



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년01월05일

(11) 등록번호 10-1478635

(24) 등록일자 2014년12월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G02B 1/11 (2006.01) G02B 1/12 (2006.01)
G02C 7/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7017474

(22) 출원일자(국제) 2008년02월22일

심사청구일자 2012년12월26일

(85) 번역문제출일자 2009년08월21일

(65) 공개번호 10-2010-0014819

(43) 공개일자 2010년02월11일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/052212

(87) 국제공개번호 WO 2008/107325

국제공개일자 2008년09월12일

(30) 우선권주장

0753483 2007년02월23일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문헌

US05597622 A

US20020197824 A1

WO2005059603 A1

전체 청구항 수 : 총 25 항

심사관 : 손병철

(54) 발명의 명칭 향상된 부착성 및 내마모성을 갖는 반사방지 코팅 또는 반사 코팅이 피복된 광학 물품의 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은 반사방지 또는 반사 특성을 갖고 적어도 하나의 주 표면을 갖는 기판을 포함하는 광학 물품의 제조 방법에 관한 것으로서, 상기 방법은 기판의 주 표면 상에 서브-층을 퇴적시키는 단계, 상기 서브-층을 이온 충격으로 처리하는 단계 및 상기 서브-층 상에 적어도 하나의 고 굴절률 층과 적어도 하나의 저 굴절률 층을 포함하는 다층 스택을 퇴적하는 단계를 포함한다. 바람직한 실시예에 따르면, 상기 서브-층을 증착하는 단계는 상기 증착하는 단계 동안에 가스가 공급되는 진공 챔버에서 수행된다.

특허청구의 범위

청구항 1

반사방지 또는 반사 특성을 갖는 광학 물품의 제조 방법으로서,

- 적어도 하나의 주 표면을 갖는 기판을 포함하는 광학 물품을 제공하는 단계;
- 노출된 표면을 갖고, SiO_2 계 층을 포함하는 서브-층을 상기 기판의 주 표면상에 퇴적시키는 단계;
- 상기 서브-층의 상기 노출된 표면상에 적어도 하나의 고 굴절률 층 및 적어도 하나의 저 굴절률 층을 포함하는 다층 반사방지 스택 또는 다층 반사 스택을 퇴적하는 단계;
- 상기 서브-층 및 상기 다층 스택을 포함하는 반사방지 코팅 또는 반사 코팅으로 피복된 상기 주 표면을 갖는 기판을 포함하는 광학 물품을 회수하는 단계를 포함하고,

상기 서브-층의 상기 노출된 표면은 상기 다층 스택을 퇴적하기 전에 이온 충격 처리를 받고, 또한 상기 SiO_2 계 층의 퇴적은 상기 퇴적 동안에 적어도 하나의 추가 가스가 공급되는 진공 챔버에서 이온 보조 없이 수행되는 것을 특징으로 하는 광학 물품의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 광학 물품은 반사방지 특성을 갖는 물품인 것을 특징으로 하는 광학 물품의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 가스는 아르곤, 크립톤, 크세논, 네온, 산소, 질소 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 광학 물품의 제조 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 서브-층의 상기 SiO_2 계 층은 두께가 75nm이상인 것을 특징으로 하는 광학 물품의 제조 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 서브-층은 SiO_2 계 층으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 광학 물품의 제조 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 SiO_2 계 층은 Al_2O_3 가 없는 것을 특징으로 하는 광학 물품의 제조 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 서브-층의 SiO_2 계 층은 두께가 75nm이상이고 Al_2O_3 가 없는 SiO_2 층이고, 상기 서브-층은 상기 기판과 상기 Al_2O_3 가 없는 상기 SiO_2 층 사이에 삽입되는 많게는 3개 층들을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 광학 물품의 제조 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 SiO_2 계 층은 상기 다층 스택과 직접 접촉하는 것을 특징으로 하는 광학 물품의 제조 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 SiO_2 계의 층의 퇴적은 활성 종에 의한 부수적인 처리 없이 수행되는 것을 특징으로 하는 광학 물품의 제조 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 활성 종에 의한 처리 단계는 상기 반사방지 코팅 또는 반사 코팅의 상기 여러 층들 중 하나 이상을 퇴적하는 것에 부수적으로 수행되는 것을 특징으로 하는 광학 물품의 제조 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 다층 스택의 저 굴절률 층들의 퇴적은 진공 챔버에서 상기 코팅을 퇴적하는 동안 상기 진공 챔버로의 가스 공급이 없이 수행되는 것을 특징으로 하는 광학 물품의 제조 방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 다층 스택의 상기 모든 저굴절률 층들은 SiO_2 및 Al_2O_3 의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 광학 물품의 제조 방법.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 다층 스택의 모든 저굴절률 층들은 SiO_2 및 Al_2O_3 의 혼합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 광학 물품의 제조 방법.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 다층 스택의 상기 고 굴절률 층들은 TiO_2 , PrTiO_3 , ZrO_2 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 적어도 하나의 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 광학 물품의 제조 방법.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 광학 물품은 광학 렌즈인 것을 특징으로 하는 광학 물품의 제조 방법.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 광학 물품은 안과 렌즈인 것을 특징으로 하는 광학 물품의 제조 방법.

청구항 17

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 다층 스택은 상기 서브-층에 직접 접촉하는 것을 특징으로 하는 광학 물품의 제조 방법.

청구항 18

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 서브-층은 고 굴절률 및 80nm이하의 두께를 갖는 층 상에 퇴적되는 SiO_2 계 층으로 이루어진 2층 스택인 것을 특징으로 하는 광학 물품의 제조 방법.

청구항 19

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 서브-층은, 저 굴절률 SiO_2 계 층 상에 퇴적되는 고 굴절률을 갖는 층 상에 퇴적되는 SiO_2 계 층으로 이루어진 3층 스택인 것을 특징으로 하는 광학 물품의 제조 방법.

청구항 20

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 SiO_2 계 층의 퇴적은 8×10^{-5} 내지 2×10^{-4} mbar의 압력하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 광학 물품의 제조방법.

청구항 21

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 SiO_2 계 층의 퇴적은 8×10^{-5} 내지 1.5×10^{-4} mbar의 압력하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 광학 물품의 제조방법.

청구항 22

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 SiO_2 계 층의 퇴적은 8×10^{-5} 내지 1.3×10^{-4} mbar의 압력하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 광학 물품의 제조방법.

청구항 23

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 SiO_2 계 층의 퇴적은 8×10^{-5} 내지 1×10^{-4} mbar의 압력하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 광학 물품의 제조방법.

청구항 24

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 SiO_2 계 층의 퇴적은 SiO_2 의 증발에 의해 이온 보조 없이 수행되는 것을 특징으로 하는 광학 물품의 제조 방법.

청구항 25

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 가스는 아르곤, 크립톤, 크세논, 네온, 질소 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 광학 물품의 제조 방법.

명세서**기술분야**

[0001] 본 발명은, 특히 기판에 대한 양호한 부착성 및 증가된 내마모성을 갖는, 서브-층을 포함하는 반사방지 코팅 또는 반사 코팅이 제공된 기판을 포함하는 광학 물품의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 안과 광학 분야에서, 전통적으로 안과 렌즈들은 이러한 렌즈들에 복수의 기계적 및/또는 광학적 특성들을 부여하기 위해 다양한 코팅들이 제공된다. 따라서 내-충격성 코팅층, 내-마모성 코팅층, 반사방지 및/또는 반사 코팅 층 등의 연속적인 코팅 층들이 광학 렌즈상에 전통적으로 형성된다.

[0003] 아래에서 정의된 바처럼, 반사방지 코팅은 광학 물품의 표면상에 퇴적된 코팅으로서 광학 최종 생산물의 반사방지 특성들을 향상시키는 것을 의미한다. 이는 상대적으로 대부분의 가시광 스펙트럼 내에서 물품-공기 경계면 영역에서의 광 반사를 감소시키는 것을 가능하게 한다.

[0004] 반사 코팅은 반대 효과를 가진다. 즉 반사 코팅은 광선 반사를 증가시킨다. 그러한 코팅 타입은 예를 들면 선렌즈(sun lenses)에 거울 효과를 제공하는데 사용된다.

[0005] 반사방지 코팅은 잘 알려져 있으며 전통적으로 예를 들면 SiO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgF_2 , LiF , Si_3N_4 , TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Y_2O_3 , HfO_2 , Sc_2O_3 , Ta_2O_5 , Pr_2O_3 또는 이들의 혼합물 등과 같은 유전물질들의 단층 monolayered 스택 또는 다층 multilayered 스택으로 이루어진다.

[0006] 또한 잘 알려진 바처럼, 바람직하게는 반사방지 코팅은, 고 굴절률 층들과 저 굴절률 층들이 교변하여 형성된 다층 코팅이다.

[0007] 반사 코팅은 그의 층들이 굴절률 값, 수 및 두께에 있어 코팅이 반사성이 되도록 선택되는 것을 제외하고는 반사방지 코팅의 층들과 성질이 동일한 층들으로 이루어지며, 이는 이 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 잘 알려져 있다.

[0008] 비록 다음의 설명은 반사방지 코팅을 언급할지라도, 이는 또한 반사 코팅에 적용된다. 하지만, 바람직하게는 본 발명은 반사방지 코팅에 관한 것이다.

[0009] 기판과 반사방지 코팅의 고 굴절률 및 저 굴절률 층들 사이에 상대적으로 두꺼운 서브-층을 끼워넣어 상기 코팅의 내-마모성 및/또는 내굽힘성을 향상시키는 것은 알려져 있다.

[0010] 하지만, 이러한 서브-층을 삽입하는 것은, 내마모성을 증가시킬지라도 반사방지 스택을 약화시키고 기판에 대한

부착성에 영향을 미칠 수 있다는 것이 관찰되었다. 일부 결점들은 특히 서브-충/반사방지 광학 스택의 경계면에서 관찰되었다.

