

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G02B 1/10 (2006.01)

G02B 5/08 (2006.01)

C23C 16/513 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02127333.2

[45] 授权公告日 2006 年 11 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1282880C

[22] 申请日 2002.8.2 [21] 申请号 02127333.2

[30] 优先权

[32] 2001.8.7 [33] JP [31] 239011/01

[71] 专利权人 柯尼卡株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 太田达男 中野智史 村松由海

审查员 张 瑜

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 范明娥 张平元

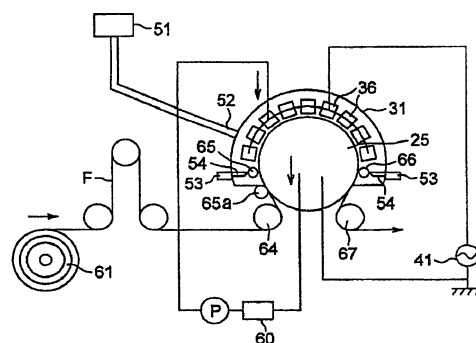
权利要求书 4 页 说明书 25 页 附图 9 页

[54] 发明名称

半透明反射镜膜的形成方法以及具有该镜膜的
光学元件

[57] 摘要

一种在具有光透过性的基材上形成半透明反射镜的方法，该法包括的步骤是：在大气压或接近大气压下往彼此对置的电极间通电，使产生等离子体状态的反应性气体；并使基材暴露在等离子体状态的反应性气体中，使在基材上形成半透明反射镜。



1. 一种在具有透光性的基材上形成半透明反射镜膜的方法,其中包括:
在大气压下或接近大气压下,在彼此对置的电极间进行放电,使反应性气体达到等离子体状态;和

使基材暴露在等离子状态的反应性气体中,以在上述基材上形成半透明反射镜膜;其中半透明反射镜是介电质反射镜,且介电质反射镜是多层的层压层,该层压层包括由含有二氧化硅作为主成分的层和含有氧化钛、氧化钽、氧化锆、氮化硅、氧化铟或氧化铝作为主成分的层。

2. 权利要求1中所述的方法,其中,具有透光性的基材是树脂基材或玻璃基材。

3. 权利要求1中所述的方法,其中,通过供给大于100kHz的高频电压和大于 $1\text{W}/\text{cm}^2$ 的电力以引发放电。

4. 权利要求3中所述的方法,其中,高频电压是一种连续的正弦波。

5. 权利要求1中所述的方法,其中,基材是长形树脂膜,该方法还包括步骤:

把上述长形树脂膜输送至电极之间;以及

把反应性气体导入电极之间,以使在长形树脂膜上形成半透明反射镜膜。

6. 权利要求1中所述的方法,其中,基材是树脂透镜并且该方法还包括步骤:使等离子体状态的反应性气体喷至上述透镜,以便在上述树脂透镜上形成半透明反射镜膜。

7. 权利要求1中所述的方法,其中还包括:使含有反应性气体和惰性气体的混合气导至电极之间的步骤,其中混合气含有惰性气体99.9~90体积%。

8. 权利要求7中所述的方法,其中,混合气含有0.01~5体积%的选自氧气、臭氧、过氧化氢、二氧化碳、一氧化碳、氢气和氮气的至少一种成分。

9. 权利要求1中所述的方法,其中,反应性气体含有有机金属化合物和有机化合物的至少一种成分。

10. 权利要求 9 中所述的方法, 其中, 有机金属化合物选自金属醇盐, 烷基化金属和金属络合物。

11. 权利要求 1 中所述的方法, 其中, 半透明反射镜膜的碳含量为 0.2 ~ 5 重量%。

12. 权利要求 11 中所述的方法, 其中, 碳含量为 0.3 ~ 3 重量%。

13. 一种具有半透明反射镜膜的光学元件, 该半透明反射镜膜由包括以下步骤的方法制成:

在大气压下或接近大气压下, 在彼此对置的电极间进行放电, 使反应性气体达到等离子体状态; 和

使基材暴露在等离子状态的反应性气体中, 以在上述基材上形成半透明反射镜膜;

其中半透明反射镜是介电质反射镜, 且介电质反射镜是多层的层压层, 该层压层包括由含有二氧化硅作为主成分的层和含有氧化钛、氧化钽、氧化锆、氮化硅、氧化铟或氧化铝作为主成分的层。

