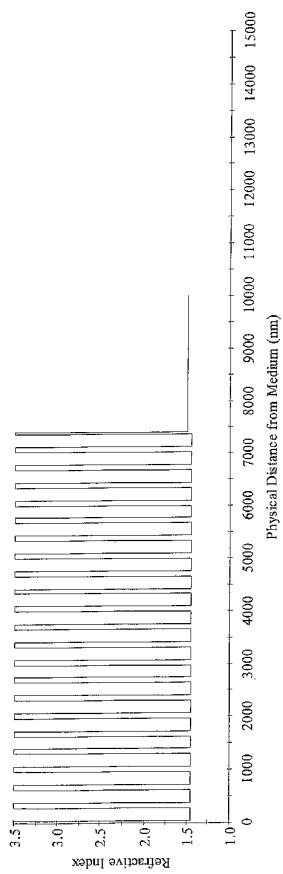
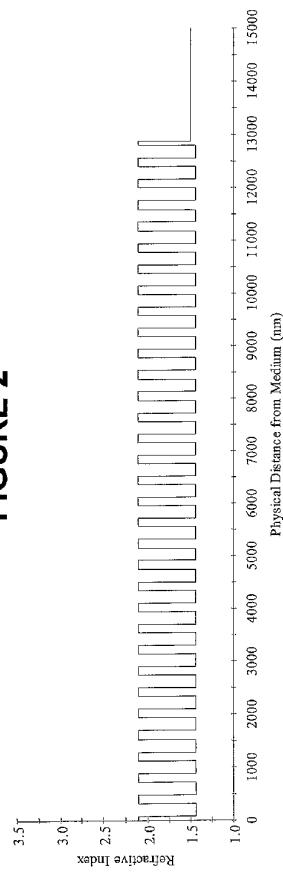
WO 03/019244

PCT/US02/25378

21. The method according to claim 20, wherein said plurality of alternate coating layers are deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition.
22. The method according to claim 20, wherein the substrate (420) is poly(methyl methacrylate) or an aromatic polycarbonate.
23. The method according to claim 20, wherein the substrate (420) is an aromatic polycarbonate.
24. The method according to claim 20, wherein the substrate (420) is bisphenol A homopolycarbonate.
25. The method according to claim 20, wherein each coating layer is between about 100 nm and about 300 nm thick.
26. The method according to claim 20, wherein the layer contacting the substrate (420) comprises amorphous hydrogenated silicon (440).
27. A method for producing an optically coated article (400), the method comprising the step of depositing a plurality of alternate coating layers of silicon dioxide (460) and amorphous hydrogenated silicon (440) on a bisphenol A homopolycarbonate substrate (420), wherein the layer contacting said substrate (420) comprises amorphous hydrogenated silicon (440) and wherein the plurality of alternate coating layers comprises between about 10 and about 100 layers, and wherein said optically coated article (400) is transparent in the short wavelength infrared region of the spectrum; wherein the plurality of alternate coating layers are deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition, wherein amorphous hydrogenated silicon is deposited using an argon plasma with silane, and wherein silica is deposited with silane and nitrous oxide.



**FIGURE 1**

**FIGURE 2****FIGURE 3**

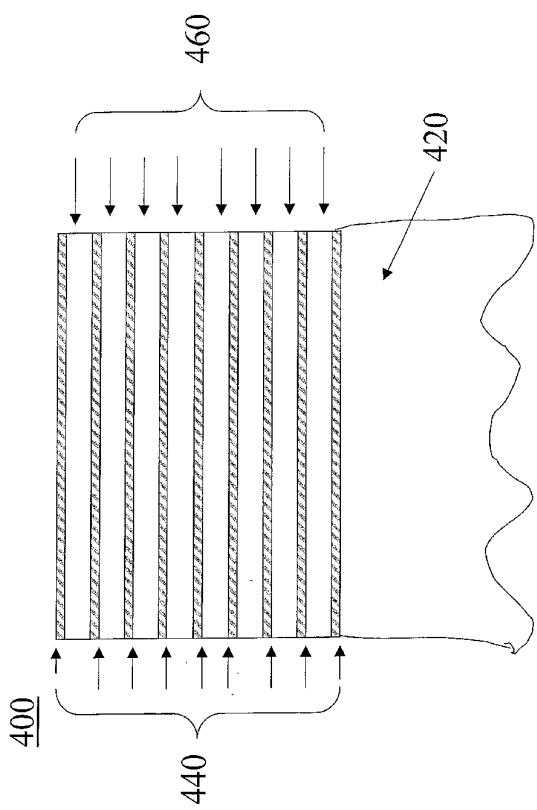
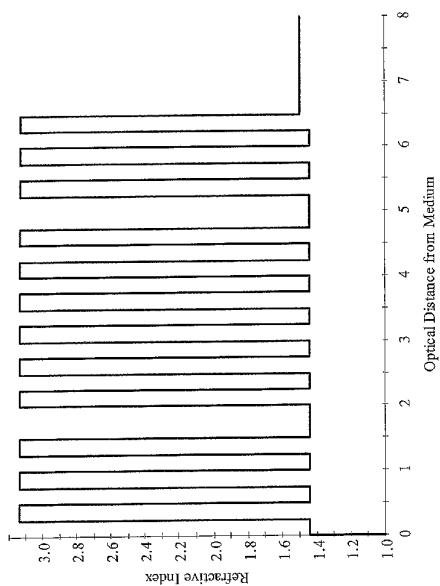