[0011] 본 출원인 명의의 특허 출원 WO 2005/059603은 가시광 범위에서 흡수하고 아화학양론적 티타늄 산화물 TiO_x ($x < 2$)을 기본으로하는 적어도 두 개의 고 굴절률 층들과 바람직하게는, 전체 중량 $SiO_2 + Al_2O_3$ 에 관하여, 1 내지 5 중량%의 Al_2O_3 가 도핑된 SiO_2 을 기본으로 하는 적어도 하나의 저 굴절률 층 (LI)을 포함하는 착색, 다층 반사방지 코팅을 포함하는 물품을 설명한다.

[0012] 보다 구체적으로는 이 문헌은 100 내지 110nm-두께 실리카 서브-충, TiO_x 층, SiO_2/Al_2O_3 층, TiO_x 층, SiO_2/Al_2O_3 층, TiO_x 층, SiO_2/Al_2O_3 층 및 오염-방지성 코팅이 연속적으로 피복된 기판을 설명한다.

[0013] 반사방지 코팅을 퇴적하기 전에, 기판 표면을 서브-충 부착성을 향상시키는 처리를 하게된다. 이 표면 준비는, 즉 IPC(Ion Pre-cleaning)로 불리며, 이온 전으로 기판에 충격을 가하는 아르곤 이온에 의한 이온성 프리-크리닝(ionic pre-cleaning)으로 이루어진다.

[0014] 서브-충에 대해서는 표면 처리를 하지 않는다.

[0015] 특히 출원 WO 2005/059603의 교시에 따라 제조된 광학 물품은 양호한 부착성 및 내마모성을 가지지만, 개선의 여지가 있다.

발명의 상세한 설명

[0016] 따라서, 본 발명의 목적은 미네랄 또는 유기 유리로 이루어지는 기판 및 서브-충이 제공된 반사방지 코팅을 포함하는 투명한 광학 물품, 특히 안과 렌즈를 제조하는 방법을 제공하는 것으로서, 유리하게도 상기 방법은 종래의 광학 물품에 비하여 향상된 내마모성 및 부착 특성을 모두 갖는다.

[0017] 이 새로운 방법은 광학 물품을 위한 통상의 제조 공정에 용이하게 통합되어야 하고 바람직하게는 기판의 가열을 피해야 한다.

[0018] 제조된 광학 물품은 탁월한 투명 특성을 보유해야만 한다. 제조된 광학 물품은 표면의 기계적 응력이 수반되는 열 수 침지 처리(hot water dip treatment)에 대한 양호한 저항성을 가져야하고 광학적 결함이 없어야 한다.

[0019] 본 발명의 또 다른 목적은 정전기방지 특성이 더 제공된 그러한 광학 물품들의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0020] 특히 본 발명은 반사방지 스택이 기판에 부착되기 어려움을 없애는 한편, 이러한 문제점을 해결하는 것은 상기 코팅의 내마모성의 증가도 함께 진행시키도록 안출되었다.

[0021] 본 발명의 반사방지 또는 반사 특성을 가지며 기판을 포함하는 광학 물품의 제조 방법은 전술한 목적들을 지향 하며, 상기 방법은 적어도 다음의 단계들을 포함한다:

[0022] - 적어도 하나의 주 표면을 갖는 기판을 포함하는 광학 물품을 제공하는 단계;

[0023] - 노출된 표면을 갖는 서브-충을 상기 기판의 주 표면 상에 퇴적시키는 단계;

[0024] - 상기 서브-충의 상기 노출된 표면상에 적어도 하나의 고 굴절률 층 및 적어도 하나의 저 굴절률 층을 포함하는 다층 반사방지 스택을 퇴적시키는 단계;

[0025] - 상기 서브-충 및 상기 다층 스택을 포함하는 반사방지 코팅으로 피복된 주 표면을 갖는 기판을 포함하는 광학 물품을 회수하는 단계, 여기서 상기 서브-충의 상기 노출된 표면은 상기 다층 스택을 퇴적하기 전에 이온 충격 처리(ionic bombardment treatment)된다.

[0026] 본 출원에서 사용된, 광학 물품이 그의 표면상에 하나 이상의 코팅(들)을 포함할 때, 표현 "물품상에 층 또는 코팅을 퇴적하는 것"은 층 또는 코팅이 물품 외부 코팅의 보호되지 않은(노출된) 표면상에 퇴적되는 것을 의미 한다.

[0027] 본 명세서에서 사용된, "물품 외부 코팅"은 기판으로부터 가장 먼 코팅을 의미한다.

[0028] 본 명세서에서 사용된, 기판 "상에" 있거나 기판 "상으로" 퇴적되는 코팅은 (i) 기판 위에 위치하고, (ii) 기판과 반드시 접촉할 필요는 없이, 즉 하나 이상의 중간 코팅(들)이 기판과 관심의 대상인 코팅 사이에 위치될 수 있고, 그리고 (iii) 기판을 반드시 전체적으로 덮을 필요는 없지만, 완전히 덮는 것이 바람직한 코팅으로 정의

된다.

[0029] 본 명세서에서 사용된, "층 1이 층 2 아래 위치" 할 때, 이는 층 2가 층 1보다 기판으로부터 더 멀다는 것을 의미한다.

[0030] 본 명세서에서 사용된, "다층 반사방지 스택"은 반사방지 코팅의 서브-층 상에 퇴적되는 반사방지 코팅의 다층 스택을 의미한다. 다음의 설명에서, 이는 단순히 "다층 스택"으로 부른다.

[0031] 본 발명에 따라 제조된 광학 물품은, 유기 또는 미네랄 유리로 이루어지며, 주된 앞면 및 주된 뒷면들을 가지는 기판, 바람직하게는 투명 기판으로 이루어지며, 상기 주된 면들중 적어도 하나 그리고 바람직하게는 양쪽 주 면들에 다층 스택으로 피복된 언더코트(undercoat)를 갖는 반사방지 코팅이 제공된다. 게다가, 바람직하게는, 다층 스택은 서브-층에 직접 접촉한다.

[0032] 일반적으로 말해서, 본 발명에 따른 광학 물품의 반사방지 코팅의 서브-층 및 다층 스택은 임의의 기판상에 퇴적될 수 있고, 바람직하게는 예를 들면 열가소성 또는 열경화성 물질 등의 유기 유리 기판상에 퇴적될 수 있다.

[0033] 기판에 알맞게 사용될 수 있는 열가소성 물질은 (메타)아크릴 (공)중합체, 특히 메틸 폴리(메타아크릴레이트)(PMMA), 티오(메타)아크릴 (공)중합체, 폴리비닐부티랄(PVB), 폴리카보네이트(PC), 폴리우레탄(PU), 폴리(티오우레탄), 폴리올 알릴카보네이트 (공)중합체, 에틸렌 및 비닐 아세테이트의 열가소성 공중합체, 폴리에스테르 예를 들면 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 또는 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리에피설파이드, 폴리에폭사이드, 폴리카보네이트 및 폴리에스테르의 공중합체, 시클로올레핀의 공중합체 예를 들면 에틸렌 및 노보넨 또는 에틸렌 및 시클로펜타디엔의 공중합체, 및 이들의 조합을 포함한다.

[0034] 본 명세서에서 사용된 "(공)중합체"는 공중합체 또는 중합체를 의미한다. (메타)아크릴레이트는 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트이다.

[0035] 본 발명에 따른 바람직한 기판은 예를 들면, 알킬 (메타)아크릴레이트, 특히 메틸 (메타)아크릴레이트 및 에틸 (메타)아크릴레이트 등의 C₁-C₄ 알킬 (메타)아크릴레이트, 폴리에톡시화 비스페놀 디(메타)아크릴레이트 등의 폴리에톡시화 방향족 (메타)아크릴레이트, 지방족 또는 방향족, 선형 또는 분지형 폴리올 알릴카보네이트 등의 알릴 유도체, 티오(메타)아크릴레이트, 에피설파이드 및 폴리티올 및 폴리이소시아네이트의 전구체 혼합물(폴리티오우레탄을 얻기 위한)을 중합하여 얻어지는 기판을 포함한다.

[0036] 본 명세서에서 사용된, "폴리카보네이트" (PC)는 호모폴리카보네이트와 코폴리카보네이트 및 블록 코폴리카보네이트 양쪽 모두를 의미한다. 폴리카보네이트는 예를 들면 GENERAL ELECTRIC COMPANY의 상표 명 LEXAN[®]으로, TEIJIN의 상표 명 PANLITE[®]으로, BAYER의 상표 명 BAYBLEND[®]으로, MOBAY CHEMICAL Corp.의 상표 명 MAKROLON[®]으로 그리고 DOW CHEMICAL Co.의 상표 명 CALIBRE[®]으로부터 상업적으로 이용가능하다.

[0037] 폴리올 알릴 카보네이트 (공)중합체의 알맞은 예는 에틸렌 글리콜 비스 (알릴 카보네이트)의 (공)중합체, 디에틸렌 글리콜 비스 2-메틸 카보네이트의 (공)중합체, 디에틸렌 글리콜 비스 (알릴 카보네이트)의 (공)중합체, 에틸렌 글리콜 비스 (2-클로로 알릴 카보네이트)의 (공)중합체, 트리에틸렌 글리콜 비스 (알릴 카보네이트)의 (공)중합체, 1,3-프로판디올 비스 (알릴 카보네이트)의 (공)중합체, 프로필렌글리콜 비스 (2-에틸 알릴 카보네이트)의 (공)중합체, 1,3-부텐디올 비스 (알릴 카보네이트)의 (공)중합체, 1,4-부텐디올 비스 (2-브로모 알릴 카보네이트)의 (공)중합체, 디프로필렌글리콜 비스(알릴 카보네이트)의 (공)중합체, 트리메틸렌 글리콜 비스(2-에틸 알릴 카보네이트)의 (공)중합체, 펜타메틸렌 글리콜 비스 (알릴 카보네이트)의 (공)중합체, 이소프로필렌 비스페놀-A 비스 (알릴 카보네이트)의 (공)중합체를 포함한다.