14. 权利要求 13 中所述的光学元件, 其中, 半透明反射镜膜是通过使含有二氧化硅作为主成分并具有折射率 1.35 ~ 1.51 的低折射率层; 和含有二氧化钛作为主成分并具有折射率 2.15 ~ 2.43 的高折射率层, 进行层压而形成; 其中, 以下列次序把具有的光学膜厚度为 0.047 ~ 0.05 的高折射率层、具有的光学膜厚度为 0.048 ~ 0.052 的低折射率层、具有的光学膜厚度为 0.313 ~ 0.339 的高折射率层、具有的光学膜厚度为 0.340 ~ 0.370 的低折射率层、具有的光学膜厚度为 0.276 ~ 0.299 的高折射率层、具有的光学膜厚度为 0.270 ~ 0.293 的低折射率层、具有的光学膜厚度为 0.320 ~ 0.347 的高折射率层、具有的光学膜厚度为 0.149 ~ 0.162 的低折射率层、具有的光学膜厚度为 0.205 ~ 0.222 的高折射率层、具有的光学膜厚度为 0.110 ~ 0.120 的低折射率层、具有的光学膜厚度为 0.299 ~ 0.324 的高折射率层、具有的光学膜厚度为 0.128 ~ 0.139 的低折射率层和具有的光学膜厚度为 0.072 ~ 0.079 的高折射率层, 在具有折射率为 1.46 ~ 1.58 的基材上进行层压, 并且

其中, 折射率是对具有波长为 510nm 光的折射率, 以及光学膜厚度是通过公式($n \times d/510$)获得的值, 式中 n 是折射率, d 是实际的膜厚(单位: nm, 几何学膜厚)。

15. 权利要求 13 中所述的光学元件, 其中, 半透明反射镜膜是通过使

含有二氧化硅作为主成分并具有折射率 1.35 ~ 1.51 的低折射率层；和含有二氧化钛作为主成分并具有折射率 2.15 ~ 2.43 的高折射率层，进行层压而形成；其中，以下列次序使具有的光学膜厚度为 0.263 ~ 0.288 的低折射率层、具有的光学膜厚度为 0.062 ~ 0.068 的高折射率层、具有的光学膜厚度为 0.240 ~ 0.260 的低折射率层、具有的光学膜厚度为 0.232 ~ 0.252 的高折射率层、具有的光学膜厚度为 0.205 ~ 0.222 的低折射率层、具有的光学膜厚度为 0.148 ~ 0.161 的高折射率层、具有的光学膜厚度为 0.229 ~ 0.248 的低折射率层、具有的光学膜厚度为 0.251 ~ 0.272 的高折射率层、具有的光学膜厚度为 0.306 ~ 0.331 的低折射率层、具有的光学膜厚度为 0.287 ~ 0.311 的高折射率层、具有的光学膜厚度为 0.284 ~ 0.308 的低折射率层、具有的光学膜厚度为 0.323 ~ 0.350 的高折射率层和具有的光学膜厚度为 0.318 ~ 0.345 的低折射率层和具有的光学膜厚度为 0.371 ~ 0.400 的高折射率层，在具有折射率为 1.46 ~ 1.58 的基材上进行层压，并且

其中，折射率是对具有波长为 510nm 光的折射率，以及光学膜厚度是通过公式($n \times d/510$)获得的值，式中 n 是折射率， d 是实际的膜厚(单位: nm, 几何学膜厚)。

16. 权利要求 13 中所述的光学元件，其中，半透明反射镜膜是通过使含有二氧化硅作为主成分并具有折射率 1.35 ~ 1.51 的低折射率层；和含有二氧化钛作为主成分并具有折射率 2.15 ~ 2.43 的高折射率层，进行层压而形成；其中，以下列次序使具有的光学膜厚度为 0.085 ~ 0.115 的高折射率层、具有的光学膜厚度为 0.065 ~ 0.100 的低折射率层、具有的光学膜厚度为 0.140 ~ 0.360 的高折射率层、具有的光学膜厚度为 0.120 ~ 0.320 的低折射率层、具有的光学膜厚度为 0.250 ~ 0.451 的高折射率层，在具有折射率为 1.46 ~ 1.58 的基材上进行层压，并且

其中，折射率是对具有波长为 510nm 光的折射率，以及光学膜厚度是通过公式($n \times d/510$)获得的值，式中 n 是折射率， d 是实际的膜厚(单位: nm, 几何学膜厚)。