FIGURE 4



**FIGURE 5**

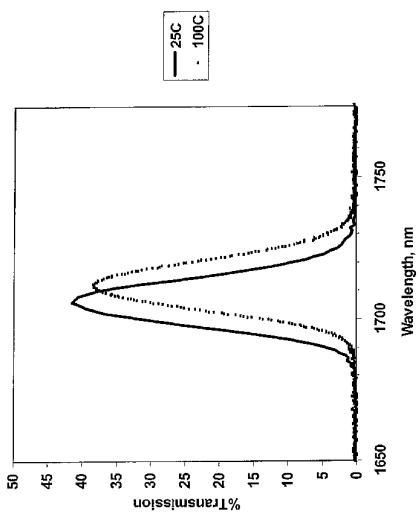
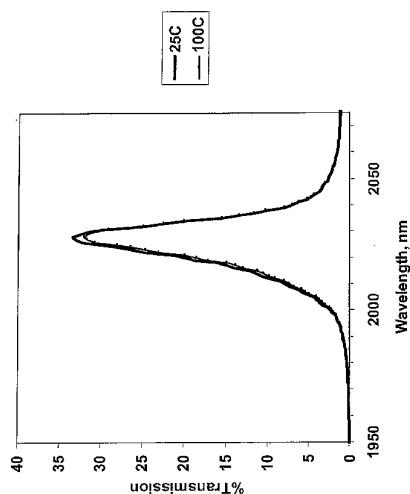


FIGURE 6



**FIGURE 7**

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 02/25378
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 G02B1/10 C03C17/34		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 G02B C03C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category <sup>3</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 242 740 A (COURET FRANCOIS ET AL) 7 September 1993 (1993-09-07)  column 3, line 53 -column 4, line 25; figures 3,4 column 6, line 10 -column 7, line 30  US 4 859 553 A (JANSEN FRANK ET AL) 22 August 1989 (1989-08-22)  column 7, line 33-53; figure 2 column 8, line 17-53  -/-	1-9,12, 14-16, 18,20-24  1,8, 12-18, 20,21, 25,26  -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents:		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
*B* earlier document but published on or after the international filing date		
*L* document which may throw doubt on priority, claim(s) or which may be used to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
*7* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
** document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken together with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art		
*&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
20 December 2002	03/01/2003	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlan 2 NL-2280 RD The Hague Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Casse, M	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/US 02/25378

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 166 919 A (CARLSON DAVID E) 4 September 1979 (1979-09-04)  column 4, line 42 -column 5, line 50; figure 2 ----	1,7,9, 14-17, 20,21, 25,26
A	EP 0 173 566 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 5 March 1986 (1986-03-05) page 4, line 5 -page 5 page 8, line 20 -page 10, line 9; claims 1-6,10; figures 3,12,13 page 13, line 17 -page 18, line 17 page 27 -page 29 ----	1,7,9-21
A	US 4 599 729 A (SASAKI YOSHIMITSU ET AL) 8 July 1986 (1986-07-08)  column 1, line 37 -column 2, line 58; figures 1,4; table 1 column 4, line 7-66 ----	1,8,9, 14,15, 18,20, 21,26
A	EP 0 490 613 A (FORD WERKE AG ;FORD FRANCE (FR); FORD MOTOR CO (GB)) 17 June 1992 (1992-06-17) column 3, line 12-50 column 4, line 8-38 column 6, line 29 -column 7, line 13; claim 1 ----	1,8,13, 15

Form PCT/ISA/215 (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/US 02/25378

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5242740	A	07-09-1993	FR 2673633 A1 CA 2062257 A1 DE 69200870 D1 EP 0502790 A1 JP 5247242 A	11-09-1992 07-09-1992 26-01-1995 09-09-1992 24-09-1993
US 4859553	A	22-08-1989	NONE	
US 4166919	A	04-09-1979	AU 4589279 A CA 1128633 A1 DE 2967308 D1 EP 0010828 A1 JP 1447016 C JP 55044793 A JP 62057113 B MX 145187 A	03-04-1980 27-07-1982 10-01-1985 14-05-1980 30-06-1988 29-03-1980 30-11-1987 12-01-1982
EP 0173566	A	05-03-1986	EP 0173566 A2 JP 61190919 A	05-03-1986 25-08-1986
US 4599729	A	08-07-1986	JP 59145588 A EP 0118746 A2	21-08-1984 19-09-1984
EP 0490613	A	17-06-1992	US 5245468 A CA 2053072 A1 DE 69121371 D1 DE 69121371 T2 EP 0490613 A2	14-09-1993 15-06-1992 19-09-1996 19-12-1996 17-06-1992

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

---

フロントページの続き

(72)発明者 ダラコス, ジョージ・セオドア

アメリカ合衆国、12309、ニューヨーク州、ニスカユナ、アルメリア・ロード、2313番

F ターム(参考) 2H048 GA07 GA09 GA13 GA35 GA51 GA62

4K030 AA06 AA14 BA30 BA44 CA07