[0038] 특히 권장되는 기판들은 예를 들면, PPG Industries의 상표 명 CR-39[®]으로 시판되는 디에틸렌 글리콜의 비스 알릴 카보네이트를 (공)중합하여 얻어지는 기판(ESSILOR ORMA[®] 렌즈들)이다.

[0039] 또한, 특히 권장되는 기판들은 티오(메타)아크릴릭 단량체, 예를 들면 프랑스 특히 출원 FR 2734827에 기술된 티오(메타)아크릴릭 단량체를 중합하여 얻어지는 그러한 기판을 포함한다.

[0040] 물론 기판은 위에 언급된 단량체들의 혼합물을 중합하여 얻어지거나 또한 기판은 그러한 중합체 및 (공)중합체의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0041] 일반적으로 말해서, 바람직한 기판은 가교 물질(열경화성 물질)로 이루어지는 기판, 특히 알릴릭, (메타)아크릴

레이트 타입, 티오(메타)아크릴레이트 타입 또는 폴리(티오)우레탄 기판들이다.

[0042] 본 발명의 맥락에서 바람직한 유기 기판들은 열 팽창 계수가 $50 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 내지 $180 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 그리고 바람직하게는 $100 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 내지 $180 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 범위에 있는 유기 기판들이다.

[0043] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 기판은 앞 면 및 뒷 면을 포함하고, 반사방지 코팅이 두 면들 중의 적어도 하나 상에 퇴적될 수 있다. 바람직하게는, 반사방지 코팅은 기판의 앞 및 뒷 면들 상에 퇴적된다.

[0044] 본 명세서에서 사용된, 기판의 "뒷 면"(전형적으로 오목한)은 물품을 마모시킬 때, 마모를 행하는 자의 눈에 가장 가까이 위치한 면을 의미한다. 반대로, 기판의 "앞 면"(전형적으로 볼록한)은 물품을 마모시킬 때, 마모자의 눈에서 가장 멀리 있는 면을 의미한다.

[0045] 예를 들면 내-마모성 및/또는 내-긁힘성 층으로 선택적으로 피복된, 기판상에 서브-층을 퇴적하기 전에, 보통 상기 기판의 표면은 활성 종(energetic species)에 의한 충격, 예를 들면 진공하에서 이온 빔("Ion Pre-Cleaning" 또는 "IPC"), 코로나 방전(corona discharge), 이온 파쇄 처리(ion spallation treatment) 또는 플라즈마 처리(plasma treatment) 등의 진공하에서 전형적으로 행해지는 서브-층의 부착성을 증가시키기 위한 처리를 받는다. 이러한 크리닝 처리 덕분에, 기판 표면의 청결도(cleanness)가 최적화된다. 전형적으로 50 내지 200 V의 가속 전압 및 전형적으로 1A 내지 4A의 세기하에서, 이온 가스로서 바람직하게는 아르곤, 산소 또는 이들의 혼합물을 사용하는 이온 충격 처리가 바람직하다.

[0046] 본 명세서에서 사용된, "활성종"(energetic species)은 1 내지 150 eV, 바람직하게는 10 내지 150 eV, 그리고 보다 바람직하게는 40 내지 150 eV의 에너지를 갖는 것으로 정의되는 종이다. 활성 종은 이온, 라디칼 등의 화학 종이거나 광자 또는 전자 등의 종일 수 있다.

[0047] 본 명세서에서 사용된, "이온 충격"(ion bombardment)은 30eV 이상, 바람직하게는 40eV 이상의 에너지를 갖는 이온들에 의한 충격으로 정의된다.

[0048] 본 발명에 따르면, 서브-층은 적어도 하나의 고 굴절률 층 및 적어도 하나의 저 굴절률 층을 포함하는 다층 스택과 공동으로 사용된다.

[0049] 본 명세서에서 사용된, "서브-층" 또는 결합 층은 본 발명의 다층 스택을 퇴적하기 전에 기판(피복되지 않거나 피복된) 상에 퇴적되는 코팅을 의미한다. 서브-층은 반사방지 코팅 내마모성을 증진시킬 정도의 두께이어야 하지만, 바람직하게는 시감투과율 τ_v 를 현저하게 감소시키는 광 흡수를 발생시키지 않을 정도로 한다.

[0050] 서브-층이 상대적으로 두껍기 때문에, 특히 서브-층이 기판 또는 피복된 기판의 굴절률과 비슷한 굴절률을 가지는 경우에, 전형적으로 서브-층은 반사방지 광학 활동에 참여하지 않는다.

[0051] 바람직하게는 서브-층은 SiO_2 -계 층을 포함하고, 그의 두께는 바람직하게는 75nm이상, 보다 바람직하게는 80nm 이상, 보다 바람직하게는 100nm이상, 그리고 가장 바람직하게는 150nm이상이다. 그의 두께는 전형적으로 250nm 미만, 보다 바람직하게는 200nm 미만이다. 특정 실시예에 따르면, 서브-층은 상기 위에서 언급한 SiO_2 -계 층으로 이루어진다.

[0052] 바람직하게는, SiO_2 층일 수 있는 서브-층의 SiO_2 -계 층은, 직접 다층 스택과 접촉한다.

[0053] 상기 SiO_2 -계 층은, 실리카에 더하여, 서브-층을 제조하는데 전통적으로 사용되는 하나 이상의 다른 물질들, 예를 들면 위에서 설명한 유전 물질로부터 선택되는 하나 이상의 물질들을 포함할 수 있다. 그러한 SiO_2 -계 층은 바람직하게는 Al_2O_3 이 없고, 보다 바람직하게는 SiO_2 -층으로 이루어진다.

[0054] 바람직하게는 본 발명의 서브-층은 적어도 70 중량%의 SiO_2 , 보다 바람직하게는 적어도 80중량% 그리고 가장 바람직하게는 적어도 90 중량%의 SiO_2 를 포함한다. 이미 언급된 바처럼, 본 발명의 최적 실시예에서 상기 서브-층은 100중량%의 실리카를 포함한다.

[0055] 바람직하게는 단층 타입 서브-층이 사용된다. 하지만, 서브-층은 얇은 판 모양 (다층)일 수 있다. 그 경우에, 서브-층은 적어도 하나의 SiO_2 -계 층을 포함하고 상기 SiO_2 -계 층의 두께는 바람직하게는 75nm이상이고 상기 SiO_2 -계 층은 바람직하게는 Al_2O_3 가 없으며 바람직하게는 다층 스택과 직접 접촉한다.

- [0056] 바람직하게는 다층 서브-층은, Al_2O_3 가 없으며 두께가 바람직하게는 75nm이상, 보다 바람직하게는 80nm이상, 심지어 보다 바람직하게는 100nm이상 그리고 가장 바람직하게는 150nm이상인 SiO_2 층 및 Al_2O_3 가 없는 이 SiO_2 층과 선택적으로 피복된 기판 사이에 삽입되는 많게는 3개층, 바람직하게는 많게는 2개 층을 포함한다.
- [0057] 특히 기판이 고 굴절률(즉, 1.55 이상, 바람직하게는 1.57이상의 굴절률)을 갖을 때와 서브-층이 직접 기판상에 퇴적되거나 기판이, 바람직하게는 에폭시 실란을 기본으로 하는 고 굴절률(즉, 1.55 이상, 바람직하게는 1.57이상의 굴절률)을 갖는 내-마모성 및/또는 내금속성 코팅으로 피복되고 서브-층이 직접 내-마모성 및/또는 내-금속성 코팅상에 퇴적될 때, 바람직하게는 서브-층은, 전술한 SiO_2 층에 더하여, 고 굴절률 및 80nm 이하, 보다 바람직하게는 50nm 이하, 그리고 심지어 보다 바람직하게는 30nm 이하의 얇은 두께를 갖는 층을 포함한다.
- [0058] 고 굴절률을 갖는 그러한 층은 직접 고 굴절률 기판 또는 고 굴절률 내-마모성 코팅과 접촉한다.
- [0059] 대안으로는, 서브-층은, 전술한 SiO_2 층 및 전술한 고 굴절률 층에 더하여, 저 굴절률 물질(즉 1.54 이하, 바람직하게는 1.52이하, 보다 바람직하게는 1.50 이하)로 만들어진 층을 포함하고, 상기 층은 SiO_2 을 기본으로 하고, Al_2O_3 가 없거나 있고, 상기 층 상에 고 굴절률 층이 퇴적된다.
- [0060] 그 경우에, 전형적으로 서브-층은 25nm-두께 SiO_2 층, 10nm-두께 ZrO_2 층, 160nm-두께 SiO_2 층을 포함하고, 이들 층은 선택적으로 하나 이상의 기능성 코팅(들)으로 피복된 기판으로부터 시작하여 이러한 순서대로 퇴적된다.
- [0061] 본 출원에서, 반사방지 코팅(AR)의 다층 스택에 속하는 층은 그의 굴절률이 1.6이상, 바람직하게는 1.7이상, 보다 바람직하게는 1.8이상 그리고 심지어 더 바람직하게는 1.9 이상일 때 고 굴절률 층(HI)으로 부른다. 반사방지 코팅의 다층 스택에 속하는 층은 그의 굴절률이 1.54이하, 바람직하게는 1.52이하, 보다 바람직하게는 1.50 이하 일 때, 저 굴절률 층(LI)으로 부른다.
- [0062] 달리 명기되지 않으면, 본 발명에서 언급되는 굴절률은 550nm의 파장에 대해 25°C에서 나타내어진다.
- [0063] HI 층들은 이 기술분야에서 잘 알려진 보통의 고 굴절률 층들이다. 그것들은 전형적으로 하나 이상의 미네랄 산화물(들) 예를 들면, 지르코니아(ZrO_2), 티타늄 산화물(TiO_2), 탄탈륨 오산화물(Ta_2O_5), 네오디뮴 산화물(Nd_2O_5), 프라세오디뮴 산화물(Pr_2O_3), 프라세오디뮴 티탄산염($PrTiO_3$), La_2O_3 , Dy_2O_5 , Nb_2O_5 , Y_2O_3 을 포함하지만 이에 한정되는 것은 아니다. 선택적으로, 고 굴절률 층들은 굴절률이 1.6이상, 바람직하게는 1.7이상, 보다 바람직하게는 1.8이상인 것을 조건으로 실리카 또는 알루미나를 더 포함할 수 있다. TiO_2 , $PrTiO_3$, ZrO_2 및 그의 혼합물이 가장 바람직한 물질이다.
- [0064] 본 발명의 특정 실시예에 따르면, 다층 스택의 적어도 하나의 HI 층은 고 굴절률이 특히 이로운, TiO_2 을 기본으로 한 층이다. 바람직하게는 그것은 이온 보조 증착(IAD)에 의해 증착되는데, 이는 이 층의 압축을 증가시키고 이렇게 해서 굴절률을 증가시킨다.
- [0065] 본 발명의 또 하나의 특정 실시예에 따르면, 다층 스택의 적어도 하나의 HI 층은 높은 내열성이 특히 이로운, $PrTiO_3$ 을 기본으로 한 층이다.
- [0066] LI 층들 역시 잘 알려져 있고, SiO_2 , MgF_2 , ZrF_4 , AlF_3 , 치오라이트($Na_5Al_3F_{14}$]), 크리오라이트($Na_3[AlF_6]$) 및 이들의 혼합물, 바람직하게는 SiO_2 또는 알루미나가 도핑된 SiO_2 를 포함할 수 있는데 이에 한정되는 것은 아니며, 후자는 반사방지 코팅의 내열성을 증가시키는데 기여한다. 명백하게, 선택적으로 본 명세서에서 이전에 설명된 유전 물질들로부터 선택된 하나 이상의 다른 물질들과 그러한 화합물들의 혼합물은 얻어지는 층의 굴절률이 위에서 정의된 바처럼 되도록 한다(≤ 1.54).
- [0067] 다층 스택의 저 굴절률 층들을 퇴적하는 것은 바람직하게는 상기 퇴적 동안 진공 챔버에 가스가 공급되지 않는 상태에서, 특히 산소가 첨가되지 않는 상태에서, 즉 압력을 조절하지 않는 상태에서 진공 챔버에서 수행된다.
- [0068] 이렇게 해서 LI 층들이 얻어지며, 후술하는 것처럼 가스 공급되는 상태에서 서브-층의 SiO_2 -계 층이 퇴적될 때 LI 층들의 밀도가 서브-층의 SiO_2 -계 층보다 더 높다.
- [0069] 이 가스 공급은, 층이 예를 들면 이온에 의한 활성종 빔 충격을 받게되는 후술되는 IAD 처리와 다르다.