17. 权利要求 13 中所述的光学元件，其中，半透明反射镜膜是通过使含有二氧化硅作为主成分并具有折射率 1.35 ~ 1.51 的低折射率层；和含有二氧化钛作为主成分并具有折射率 2.15 ~ 2.43 的高折射率层，进行层压而形成；其中，以下列次序把具有的光学膜厚度为 0.261 ~ 0.290 的低折射率

层、具有的光学膜厚度为 0.258~0.281 的高折射率层、具有的光学膜厚度为 0.410~0.448 的低折射率层、具有的光学膜厚度为 0.501~0.481 的高折射率层、具有的光学膜厚度为 0.601~0.625 的低折射率层、具有的光学膜厚度为 0.551~0.573 的高折射率层、具有的光学膜厚度为 0.201~0.225 的低折射率层、具有的光学膜厚度为 0.261~0.285 的高折射率层、具有的光学膜厚度为 0.251~0.279 的低折射率层、具有的光学膜厚度为 0.281~0.305 的高折射率层, 在具有折射率为 1.46~1.58 的基材上进行层压, 并且

其中, 折射率是对具有波长为 510nm 光的折射率, 以及光学膜厚度是通过公式($n \times d/510$)获得的值, 式中 n 是折射率, d 是实际的膜厚(单位: nm, 几何学膜厚)。

18. 权利要求 13 中所述的光学元件, 其中, 半透明反射镜膜是通过使含有二氧化硅作为主成分并具有折射率 1.35~1.51 的低折射率层; 和含有二氧化钛作为主成分并具有折射率 1.91~2.15 的高折射率层, 进行层压而形成; 其中, 以下列次序使具有的光学膜厚度为 0.391~0.421 的低折射率层、具有的光学膜厚度为 0.261~0.231 的高折射率层、具有的光学膜厚度为 0.281~0.311 的低折射率层、在具有折射率为 1.46~1.58 的基材上进行层压, 并且

其中, 折射率是对具有波长为 510nm 光的折射率, 以及光学膜厚度是通过公式($n \times d/510$)获得的值, 式中 n 是折射率, d 是实际的膜厚(单位: nm, 几何学膜厚)。

19. 一种权利要求 13 的光学元件, 其中包括:

具有光透过性的基材; 和

在该基材上形成的半透明反射镜膜, 该半透明反射镜膜的碳含量为 0.2~5 重量%。

20. 权利要求 19 中所述的光学元件, 其中, 碳含量为 0.3~3 重量%。

21. 权利要求 19 中所述的光学元件, 其中, 具有光透明性的基材是树脂基材或玻璃基材。

22. 权利要求 19 中所述的光学元件, 其中, 在多层层压层中具有最大折射率的层的折射率为 2.2 或更大。

23. 权利要求 19 中所述的光学元件, 其中, 基材是树脂薄膜。

24. 权利要求 19 中所述的光学元件, 其中, 基材是树脂透镜。

半透明反射镜膜的形成方法以及具有 该镜膜的光学元件

技术领域

本发明涉及在基材上形成半透明反射镜膜的半透明反射镜膜的形成方法以及具有半透明反射镜膜的光学元件。

背景技术

以前，作为在具有透光性的基材上具有半透明反射镜膜的元件，已知有光学基板及光学膜、光学透镜等。例如，作为光学基板及光学膜，可在半透过型液晶显示装置、空间光调制器等、电子光学装置等中应用，作为光学透镜，主要用在激光用光学元件上。

作为在具有透光性的基材上设置半透明反射镜膜的方法，已知有把构成半透明反射镜膜的材料溶解在适当的溶剂中，通过浸渍或涂布等涂布方法，以及真空蒸镀法。

然而，采用涂布方法，膜厚的均匀性及光学性能不十分理想，无法得到耐久性也满足的水平。另外，采用真空蒸镀法，向大面积的光学基板及光学膜等的蒸镀釜的一次投入量很少，不仅生产性低，而且，在基材为树脂的场合，加热真空蒸镀法不适用，存在与半透明反射镜膜的粘合性差的问题，因此，有时半透明反射镜膜易产生龟裂。

发明内容

本发明鉴于上述现有技术中存在的问题，提供一种生产性高、光学性能好、与透光性基材的粘合性高、并且，难以产生龟裂的半透明反射镜膜的形成方法以及具有该半透明反射镜膜的光学元件。