- [0070] SiO_2 및 Al_2O_3 의 조합을 포함하는 LI 층을 사용하는 경우, LI 층은 이 층에서 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 의 전체 중량에 관하여, 바람직하게는 1 내지 10%, 보다 바람직하게는 1 내지 8% 그리고 심지어 보다 바람직하게는 1 내지 5 중량%의 Al_2O_3 를 포함한다. 과도한 양의 알루미나는 AR 코팅 접착성에 해로울 수 있다.
- [0071] 예를 들면, 4중량% 또는 그 이하의 Al_2O_3 로 도핑된 SiO_2 또는 8%의 Al_2O_3 로 도핑된 SiO_2 가 사용될 수 있다. 상업적으로 이용가능한 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 혼합물, 예를 들면, Umicore Materials AG에 의해 시판되는 LIMA[®](550nm에서 굴절률 $n = 1.48\text{--}1.50$) 또는 Merck KGaA에 의해 시판되는 L5[®] 물질(500nm에서 굴절률 $n = 1.48$)이 사용될 수 있다.
- [0072] 특정 실시예에 따르면, 다층 스택의 적어도 하나의 LI 층은 SiO_2 및 Al_2O_3 의 혼합물을 포함하고, 바람직하게는 SiO_2 및 Al_2O_3 의 혼합물로 이루어진다. 또 하나의 바람직한 실시예에 따르면, 다층 스택의 모든 LI 층들은 SiO_2 및 Al_2O_3 의 혼합물을 포함하고, 바람직하게는 SiO_2 및 Al_2O_3 혼합물로 이루어진다. 후자의 경우에, 서브-층이 Al_2O_3 가 없으며 두께가 바람직하게는 75nm 이상인 적어도 하나의 SiO_2 -계 층을 포함할 때 특히 바람직하다.
- [0073] 이론에 의해 얹매임 없이, 본 출원인들은 서브-층에서 순수 실리카를 알루미나-도핑 실리카로 치환하는 것은, 다층 스택의 수개 또는 심지어 모든 LI 층들이 SiO_2 및 Al_2O_3 혼합물을 포함할 때, 전체적으로 반사방지 코팅의 압축 응력을 과도하게 증가시키고, 이는 전형적으로 부착성 문제 및 내마모성의 손실로 이어진다고 생각한다.
- [0074] 전형적으로, HI 층들은 10 내지 120nm의 물리적인 두께를 가지고, LI 층들은 10 내지 100nm의 물리적인 두께를 가진다.
- [0075] 바람직하게는, 반사방지 코팅의 전체 물리적인 두께는 1마이크로미터 미만, 보다 바람직하게는 500nm이하 그리고 심지어 보다 바람직하게는 250nm이하이다. 반사방지 코팅의 전체 물리적인 두께는 전형적으로 100nm 보다 크고, 바람직하게는 150nm 보다 크다. 본 출원에서 언급된 두께 값들은 달리 표기되지 않으면 물리적인 두께 값들이다.
- [0076] 보다 바람직하게는, 다층 스택은 적어도 두개의 저 굴절률 층들(LI) 및 적어도 두개의 고 굴절률 층들(HI)을 포함한다. 바람직하게는, 층들의 다층 스택 전체 수는 8이하, 보다 바람직하게는 6이하이다.
- [0077] HI 층들 및 LI 층들은 스택에서 반드시 교번할 필요는 없지만, 이들은 본 발명의 일 실시예에 따라 교번할 수 있다. 두 개의(또는 보다 많은) HI 층들이 서로상에 퇴적되고, 두개의(또는 보다 많은) LI 층들이 서로상에 퇴적될 수 있다. 따라서, 내마모성에 관하여 또는 심지어 광학적 관점으로부터 서로 예를 들면 ZrO_2 HI 층 및 TiO_2 HI 층을 쌓는 것이 이러한 두개의 인접한 HI 층들 대신에 하나의 TiO_2 층을 사용하는 것보다 이로울 수 있다.
- [0078] 바람직하게는, 서브-층은 다층 스택의 고 굴절률 층(HI)에 인접해 있다.
- [0079] 또 하나의 바람직한 특징에 따르면, 다층 스택의 외부 층, 즉 기판으로부터 가장 멀리 떨어진 그의 코팅은 이산화규소과 산화알루미늄의 혼합물을 포함하는 층이다.
- [0080] 다층 스택을 형성하는 여러 층들, 소위 "광학 층들" 및 서브-층은 바람직하게는 다음의 방법들: i) 선택적으로 이온 빔 보조되는 증발(evaporation)에 의해; ii) 이온 빔 스퍼터링에 의해; iii) 캐소드 스퍼터링에 의해; iv) 플라즈마-보조 화학 기상 증착중 어느 것에 따른 진공 증착에 의해 증착된다. 이러한 다른 방법들은 "Thin Film Processes" 및 "Thin Film Processes II", Vossen & Kern, Ed., Academic Press, 1978 및 1991에, 각각 설명되어 있다. 상기 진공하에서의 증발이 특히 권장되는 방법이다.
- [0081] 바람직하게는 모든 반사방지 코팅 층들은 진공하에서의 증발에 의해 증착된다. 기판의 가열을 피하는 것은 그러한 방법의 장점이며, 이는 특히 유기 유리에 이롭다.
- [0082] 이전에 정의된 것과 같은 활성 종으로 처리 단계를 수행하는 한편, 바람직하게는 서브-층의 SiO_2 -계 층을 제외하고, 반사방지 코팅의 하나 이상의 다른 층(들)을 부수적으로 퇴적하는 것이 가능하다. 다층 스택의 그리고 서브-층의 하나 이상의 층(들)을 퇴적하는 것은 특히 이온 보조("IAD 법" = Ion Assisted Deposition)하에서 수행될 수 있고, 서브-층의 SiO_2 -계 층은 SiO_2 충일 수 있으며 바람직하게는 이온 보조 없이 퇴적된다. 이온 보조 법은 상기 층들을 중이온들로 압축하는 것으로 이루어지는 한편, 상기 층들은 그들의 밀도가 증가되도록

형성된다. 치밀화에 더하여, 이는 퇴적된 층들의 부착성을 향상시키고 그들의 굴절률을 증가시키는 것을 가능하게 한다.

[0083] 본 발명에 따른 방법의 중요한 특징에 따르면, 서브-층의 노출된 표면은 다층 스택을 퇴적하기 전에 이온 충격 처리를 받는다. 다층 서브-층의 경우에, 그러한 처리를 받는 표면은 물론 최종 광학 물품에서 본 발명의 다층 스택과 접촉하게 되는 표면이다.

[0084] 이 처리는 예를 들면 이온 건에 의해 발생되는 아르곤 이온빔을 사용하여, 전형적으로 진공하에서 수행된다. 본 발명자들은 그것이 한편으로는 반사방지 코팅의 내마모성을 향상시키고 다른 한편으로는 그의 부착 특성, 특히 서브-층에 대한 다층 스택의 부착성을 증가시키는 것을 일반적으로 가능하게 한다는 것을 놀랍게도 관찰하였다.

[0085] 이러한 내마모성들은 실험 파트에서 설명할 BAYER 테스트를 사용하여 평가될 수 있다. 기판에 대한 반사방지 코팅 층의 부착 특성은 또한 실험 파트에서 설명할 "n×10 블로우(blow)"로 보통 불리는 테스트를 사용하여 평가될 수 있다. 표면상의 기계적 응력이 수반되는 최종 광학 물품을 열수속으로 침지 처리하는 것으로 이루어지는 테스트는 그의 부분에 대하여 다층 스택의 외부 층의 반사방지 코팅의 나머지에 대한 부착성을 평가하는데 사용될 수 있다. 다층 스택의(즉, 반사방지 코팅의) 외부 층은 부착성 문제들에 부닥치기 가장 쉬운 광학 물품 층이다.

[0086] 하지만, 때때로 서브-층의 존재는 반사방지 코팅의 일부 층들에 대해서는, 그의 내마모성을 향상시킴에도 불구하고 부착성의 손실에 귀착될 수 있다는 것이 관측된다.

[0087] 놀랍게도, 본 발명자들은 이 부착성 문제가 진공 챔버에서 서브-층을 퇴적하는 단계동안 가스를 공급함으로써 해결될 수 있다는 것을 알아냈다. 구체적으로, 희가스, 예를 들면 아르곤, 크립톤, 크세논, 네온 등의 가스, 산소, 질소 등의 가스 또는 이들 중 두 가스 이상의 혼합물이 서브-층을 퇴적하는 동안 진공 증착 챔버로 도입된다. 바람직하게는, 이 단계 동안 채용된 가스는 활성 가스(activated gas)가 아니고, 보다 바람직하게는 이온 가스(ionized gas)가 아니다.

[0088] 이 가스 공급은 압력을 조절하는 것을 가능하게 하고 이온 보조 등의 이온 충격 처리와는 다르다.

[0089] 서브-층의 퇴적은 이온 보조 등의 이온 충격 처리를 포함하지 않는다. 바람직하게는 서브-층의 퇴적은 플라즈마, 30eV 이상의 에너지를 갖는 종에 의한 처리를 포함하지 않는다. 보다 바람직하게는, 서브-층의 퇴적은 플라즈마 처리를 포함하지 않는다. 더욱 바람직하게는, 서브-층의 퇴적은 30eV 이하의 에너지를 갖는 이온에 의한 처리를 포함하지 않는다.

[0090] 전형적으로, 하나 이상의 가스(들)을 공급하는 동안 압력은 5×10^{-5} 내지 2×10^{-4} mbar, 바람직하게는 8×10^{-5} 내지 2×10^{-4} mbar, 심지어 더 바람직하게는 8×10^{-5} 내지 1.5×10^{-4} mbar 일 수 있다.

[0091] 증착 방법을 변경하는 것은(서브-층을 퇴적하는 동안 가스 공급) 특히 서브-층과 다층 스택 사이의 계면에서의 부착성과 다층 스택에 대한 외부 층의 부착성을 향상시키는 것을 가능하게 한다.

[0092] 어느 특정 이론에 얹매임 없이, 본 발명자들은 가스 공급 없이 서브-층을 퇴적하는 것은 보다 치밀한 층에 귀착되고, 이는 반사방지 코팅의 과도한 응력(압축)에 이르고 따라서 그의 부착 특성의 손상에 이를 수 있다고 생각한다. 가스 압력 조절 상태, 즉 가스를 증착 챔버에 부수적으로 공급하면서 서브-층을 퇴적하는 것은 압축 응력의 상승을 제한하고 반사방지 코팅에 대한 구조적 약화를 피하는 것을 가능하게 한다. 그러한 절차는 보다 적은 응력을 나타나게 하는 보다 다공성의 서브-층에 귀착될 수 있음이 파악될 수 있다.

[0093] 기판 및/또는 서브-층의 이온 처리 표면 준비 작업 및 IAD는 이온 건(예를 들면 Commonwealth Mark II 타입)에 의해 수행될 수 있다; 여기서 이온들은 하나 이상의 전자(들)이 추출된 가스 원자들로 이루어지는 입자들이다. 바람직하게는, 그것들은 처리할 표면을 아르곤 이온(Ar^+)으로 충격하는 것으로 이루어지고, 이의 전류 밀도는 활성화된 표면상에서와 전형적으로 8×10^{-5} mbar 내지 5×10^{-4} mbar, 바람직하게는 8×10^{-5} mbar 내지 2×10^{-4} mbar 인 진공 챔버에서의 전류 압력 상태에서 10 내지 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이다.

[0094] 광학 물품들은, 특히 건조한 환경하에서 그들의 표면을 천, 합성 폼(foam) 또는 폴리에스테르 조각으로 문질러 닦을 때, 정전기로 대전되는 경향이 있음이 잘 알려져 있다. 그러면, 그것들은 그들의 근처에 있는 작은 입자들, 예를 들면 먼지를 끌어 당기고 고정시키며 이는 물품상에 전하가 남아 있는 동안 내내 계속된다. 물품

은 그의 표면상에 전기적으로 전도성 층이 존재하는 덕분에 정전기방지 특성을 얻을 수 있음이 최신 기술로 잘 알려져 있다. 이 방법은 특히 출원 WO 01/55752 및 특허 EP 0834092에 적용되어 있다.

[0095] 물품은, 감지할 수 있을 정도의 정전기 전하를 보유 및/또는 나타내지 않는 능력을 가질 때 "정전기방지 성"(antistatic)이 있다고 부른다. 전형적으로 물품은, 물품의 표면들중 하나를 적당한 천으로 문지른 후에 물품이 먼지 및 작은 입자들을 끌어 당기고 고정시키지 않을 때, 수용가능한 정전기방지 특성을 갖는 것으로 여긴다.

[0096] 물질의 정전기 특성들을 정량하기 위한 다양한 방법들이 존재한다.

[0097] 그러한 방법들중 하나는 물질의 정전기 포텐셜을 고려한다. 물질의 정전기 포텐셜(물품이 아직 대전되어 있지 않을 때 측정됨)이 0 KV +/- 0.1 KV (절대 값)일 때, 물질은 정전기방지성이 있다고 부르고, 반대로 그의 정전기 포텐셜이 0 KV +/- 0.1 KV (절대 값)와 다를 때, 물질은 정전기성으로 부른다.

[0098] 또 하나의 방법에 따르면, 천 또는 정전기 전하(코로나-적용 전하)를 발생시키는데 알맞은 다른 수단으로 문지른 후에 유리가 정전기 전하를 방전시키는 능력이 상기 전하의 소산 시간을 측정함으로써 정량화될 수 있다. 따라서, 정전기방지 유리들은 약 수백 밀리초인 방전 시간을 갖는 한편, 방전 시간은 정전기 유리에 대해 약 수십 초이다.

[0099] 본 발명의 물품은 적어도 하나의 전기적으로 전도성 층을 다층 스택에 합체함으로써 정전기방지성으로 만들어질 수 있다. 전기적으로 전도성 층은 반사방지 코팅의 다양한 위치에 위치될 수 있는데 그의 반사방지 특성이 손상되지 않을 것을 조건으로 한다. 전기적으로 전도성 층은 예를 들면 본 발명의 서브-층상에 퇴적되고 다층 스택의 첫번째 층을 형성할 수 있다. 바람직하게는, 전기적으로 전도성 층은 다층 스택의 저 굴절률 층 아래에 위치된다.

[0100] 전기적으로 전도성 층은 반사방지 코팅의 투명도를 손상시키지 않을 정도로 얇아야 한다. 전형적으로 그의 두께는 0.1 내지 150nm, 보다 바람직하게는 0.1 내지 50nm이며, 그의 성질에 의존한다. 0.1nm 두께보다 작을 경우, 전형적으로 충분한 전기 전도성을 얻는 것이 가능하지 않은 한편, 전형적으로 150nm 두께 보다 클 경우, 필요한 투명도 및 저 흡수 특성들을 얻는 것이 가능하지 않다.

[0101] 바람직하게는 전기적으로 전도성 층은 전기적으로 전도성 및 매우 투명한 물질로 이루어진다. 그 경우에, 그의 두께는 바람직하게는 0.1 내지 30nm, 보다 바람직하게는 1 내지 20nm 그리고 심지어 보다 바람직하게는 1 내지 10nm이다. 바람직하게는 전기적으로 전도성 층은 인듐, 주석 및 아연 산화물로부터 선택되는 금속 산화물 및 이들의 혼합물을 포함한다. 인듐-주석 산화물($In_2O_3:Sn$, 즉 주석이 도핑된 인듐 산화물) 및 주석 산화물(In_2O_3)이 바람직하다. 최적의 실시예에 따르면, 전기적으로 전도성 및 광학적으로 투명한 층은 ITO 층으로 일컬어지는, 인듐-주석 산화물 층이다.

[0102] 전형적으로, 전기적으로 전도성 층은 반사방지 특성을 얻고 반사방지 코팅에서 고 굴절률 층을 형성하는데 기여한다. 층들이 전기적으로 전도성 및 매우 투명한 물질 예를 들면 ITO 층들로 이루어질 때 그러하다.

[0103] 또한 전기적으로 전도성 층은 전형적으로 1nm 두께 미만, 보다 바람직하게는 0.5nm 두께 미만인 매우 얇은 귀금속으로 이루어지는 층일 수 있다.

[0104] 특히 유리하게는, 반사방지 코팅 다층 스택은 적어도 4개의 유전 층들, 바람직하게는 4개 또는 5개, 그리고 선택적으로는 물품에 정전기방지 특성을 부여하는 전기적으로 전도성 층을 포함한다.