通过下列本发明的构成可达到上述目的。即，本发明的半透明反射镜膜形成方法是在具有透光性的基材上形成半透明反射镜膜的半透明反射镜膜形成方法，其特征是，在大气压或大气压力左右的压力下，通过在对置

的电极间进行放电，使反应性气体达到等离子体状态，再使上述基材暴露在上述等离子状态的反应性气体中，以在上述基材上形成上述半透明反射镜膜。

上述半透明反射镜膜是介电质反射镜膜，光吸收少，背面光源的光无损失，适于在半透过型液晶显示装置中使用。

另外，所述介电质反射镜膜，是由氧化硅作为主成分的层和以氧化钛作为主成分的层，通过数层层压而形成，通过设计各层的折射率和层的厚度，可以形成具有所希望的透过率、反射率的介电质反射镜膜。

另外，所述介电质反射镜，是以氧化硅作为主成分的层和以氧化钛、氧化钽、氧化锆、氮化硅、氧化铟或氧化铝作为主成分的层，至少通过层压，设计各层的折射率及层的厚度，可以形成具有所希望的透过率、反射率的介电质反射镜。

另外，所述介电质反射镜，是以氧化硅作为主成分的层和以氧化钛、氧化钽、氧化锆、氮化硅或氧化铟作为主成分的层以及以氧化铝作为主成分的层至少通过层压，设计各层的折射率及层的厚度，可以形成具有所希望的透过率、反射率的介电质反射镜膜。

另外，上述具有透光性基材，通过采用树脂基材或玻璃基材，可以形成生产性高、光学性能好、与薄膜的粘合性高的半透明反射镜膜。

另外，所述放电是在超过100kHz的高频电压下，并且，在所供给 $1\text{W}/\text{cm}^2$ 以上的电力下产生的，可以形成致密、膜厚均匀性好、与基材的粘合性高的半透明反射镜膜。

另外，所述高频电压，通过连续的正弦波可以形成生产性高、致密、膜厚均匀性好、光学性能优良的，与基材粘合性高的半透明反射镜膜。

另外，上述树脂基材是长膜，把该长膜送至上述电极之间，并且，使所述反应性气体导入上述电极之间，在上述长膜上形成半透明反射镜膜，从而可以形成生产性高、致密、膜厚均匀性好的，光学性能优良的，与薄膜的粘合性高的半透明反射镜膜。

另外，上述树脂基材是透镜，通过把上述等离子体状态下的反应性气体喷涂到上述透镜上，在上述透镜上形成半透明反射镜膜，由此可以形成生产性高、致密、膜厚均匀性高、光学性能优良、与薄膜的粘合性高的半透明反射镜膜。

另外，把含有上述反应性气体和惰性气体的混合气体导入上述电极之间，通过在上述混合气体中含有惰性气体 99.9~90 体积%，可以形成生产性高、致密、膜厚均匀性高、光学性能优良、基材和薄膜的粘合性高的半透明反射镜膜。

另外，上述混合气体，通过使其含有 0.01~5 体积%选自氧、臭氧、过氧化氢、二氧化碳、一氧化碳、氢气、氮气中的一种成分，可以促进反应，并且，可以形成致密、良好的半透明反射镜膜。

另外，上述反应性气体，通过使其含有选自有机金属化合物及有机物中的成分，可以形成基本上均匀的薄膜。

另外，有机金属化合物通过选自金属醇盐、烷基化金属、金属络合物中的化合物，可使腐蚀性、有害气体不产生、对工序污染少。

另外，上述半透明反射镜膜的碳含量达到 0.2~5 质量%，可使上述等离子体状态下处理的膜具有柔软性，与下层的粘合性优良，防止膜产生龟裂。

另外，上述半透明反射镜膜的碳含量达到 0.3~3 量%时，可使上述等离子体状态下处理过的膜具有柔软性，与下层的粘合性优良，防止膜的裂纹产生。

通过在上述等离子体状态下进行处理，采用半透明反射镜膜形成方法形成半透明反射镜膜，可以得到光学性能好、基材与薄膜的粘合性高的光学元件。

另外，如表 1 或表 2 所示，上述半透明反射镜膜是在玻璃基材上，使以氧化硅作为主成分的低折射率层和以氧化钛作为主成分的高折射率层进行层压而形成，由此可以得到具有所希望的透过率、反射率的光学性能，基材和薄膜粘合性高的光学元件。还有，基材也可以采用树脂基材。

表 1

层号		折射率	光学膜厚
1	高折射率层	2.15 ~ 2.43	0.072 ~ 0.079
2	低折射率层	1.35 ~ 1.51	0.128 ~ 0.139
3	高折射率层	2.15 ~ 2.43	0.299 ~ 0.324
4	低折射率层	1.35 ~ 1.51	0.110 ~ 0.120
5	高折射率层	2.15 ~ 2.43	0.205 ~ 0.222
6	低折射率层	1.35 ~ 1.51	0.149 ~ 0.162
7	高折射率层	2.15 ~ 2.43	0.320 ~ 0.347
8	低折射率层	1.35 ~ 1.51	0.270 ~ 0.293
9	高折射率层	2.15 ~ 2.43	0.276 ~ 0.299
10	低折射率层	1.35 ~ 1.51	0.340 ~ 0.370
11	高折射率层	2.15 ~ 2.43	0.313 ~ 0.339
12	低折射率层	1.35 ~ 1.51	0.048 ~ 0.052
13	高折射率层	2.15 ~ 2.43	0.047 ~ 0.05
基材	玻璃	1.46 ~ 1.58	

表 2

层号		折射率	光学膜厚
1	高折射率层	2.15 ~ 2.43	0.371 ~ 0.400
2	低折射率层	1.35 ~ 1.51	0.318 ~ 0.345
3	高折射率层	2.15 ~ 2.43	0.323 ~ 0.350
4	低折射率层	1.35 ~ 1.51	0.284 ~ 0.308
5	高折射率层	2.15 ~ 2.43	0.287 ~ 0.311
6	低折射率层	1.35 ~ 1.51	0.306 ~ 0.331
7	高折射率层	2.15 ~ 2.43	0.251 ~ 0.272
8	低折射率层	1.35 ~ 1.51	0.229 ~ 0.248
9	高折射率层	2.15 ~ 2.43	0.148 ~ 0.161
10	低折射率层	1.35 ~ 1.51	0.205 ~ 0.222
11	高折射率层	2.15 ~ 2.43	0.232 ~ 0.252
12	低折射率层	1.35 ~ 1.51	0.240 ~ 0.260
13	高折射率层	2.15 ~ 2.43	0.062 ~ 0.068
14	低折射率层	1.35 ~ 1.51	0.263 ~ 0.288
基材	玻璃	1.46 ~ 1.58	

如表3、表4所示，上述半透明反射镜膜是将以氧化硅作为主成分的低折射率层和以氧化钛作为主成分的高折射率层进行层压而形成，由此可以形成具有所希望的透过率、反射率，基材和薄膜的粘合性高的光学元件。

表3

层号		折射率	光学膜厚
1	高折射率层	2.15 ~ 2.43	0.250 ~ 0.451
2	低折射率层	1.35 ~ 1.51	0.120 ~ 0.320
3	高折射率层	2.15 ~ 2.43	0.140 ~ 0.360
4	低折射率层	1.35 ~ 1.51	0.065 ~ 0.100
5	高折射率层	2.15 ~ 2.43	0.085 ~ 0.115
基材	玻璃	1.46 ~ 1.58	

表4

层号		折射率	光学膜厚
1	高折射率层	2.15 ~ 2.43	0.281 ~ 0.305
2	低折射率层	1.35 ~ 1.51	0.251 ~ 0.279
3	高折射率层	2.15 ~ 2.43	0.261 ~ 0.285
4	低折射率层	1.35 ~ 1.51	0.201 ~ 0.225
5	高折射率层	2.15 ~ 2.43	0.551 ~ 0.573
6	低折射率层	1.35 ~ 1.51	0.601 ~ 0.625
7	高折射率层	2.15 ~ 2.43	0.501 ~ 0.481
8	低折射率层	1.35 ~ 1.51	0.410 ~ 0.448
9	高折射率层	2.15 ~ 2.43	0.258 ~ 0.281
10	低折射率层	1.35 ~ 1.51	0.261 ~ 0.290
基材	玻璃		

如表5所示，上述半透明反射镜膜是将以氧化硅作为主成分的低折射率层和以氧化铝作为主成分的中折射率层和以氧化钽作为主成分的高折射率层进行层压而形成，由此可以制成具有所希望的透过率、反射率的光学性能，基材和薄膜的粘合性高的光学元件。还有，基材也可以用树脂基材。