[0105] 바람직한 구현예에 따르면, 바람직하게는 75nm 이상의 두께를 갖는 SiO_2 서브-층, 전형적으로 10 내지 40nm 그리고 바람직하게는 15 내지 35nm 두께를 갖는, ZrO_2 층, 전형적으로 10 내지 40nm 그리고 바람직하게는 15 내지 35nm의 두께를 갖는, SiO_2 층 또는 SiO_2/Al_2O_3 층, 바람직하게는 SiO_2/Al_2O_3 층, 전형적으로 40 내지 150nm 그리고 바람직하게는 50 내지 120nm의 두께를 갖는 TiO_2 층, 전형적으로 8 내지 30nm 그리고 바람직하게는 10 내지 25nm의 두께를 갖는 ZrO_2 층, 선택적으로 전형적으로 0.1 내지 30nm 그리고 바람직하게는 1 내지 20nm의 두께를 갖는, 전기적으로 전도성 층, 바람직하게는 ITO 층 및 전형적으로 40nm 내지 150nm 그리고 바람직하게는 50nm 내지 100nm의 두께를 갖는, SiO_2 층 또는 SiO_2/Al_2O_3 층, 바람직하게는 SiO_2/Al_2O_3 층들이 기판 표면으로부터 시작하여 연속적으로 퇴적된다.

[0106] 본 발명의 다층 스택은 전기적으로 전도성 층을 포함하는 것이 바람직하고 본 발명의 물품은 스택 TiO_2/ZrO_2 /전

기적으로 전도성 층(첫번째 언급된 층이 기판에 가장 가깝다)을 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0107] 특히 바람직한 실시예에 따르면, 120nm 이상의 두께를 갖는 SiO_2 서브-층, 20 내지 30nm의 두께를 갖는 ZrO_2 층, 20 내지 40nm의 두께를 갖는 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 층, 75 내지 110nm의 두께를 갖는 TiO_2 층, 8 내지 20nm의 두께를 갖는 ZrO_2 층, 2 내지 20nm의 두께를 갖는 ITO 층 및 60 내지 90nm의 두께를 갖는 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 층들이, 기판 표면으로부터 시작하여 연속적으로 퇴적된다.

[0108] 전형적으로 반사방지 스택의 고 굴절률 층인, 전기적으로 전도성 층은 임의의 알맞은 방법에 따라, 예를 들면 진공 증착에 의해, 증발에 의해, 바람직하게는 이온 범 보조 증착(IAD)에 의해 또는 캐소드 스퍼터링 또는 이온 범 방법에 의해 퇴적될 수 있다.

[0109] 존재할 경우, 3개의 연속적인 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ /전기적으로 전도성 층(바람직하게는 ITO) 층들은 바람직하게는 3개 모두 이온 보조(IAD)하에서 퇴적된다.

[0110] 서브-층 및 다층 스택은 코팅되지 않은 기판(bare substrate)상에 직접 퇴적될 수 있다. 일부 응용들에서, 기판의 주 표면이 내-충격성 프라이머 층으로, 내-마모성 및/또는 내-긁힘성 층으로, 또는 먼저 내-충격성 프라이머 층으로, 그 다음 내-마모성 및/또는 내-긁힘성 층으로, 이러한 순서대로 코팅되는 것이 바람직하다. 또한 광학 분야에서 전통적으로 사용하는 다른 코팅들, 예를 들면, 편광 코팅, 광색성 코팅 또는 착색 코팅이 채용될 수 있다.

[0111] 바람직하게는 서브-층 및 다층 스택은 내-마모성 및/또는 내-긁힘성 코팅상에 퇴적된다. 내-마모성 및/또는 내-긁힘성 코팅은 안과 렌즈의 분야에서 내-마모성 및/또는 내-긁힘성 코팅으로 전통적으로 사용되는 임의의 층일 수 있다.

[0112] 바람직하게는 내-마모성 및/또는 내-긁힘성 코팅들은 폴리(메타)아크릴레이트 또는 실란을 기본으로 한 경성 코팅(hard coating)이다.

[0113] 바람직하게는 경성 내-마모성 및/또는 내-긁힘성 코팅들은 적어도 하나의 알록시실란 및/또는 예를 들면 염화수소산 용액으로의 가수분해에 의해 얻어지는, 하나의 알록시실란의 가수분해물을 포함하는 조성물로부터 제조된다. 지속시간이 전형적으로 2h 내지 24h, 바람직하게는 2h 내지 6h인, 가수분해 단계 후에, 선택적으로 촉매가 첨가될 수 있다. 또한 바람직하게는 계면활성제 화합물이 퇴적의 광학적 품질을 최적화하기 위해 첨가된다.

[0114] 본 발명에 따라 권장되는 코팅들은 예를 들면 특허 FR 2,702,486(EP 0,614,957), US 4,211,823 및 US 5,015,523에 설명되어 있는 것들과 같은 에폭시실란 가수분해물을 기본으로 한 코팅들을 포함한다.

[0115] 바람직한 내-마모성 및/또는 내-긁힘성 코팅 조성물은, 본 출원인 명의의, 프랑스 특허 FR 2,702,486에 개시되어 있는 코팅 조성물이다. 이는 에폭시 트리알록시실란 및 디알킬 디알록시실란 가수분해물, 콜로이드 실리카 및 알루미늄 아세틸 아세토네이트 등의 알루미늄을 기본으로 한 경화 촉매의 촉매량을 포함하고 잔부는 대부분 그러한 조성물들을 제제하는 데 전통적으로 사용되는 용매들이다. 바람직하게는 사용되는 가수분해물은 γ -글리시드옥시프로필 트리메톡시실란(GLYMO) 및 디메틸디에톡시실란(DMDES) 가수분해물이다.

[0116] 내-마모성 및/또는 내-긁힘성 코팅 조성물은 기판의 주 표면 상에 침지 또는 스펀-코팅에 의해 퇴적될 수 있다. 그 다음 이 것은 적절한 방법(바람직하게는 열 또는 자외선 방법)에 따라 경화된다.

[0117] 내-마모성 및/또는 내-긁힘성 코팅의 두께는 전형적으로 2 내지 10 μm , 바람직하게는 3 내지 5 μm 이다.

[0118] 내-마모성 및/또는 내-긁힘성 코팅을 퇴적하기 전에, 프라이머 코팅이 기판 상에 퇴적되어 최종 생산물에서 다음 층들의 내충격성 및/또는 부착성을 향상시킨다.

[0119] 이 코팅은, 안과 렌즈 등의 투명한 중합 물질로 제조되는 물품에 전통적으로 사용되는 내-충격성 프라이머 층일 수 있다.

[0120] 바람직한 프라이머 조성물은, 일본 특허 JP 63-141001 및 JP 63-87223에 기재된 것들과 같은 열가소성 폴리우레탄을 기본으로 한 조성물들, 미국 특허 US 5,015,523에 기재된 것들과 같은 폴리(메타)아크릴 타입 프라이머 조성물들, 유럽 특허 EP 0404111에 기재된 것들과 같은 열경화성 폴리우레탄 계 조성물들 및 특허 US 5,316,791 및 EP 0680492에 기재되어 있는 것들과 같은 폴리(메타)아크릴 타입 라텍스 또는 폴리우레탄 타입 라텍스를 기본으로 한 조성물들을 포함한다.

- [0121] 바람직한 프라이머 조성물들은 폴리우레탄을 기본으로 한 조성물들과 라텍스 특히 폴리우레탄 타입 라텍스들을 기본으로 한 조성물들이다.
- [0122] 폴리(메타)아크릴 타입 라텍스들은, 예를 들면 에틸, 부틸 메톡시에틸 또는 에톡시에틸 (메타)아크릴레이트 등 의 (메타)아크릴레이트를 주로 기본으로 하는 공중합체 라텍스들이며, 예를 들면 스티렌 등의 적어도 하나의 다른 공-단량체를 전형적으로 소량 갖는다.
- [0123] 바람직한 폴리(메타)아크릴릭 타입 라텍스들은 아크릴레이트-스티렌 공중합체를 기본으로 한 라텍스들이다. 아크릴레이트-스티렌 공중합체들의 그러한 라텍스들은 ZENECA RESINS로부터 상표 명 NEOCRYL®으로 상업적으로 이용가능하다.
- [0124] 또한 폴리우레탄 타입 라텍스들이 알려져 있고 상업적으로 이용가능하다. 예로서, 폴리에스테르 단위를 갖는 폴리우레탄 타입 라텍스들이 적합하다. 또한 그러한 라텍스들은 ZENECA RESINS에 의해 상표 명 NEOREZ®으로 그리고 BAXENDEN CHEMICALS에 의해 상표 명 WITCOBOND®으로 시판된다.
- [0125] 또한 이러한 라텍스들의 혼합물들은 프라이머 조성물, 특히 폴리우레탄 타입 및 폴리(메타)아크릴 타입 라텍스들에서 사용될 수 있다.
- [0126] 이러한 프라이머 조성물들은 침지 또는 스판 코팅에 의해 물품 표면상에 퇴적될 수 있고, 그 다음 2 분 내지 2 시간의 기간, 전형적으로는 약 15분의 기간 동안 적어도 70°C 그리고 100°C까지의 온도에서, 바람직하게는 약 90°C의 온도에서 건조되어 경화-후 두께가 0.2 내지 2.5μm, 바람직하게는 0.5 내지 1.5μm인 프라이머 층들을 형성할 수 있다.
- [0127] 물론, 본 발명에 따른 광학 물품은 또한 표면 특성을 개질할 수 있는 반사방지 코팅상에 형성되는 코팅들, 예를 들면 소수성 코팅들 및/또는 소유성 코팅들(오염-방지성 톱 코트(top coat))을 포함할 수 있다. 바람직하게는 이러한 코팅들은 반사방지 코팅 외부 층상에 퇴적된다. 그들의 두께는 일반적으로 10nm 이하이고, 바람직하게는 1 내지 10nm, 보다 바람직하게는 1 내지 5nm이다.
- [0128] 그들은 일반적으로 플루오로실란 또는 플루오로실라자인 타입 코팅들이다. 그들은 바람직하게는 분자당 적어도 2개의 가수분해성 기를 포함하는, 플루오로실란 또는 플루오로실라자인 전구체를 퇴적하여 얻어질 수 있다. 바람직하게는 플루오로실란 전구체들은 플루오로폴리에테르 일부분들 및 보다 바람직하게는 퍼플루오로폴리에테르 일부분들을 갖는다. 이들 플루오로실란들은 잘 알려져 있으며 특히, 특히 US 5,081,192, US 5,763,061, US 6,183,872, US 5,739,639, US 5,922,787, US 6,337,235, US 6,277,485 및 EP 0933377에 설명되어 있다.
- [0129] 전형적으로, 본 발명의 방법에 따라 얻어진 광학 물품은, 내-충격성 프라이머 층, 내-마모성 및/또는 내긁힘성 층, 본 발명의 서브-층, 본 발명의 다층 스택 및 소수성 및/또는 소유성 코팅으로 연속적으로 꾸며진 기판을 포함한다. 바람직하게는 본 발명의 물품은 광학 렌즈, 보다 바람직하게는 안경용 안과 렌즈, 또는 광학 또는 안과 렌즈 블랭크(blank)이다. 렌즈는 편광 렌즈 또는 광색성 렌즈 또는 착색 렌즈이다.
- [0130] 착색은 안료를 렌즈 둘레 속에 넣어서, 함침에 의해서, 가시광 영역에서 흡수하는 착색된 층들을 퇴적해서 얻어질 수 있다.
- [0131] 특히, 본 발명의 방법에 따라 얻어지는 하나 이상의 반사방지 코팅 층(들)은 흡수제, 예를 들면, 본 출원인 명의의, 특히 출원 WO 2005/059603에 설명된 것들과 같은 아화학양론적 티타늄 산화물 TiO_x ($x < 2$)-계 층들일 수 있다.
- [0132] 바람직하게는, 본 발명의 방법에 따라 얻어진 광학 물품은 가시광 영역에서 흡수하지 않거나 오직 약간만 흡수하고, 이는 본 발명의 맥락에서, 가시광 시감 투과율(visible luminous transmittance)로도 불리는, 그의 가시광 투과율(visible light transmission factor) τ_v 이 90% 보다 높고, 보다 바람직하게는 95%보다 높고, 심지어 보다 바람직하게는 96%보다 높고 가장 바람직하게는 97%보다 높다는 것을 의미한다.
- [0133] 가시광 투과율 τ_v 는 국제적인 표준 정의(ISO Standard 13666:1998)를 가지고 있고 ISO Standard 8980-3에 따라 측정된다. 이는 380 내지 780nm의 광 영역내에서 정의된다.
- [0134] 바람직하게는, 본 발명의 꾸며진 물품의 광 흡수는 1%이하이다.
- [0135] 보다 바람직하게는, R_m 으로 표기되는, 본 발명의 반사방지 코팅으로 꾸며진 물품의 가시 영역(400 내지 700nm)