表 5

层号		折射率	光学膜厚
1	中折射率层	1.61 ~ 1.82	0.176 ~ 0.193
2	高折射率层	1.91 ~ 2.15	0.367 ~ 0.392
3	低折射率层	1.35 ~ 1.51	0.215 ~ 0.243
4	高折射率层	1.91 ~ 2.15	0.195 ~ 0.231
基材	丙烯酸树脂	1.50 ~ 1.505	

如表 6 所示, 上述半透明反射镜膜是将以氧化硅作为主成分的低折射率层和以氧化钛作为主成分的高折射率层进行层压, 由此可以制成具有所希望的透过率、反射率的光学性能, 基材和薄膜的粘合性高的光学元件。还有, 基材也可以用树脂基材。

表 6

层号		折射率	光学膜厚
1	低折射率层	1.35 ~ 1.51	0.281 ~ 0.311
2	高折射率层	1.91 ~ 2.15	0.261 ~ 0.231
3	低折射率层	1.35 ~ 1.51	0.39 ~ 0.421
基材	玻璃		

在上述表 1 ~ 表 6 中, 在玻璃基材上首先分别形成层 13、层 14、层 5、层 10、层 4、层 3 作为最下层, 而层 1 作为最上层。对上述各折射率是波长 510nm 光的折射率, 当该折射率用 n 表示时, 上述光学膜厚为 $n \times d/510$ 的值, d 为各层的实际膜厚(单位 nm, 几何学薄厚)。另外, 涉及表 1 ~ 表 6 所示的层压结构, 对反射率及透过率几乎不影响的范围内, 也可以在各层间设置其他薄层, 这种结构也包括在本发明内。

另外, 在具有透光性的基材上设置半透明反射镜膜的光学元件中, 使上述半透明反射镜膜的碳含量在 0.2 ~ 5 质量%, 由此, 可以制成膜具有柔软性, 基材和下层粘合性优良的, 裂纹少的膜的光学元件。

又, 在具有透光性的基材上设置半透明反射镜膜的光学元件中, 使上述半透明反射镜膜的碳含量在 0.3 ~ 3 质量%, 由此可制成膜有柔软性, 基材

和下层的粘合性优良的纹裂少的膜的光学元件。

在具有透光性的基材上设置半透明反射镜膜的光学元件中，使上述半透明反射镜膜是介电质反射镜，由此可以制成光吸收少，背面光源的光没有损失，例如，适于半透过型液晶显示装置的光学元件。

在具有透光性的基材上设置半透明反射镜膜的光学元件中，上述半透明反射镜膜是上述介电质反射镜，以氧化硅作为主成分的层和以氧化钛作为主成分的层多层进行层压而构成，由此可以制成具有所希望的反射率和透过率的光学元件。

上述半透明反射镜膜是上述介电质反射镜，以氧化硅作为主成分的层，和以氧化钛、氧化钽、氧化锆、氮化硅、氧化铟或氧化铝作为主成分的层至少进行层压，由此可以制成具有所希望的反射率和透过率的光学元件。

上述半透明反射镜膜，是上述介电质反射镜，以氧化硅作为主成分的层，和以氧化钛、氧化钽、氧化锆、氮化硅或氧化铟作为主成分的层，和以氧化铝作为主成分的层，至少通过层压而形成，具有所希望的反射率和透过率的光学元件。

在具有透光性的基材上设置半透明反射镜膜的光学元件中，具有上述透光性的基材是树脂基材或玻璃基材，由此可以制成生产性高、致密而膜厚均匀性高、光学性能好的，与薄膜的粘合性高的光学元件。

本发明的光学元件，通过使上述各层内具有最大折射率层的折射率在2.2以上，可以制成在基材上形成均匀膜厚，光学性能好的半透明反射镜膜的光学元件。

本发明的光学元件，其上述树脂基材为树脂膜，在上述等离子状态下处理时，易于置放在电极之间，可以制成具有生产性高、致密而膜厚均匀性高、光学性能好、与薄膜的粘合性高的半透明反射镜膜的光学元件。