에서의 평균 반사율은 물품 면당 2.5%미만, 보다 바람직하게는 물품 면당 2%미만 그리고 심지어 더 바람직하게는 물품 면당 1% 미만이다. 최적의 실시예에서, 물품은 2개의 주 표면들이 본 발명에 따른 반사방지 코팅으로 피복되는 기판을 포함하고, 1% 미만, 바람직하게는 0.7 내지 0.8%의 R_m 전체 값(두개의 면들로 인한 누적 반사값들)을 갖는다. 그러한 R_m 값을 얻기 위한 방법들은 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 잘 알려져 있다.

[0136] 본 출원에서는, "평균 반사율"(mean reflection factor)은 ISO Standard 13666:1998에서 정의되고 ISO Standard 8980-4에 따라 측정되는 그러한 평균 반사율이다. 즉 이는 대체로 400과 700nm 사이의 가시광 스펙트럼의 스펙트럼 반사 평균이다.

[0137] 다음의 예들은 본 발명을 보다 상세하게 설명할 뿐으로 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

실시예

[0138] 예

1. 일반 절차

[0140] 예에서 채용되는 광학 물품들은, GLYMO와 DMDES, 그리고 콜로이드 실리카 와 알루미늄 아세틸 아세토네이트의 가수분해물을 기본으로 한, 특히 EP 0614957(굴절률 1.50)의 예 3에 개시된 내-마모성 및/또는 내긁힘성 코팅(경성 코트), 반사방지 코팅 그리고 마지막으로 오염-방지성 코팅이 양쪽 면들상에 피복된 -2.00 디옵터의 배율과 1.2mm의 두께를 갖는, 65mm 직경을 갖는 기판 ORMA[®] ESSILOR 렌즈를 포함한다.

[0141] 내-마모성 코팅은 GLYMO 224 중량부, HC1 0.1N 80.5 중량부, DMDES 120 중량부, 메탄올 내 30중량% 콜로이드 실리카 718 중량부, 알루미늄 아세틸 아세토네이트 15 중량부 및 에틸셀로솔브 44 중량부를 포함하는 조성물을 퇴적하고 경화시킴으로써 얻어졌다. 또한 조성물은 조성물의 전체 중량에 관한 중량 기준으로 0.1%의 계면활성제 FLUORADTM FC-430[®] (3M)를 포함하였다. 이 내-마모성 코팅은 기판상에 직접 퇴적되었다.

[0142] 반사방지 코팅의 서브-층들 및 다층 스택 층들은 진공상태에서 증발에 의해 기판을 가열하지 않고 렌즈의 양쪽 면들(볼록면 및 오목면)상에 퇴적되었다; 선택적으로 증발은 나타낸 경우 이온 범 보조되었다(증발 원: 전자건).

[0143] 일부 예에서 사용된 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 혼합물은 Merck KGaA에 의해 시판되는 기판 L5[®]이다. 증발에 채용된 실리카 SiO_2 는 OPTRON에 의해 공급되었고 1 내지 2mm의 크기를 갖는 과립(granulate)처럼 보인다.

[0144] 오염-방지성 코팅은 Daikin Industries에 의해 시판되는 Optool DSX[®] 화합물의 진공상태에서의 증발에 의해 얻어졌다(두께: 2 내지 5nm).

[0145] 퇴적 프레임(deposition frame)은 산화물들을 증발시키기 위한 전자 건 ESV14(8kV)와, 텁 코트를 퇴적하기 위한 줄 효과 포트(Joule effect pot)와, 그리고 이온 보조(IAD) 상태에서 층들을 퇴적하기 위한 것 뿐만아니라, 아르곤 이온으로 기판 표면(IPC) 및 서브-층을 준비하기 위한 초기 상태들을 위한 이온 건(Commonwealth Mark II)이 구비된 Leybold 1104 설비(제외 예 6)이었다. 예 6에서, 퇴적 프레임은 Weeco Mark II 이온 건이 구비된 SATIS 1200DLF 설비이었다.

[0146] 층 두께는 석영 미량 천정에 의해 제어된다.

[0147] 유리들을 통한 광 투과 측정들이 유리 준비 1시간 후에 Zeiss에 의해 시판되는 분광 광도계를 사용하여 수행되었다.

[0148] 얻어진 τ_v 값이 1주후에 제2 측정을 수행하여 안정한지 점검하였다.

2. 절차

예 1 내지 6

[0151] 광학 물품의 제조 방법들은 내-마모성 코팅이 구비된 기판을 진공 증착 챔버에 도입하고, 고 진공이 만들어질 때까지 펌핑 단계를 수행하고, 이어서 2×10^{-4} mBar의 압력하에서 아르곤 이온 범(IPC)에 의한 충격을 사용한 기

판 표면 활성화 단계를 수행하고(이온 건은 3.0A - 150V로 설정되었다), 이온 조사를 중단하고, 연속적으로 필 요한 수의 반사방지 코팅 층들을 증발시키고, 0.1 내지 0.2nm/s의 속도로 열룩방지성 코팅(톱 코트)를 퇴적시키고, 마지막으로 환기하는 것으로 구성된다.

[0152] 반사방지 코팅을 형성하는 것은 1nm/s의 속도(제외 예 6: 1.2nm/s)로, 선택적으로 (나타내어진 경우) 1×10^{-4} mBar의 압력(제외 예 6: 1.3×10^{-4} mBar)의 O₂ 분위기하에서 SiO₂ 서브-층을 증착하는 단계, 30초 동안 1.7×10^{-4} mBar의 압력의 아르곤 이온 범을 사용하여 서브-층의 표면을 활성화 시키는 단계(기판상에 이미 직접 수행된 IPC와 동일한 처리), 이온 조사를 중단하고, 0.3nm/s의 속도로 그리고 선택적으로 6×10^{-5} mBar의 O₂ 압력하에서 (예 6에 대해서만) 제1 HI층(ZrO₂)을 퇴적하고, 0.7nm/s의 속도로 제1 LI층(SiO₂ 또는 SiO₂/Al₂O₃)을 퇴적하고, 0.3 내지 0.5nm/s의 속도로 1×10^{-4} mBar의 압력(제외 예 6: 6×10^{-5} mBar의 O₂ 압력)에서 그리고 3.5 A - 140 V에 해당하는 산소 이온 보조(제외 예 6: 이온 보조 없음)로 제2 HI층(ZrO₂ 또는 TiO₂)을 퇴적하고, 0.3nm/s의 속도로 제3 HI 층(ZrO₂)을 퇴적하고(예 5에 대해서만), 0.3 내지 0.5nm/s의 속도로 그리고 3.5 A - 140 V(제외 예 6: 2.0A - 120V)에 해당하는 산소 이온 보조로 ITO 층을 퇴적하고, 그리고 마지막으로 1nm/s의 속도로 제2 LI층(SiO₂ 또는 SiO₂/Al₂O₃)을 퇴적하는 것을 포함한다.

[0153] 챔버로 가스를 공급하는 것에 의한 압력 조절, 특히 LI 층들을 퇴적하는 동안 산소는 존재하지 않는다.

[0154] 비교예 C1 내지 C5

[0155] 비교예에서 사용되는 절차는 비슷했다. 비교예 1 및 2 (예 C1 및 C2)에 대한 물품들은 서브-층을 포함하지 않았다. 비교예 3 내지 5 (예 C3 내지 C5)에 대한 물품들의 서브-층은 산소 분위기 하에서 퇴적되었지만 다층 스택을 퇴적하기 전에 이온성 프리-크리닝 단계를 받지 않았다.