本发明的光学元件，其中上述树脂基材为透镜，在上述等离子体状态下处理时，将所产生的等离子体喷涂在树脂基材上，由此，可以制出具有生产性高、致密而膜厚均匀性高、光学性能好、与薄膜粘合性高的半透明反射镜膜的光学元件。

附图说明

图1表示本发明实施方案中表7设计的半透明反射镜膜的透过率及反

射率图;

图 2 表示本发明实施方案中表 8 设计的半透明反射镜膜的透过率及反射率图;

图 3 为本发明半透明反射镜膜形成方法中所用的等离子体放电处理装置中设置的等离子体放电处理容器之一例的示意图;

图 4 为本发明半透明反射镜膜形成方法中所用的等离子体放电处理装置中设置的等离子体放电处理容器又一例的示意图;

图 5(a)、(b)分别为本发明涉及的等离子体放电处理所用的圆筒型的滚筒电极之一例的示意图;

图 6(a)、(b)分别为本发明涉及的等离子体放电处理所用的固定型的圆筒型电极之一例的示意图;

图 7(a)、(b)分别为本发明涉及的等离子体放电处理所用的固定型的方柱型电极之一例的示意图;

图 8 为本发明的半透明反射镜膜形成方法中所用的等离子体放电处理装置之一例的示意图;

图 9 为本发明的半透明反射镜膜形成方法中所用的等离子体放电处理装置又一例的示意图;

图 10 表示本发明实施方案中表 9 设计的半透明反射镜膜的透过率及反射率图;

图 11 表示本发明实施方案中表 10 设计的半透明反射镜膜的透过率及反射率图;

图 12 表示本发明实施方案中表 11 设计的半透明反射镜膜的透过率及反射率图;

图 13 表示本发明实施方案中表 12 设计的半透明反射镜膜的透过率及反射率图。

具体实施方式

下面对本发明的实施方案进行说明。

半透明反射镜膜可大致分成二类,一类是 Au、Ag、Cu、Pt、Ni、Pd、Se、Te、Rh、Ir、Ge、Os、Ru、Cr、W 等金属薄膜,或在该金属薄膜上层压金属薄膜或介电质膜(包括层压 2 层以上的场合)的合金半透

过反射镜膜。另一类是介电质膜或层压折射率不同的电介质膜(包括层压2层以上的场合)的介电质反射镜膜。

合金半透过反射镜膜的光吸收大,例如,对于400~600nm的波长光透过40%、反射50%、吸收10%,在用于半透过型液晶显示装置时,背光源的光损失大,其余方向没有。另一方面,因为介电质反射镜膜的这种光损失没有,所以,可用于各种用途。

另外,作为半透明反射镜膜的性能,通过适当选择构成材料及其膜厚,可自由设计反射率和透过率。特别是介电质反射镜膜,把折射率不同的层进行层压,高折射率层和低折射率层依次层压数层~数十层左右,通过设计各层的折射率及层的厚度,可以使其具有所要求的性能。

作为介电质反射镜膜的高折射率层,优选使用以氧化钛及氧化钽为主要成分,折射率 n 为 $1.85 \leq n \leq 2.60$ 的,作为副成分也可以是具有氮、碳、锡、镍、铌的化合物。另外,作为低折射率层,优选使用以氧化硅以及氧化镁作为主要成分,折射率 n 为 $1.30 \leq n \leq 1.57$,作为副成分,也可以含有氮、碳、氟、硼、锡的物质。

在这些成分中,优选使用以氧化硅层(SiO_2)作为主要成分的低折射率和以氧化钛(TiO_2)作为主要成分的高折射率层进行多层层压物。例如,可以采用 TiO_2 (折射率 $n=2.35$)和 SiO_2 (折射率 $n=1.46$)交替层压的叠层反射镜。

例如,在半透过型液晶显示装置中,适用于后照光和液晶之间具有的介电质半透明反射镜膜的光学元件时,介电质半透明反射镜膜的设计可举出下列一例的方法,但又不限于此。

1. 透过率:反射率=40:60时的设计例示于表7。在玻璃基材上,以层13~1的顺序层压低折射率层和高折射率层共计13层。

表 7

层号	材料	折射率	消光系数	光学膜厚
1	TiO ₂	2.34867	0.00037	0.07648704
2	SiO ₂	1.46180	0.00000	0.13459754
3	TiO ₂	2.34867	0.00037	0.31283745
4	SiO ₂	1.46180	0.00000	0.11558490
5	TiO ₂	2.34867	0.00037	0.21469850
6	SiO ₂	1.46180	0.00000	0.15640022
7	TiO ₂	2.34867	0.00037	0.33493599
8	SiO ₂	1.46180	0.00000	0.28253394
9	TiO ₂	2.34867	0.00037	0.28877475
10	SiO ₂	1.46180	0.00000	0.35592376
11	TiO ₂	2.34867	0.00037	0.32675487
12	SiO ₂	1.46180	0.00000	0.05033993
13	TiO ₂	2.34867	0.00037	0.04911753
基材	玻璃	1.52092	0.00000	