[0156] 3. 특성

[0157] a. 내마모성

[0158] 내마모성은 서브-층(제외 예 C1 및 C2) 및 다층 스택이 제공된 기판상에서 BAYER 값들을 결정함으로써 평가되었다.

[0159] BAYER 샌드 테스트

[0160] 그러한 BAYER 값을 결정하는 것은 ASTM Standard F 735.81에 따라 수행되었다. BAYER 테스트 값이 더 높으면 높을수록 내마모성은 그만큼 더 강해진다.

[0161] 이 테스트는 정의된 입자 크기를 갖는 마모성 분말(샌드)을 포함하는 탱크에서 2분 동안 100사이클/분의 진동수의 교변 운동으로 유리 샘플 및 유리 표본을 동시에 교반하는 것으로 구성된다. 유리 샘플의 H 확산 측정 "전/후"가 유리 표본, 여기서 BAYER 값이 1로 고정된 CR-39[®]-계 코팅되지 않은 유리의 그것과 비교되었다. BAYER 샌드 값은 R = H 유리 표본/H 유리 샘플에 해당한다.

[0162] ISTM Bayer 테스트(Bayer 알루미나)

[0163] 그러한 BAYER 값을 결정하는 것은 ASTM Standard F 735-81에 따라 수행하되, 다음 사항들을 수정하였다:

[0164] 샌드(sand) 대신에 Ceramic Grains (이전의 Norton Materials, New Bond Street, PO Box 15137 Worcester, Mass. 01615-00137)에 의해 제공되는 ZF 152412 알루미나(알루미늄 산화물 Al₂O₃) 약 500g을 사용하여 300사이클에 대해 마모를 수행하였다. Pacific Scientific에 의해 제조되는 Hazeguard 시스템 모델 XL-211에 의해 확산을 측정하였다.

- [0165] ASTM Bayer 값(Bayer 샌드)은 R이 3.4이상이고 4.5 미만일 때, 만족스러운 것으로 고려된다. ISTM Bayer 값은 R이 3이상이고 4.5 미만일 때, 만족스러운 것으로 고려된다. Bayer 샌드 값 또는 ISTM 값은 4.5 이상의 값에 대해 우수한 것으로 고려된다.
- [0166] b. 기판 상의 반사방지 스택에 대한 부착 특성($n \times 10$ 블로우 테스트)
- [0167] " $n \times 10$ 블로우" 테스트로 알려진 정성적 테스트는 기판상에 퇴적된 필름의 부착성, 특히 안과 렌즈의 기판에 대한 반사방지 코팅의 부착성을 평가하는 것을 가능하게 한다. 이는 50과 같은 다수의 응력을 사용하여 국제 특허 출원 WO 99/49097에 기술된 절차에 따라 렌즈의 볼록 면상에서 수행되었다.
- [0168] 응력(또는 사이클)은 왕복 운동의 이레이저(eraser)를 10회 움직이는 것으로 이루어진다. 운전자는 매 3응력마다 그리고 12응력까지, 그 다음 매 20, 30, 40 그리고 50응력마다 검사 렌즈의 상태를 시각적으로 점검했다. 평가는 결함이 나타나기 까지 렌즈가 견딜 수 있는 응력의 수에 의존한다. 따라서, $n \times 10$ 블로우 테스트에 대해 얻어진 값이 더 높으면 높을수록, 기판에 대한 반사방지 코팅의 부착성은 그만큼 더 강해진다.
- [0169] 4. 결과
- [0170] 예 1 내지 6와 비교예 1 내지 5에서 얻어진 광학 물품들의 조성은 다음 페이지의 표 1에 상세하게 주어진다. 또한 이 표는 부착성, 투과성 및 내마모성에 대한 측정 결과를 포함하고 있다.
- [0171] 비교예 1 및 2의 렌즈들은 서브-충을 갖고 있지 않다. 이들은 낮은 내마모성을 얻었다.
- [0172] 비교예 C3은 다층 스택을 퇴적하기 전에 이온 충격을 받지 않은 서브-충을 갖는 물품에 관한 것이다.
- [0173] 서브-충을 갖는 비교예 4 및 5의 물품들에 관하여, " $n \times 10$ 블로우" 테스트에서 얻어진 부착성 값은 제한적이었다.
- [0174] 예 C3 및 2, C4 및 4 또는 C5 및 5에 대해 얻어진 Bayer 값들을 비교해 보면, 내마모성의 관점으로부터 다층 스택을 퇴적하기 전에 서브-충의 표면에 대한 이온 충격의 긍정적인 효과를 관찰할 수 있다.
- [0175] 전형적으로 그러한 처리는 본 발명의 다층 스택과 서브-충 사이의 접착을 증가시킨다.
- [0176] O₂ 압력 조절 상태에서 퇴적된 실라카 서브-충을 갖고 서브-충의 표면이 이온 충격되는 예 2, 4, 5 및 6의 렌즈들은 우수한 ISTM Bayer 값 및 " $n \times 10$ 블로우" 테스트에 대해 얻어진 부착성 값을 얻었다.
- [0177] 예 1 및 6 또는 2 및 3에 대해 얻어진 결과들을 비교하면, 퇴적하는 동안 가스가 공급되는, 진공 캠버에서 수행된 서브-충의 퇴적은 반사방지 스택의 기계적인 특성들(부착성 및/또는 내마모성)을 향상시킨다는 것을 확인할 수 있다.
- [0178] 더욱이, 예 4와 5를 비교하면, 단일 TiO₂ 층 보다는 두개의 나란히 놓여진 TiO₂/ZrO₂ HI 층들이 내마모성을 향상시킨다는 것을 알게 된다.

[0179]

표 1

비교예 1		예 1	
기판 + 경성 코트		기판 + 경성 코트	
ZrO ₂	29 nm	SiO ₂ (a)	150 nm
SiO ₂	23 nm	ZrO ₂	29 nm
ZrO ₂	68 nm	SiO ₂	23 nm
ITO	7 nm	ZrO ₂	68 nm
SiO ₂	85 nm	ITO	7 nm
톱 코트		톱 코트	
Bayer 샌드	4.0	Bayer 샌드	6.9
Bayer ISTM	6.9	Bayer ISTM	13.1
n x 10 블로우	28	n x 10 블로우	> 50
tv (%)	98	tv (%)	98.3

비교예 2		비교예 3	
기판 + 경성 코트		기판 + 경성 코트	
ZrO ₂	29 nm	SiO ₂ (b)	150 nm
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	23 nm	ZrO ₂	29 nm
ZrO ₂	68 nm	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	23 nm
ITO	7 nm	ZrO ₂	68 nm
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	85 nm	ITO	7 nm
톱 코트		톱 코트	
Bayer 샌드	4.1	Bayer 샌드	5.9
Bayer ISTM	7.4	Bayer ISTM	8.8
n x 10 블로우	> 50	n x 10 블로우	> 50
tv (%)	97.1	tv (%)	97.3

예 2		예 3	
기판 + 경성 코트		기판 + 경성 코트	
SiO ₂ (a, b)	150 nm	SiO ₂ (a)	150 nm
ZrO ₂	29 nm	ZrO ₂	29 nm
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	23 nm	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	23 nm
ZrO ₂	68 nm	ZrO ₂	68 nm
ITO	7 nm	ITO	7 nm
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	85 nm	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	85 nm
톱 코트		톱 코트	
Bayer 샌드	6.5	Bayer 샌드	8.2
Bayer ISTM	11.4	Bayer ISTM	15.3
n x 10 블로우	> 50	n x 10 블로우	37
tv (%)	97.4	tv (%)	98.0

[0180]

서브-층은 회색으로 나타내었다.

[0181]

(a) 다음층을 퇴적하기 전에 이온 충격 처리.

[0182]

(b) 퇴적하는 동안 산소 공급.

[0184] 표 1(계속)

비교예 4	
기판 + 경성 코트	
SiO ₂ (b)	150 nm
ZrO ₂	24 nm
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	24 nm
TiO ₂	98 nm
ITO	13 nm
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	76 nm
톱 코트	
Bayer 샌드	4.3
Bayer ISTM	8.7
n x 10 블로우	23
τv (%)	98.5

예 4	
기판 + 경성 코트	
SiO ₂ (a, b)	150 nm
ZrO ₂	24 nm
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	24 nm
TiO ₂	98 nm
ITO	13 nm
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	76 nm
톱 코트	
Bayer 샌드	5.3
Bayer ISTM	10.6
n x 10 블로우	> 50
τv (%)	98.3

비교예 5	
기판 + 경성 코트	
SiO ₂ (b)	150 nm
ZrO ₂	24 nm
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	30 nm
TiO ₂	101 nm
ZrO ₂	12 nm
ITO	7 nm
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	78 nm
톱 코트	
Bayer 샌드	5.1
Bayer ISTM	8.6
n x 10 블로우	35
τv (%)	98.5

예 5	
기판 + 경성 코트	
SiO ₂ (a, b)	150 nm
ZrO ₂	24 nm
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	30 nm
TiO ₂	101 nm
ZrO ₂	12 nm
ITO	7 nm
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	78 nm
톱 코트	
Bayer 샌드	6.2
Bayer ISTM	12.6
n x 10 블로우	> 50
τv (%)	98.6

예 6	
기판 + 경성 코트	
SiO ₂ (a, b)	150 nm
ZrO ₂	29 nm
SiO ₂	23 nm
ZrO ₂	68 nm
ITO	7 nm
SiO ₂	85 nm
톱 코트	
Bayer 샌드	8.0
Bayer ISTM	15.0
n x 10 블로우	> 50
τv (%)	98.1
R _m (%)	0.76

[0185] 서브-층은 회색으로 나타내었다.

[0186] (a) 다음층을 퇴적하기 전에 이온 충격 처리.

[0187] (b) 퇴적하는 동안 산소 공급.