通过上述表 7 的设计，在玻璃基材上形成的介电质半透明反射镜膜的透过率及反射率的实测值示于图 1。

2. 透过率：反射率=20:80 时的设计例示于表 8。在玻璃基材上，以层 14~1 的顺序依次层压低折射率层和高折射率层合计 14 层。

表 8

层号	材料	折射率	消光系数	光学膜厚
1	TiO ₂	2.34867	0.00037	0.38748435
2	SiO ₂	1.46180	0.00000	0.33217658
3	TiO ₂	2.34867	0.00037	0.33713691
4	SiO ₂	1.46180	0.00000	0.29640595
5	TiO ₂	2.34867	0.00037	0.29905633
6	SiO ₂	1.46180	0.00000	0.31910406
7	TiO ₂	2.34867	0.00037	0.26218421
8	SiO ₂	1.46180	0.00000	0.23897652
9	TiO ₂	2.34867	0.00037	0.15501907
10	SiO ₂	1.46180	0.00000	0.21418007
11	TiO ₂	2.34867	0.00037	0.24266694
12	SiO ₂	1.46180	0.00000	0.25078465
13	TiO ₂	2.34867	0.00037	0.06588711
14	SiO ₂	1.46180	0.00000	0.27369652
基材	玻璃	1.52092	0.00000	

采用上述表 8 的设计,在玻璃基材上形成的介电质半透明反射镜膜的透过率及反射率的实测值示于图 2。

3. 透过率:反射率=70:30 时的设计例示于表 9。在玻璃基材上,以层 5~1 的顺序依次层低折射率层和高折射率层合计 5 层。

表 9

层号		折射率	消光系数	光学膜厚
1	TiO ₂	2.34867	0.00037	0.35294937
2	SiO ₂	1.46180	0.00000	0.22012418
3	TiO ₂	2.34867	0.00037	0.26249928
4	SiO ₂	1.46180	0.00000	0.08861230
5	TiO ₂	2.34867	0.00037	0.10091448
基材	玻璃	1.52092	0.00000	

采用上述表 9 的设计,在玻璃基材上形成的介电质半透明反射镜膜的透过率及反射率的实测值示于图 10。

4. 透过率和反射率在波长 450~700nm 区域不保持在一定值而有大的变动时,其设计值示于表 10。在玻璃基材上,以层 10~1 的顺序依次层压低折射率层和高折射率层合计 10 层。

表 10

层号		折射率	消光系数	光学膜厚
1	TiO ₂	2.34867	0.00037	0.29639717
2	SiO ₂	1.46180	0.00000	0.26298158
3	TiO ₂	2.34867	0.00037	0.27443390
4	SiO ₂	1.46180	0.00000	0.21066935
5	TiO ₂	2.34867	0.00037	0.56265880
6	SiO ₂	1.46180	0.00000	0.61285532
7	TiO ₂	2.34867	0.00037	0.49823492
8	SiO ₂	1.46180	0.00000	0.43447003
9	TiO ₂	2.34867	0.00037	0.26841990
10	SiO ₂	1.46180	0.00000	0.27132065
基材	玻璃	1.52092	0.00000	

采用上述表 10 的设计,在玻璃基材上形成的介电质半透明反射镜膜的透过率和反射率的实测值示于图 11。

5. 透过率:反射率=80:20 时的设计例示于表 11。在丙烯酸树脂基材上,以层 4~1 的顺序依次层压低折射率层和高折射率层合计 4 层。

表 11

层号		折射率	消光系数	光学膜厚
1	Al ₂ O ₃	1.67716	0.00000	0.18333673
2	TaOx	2.05610	0.00000	0.37815194
3	SiO ₂	1.45920	0.00000	0.23405331
4	TaOx	2.05610	0.00000	0.22811036
基材	丙烯酸树脂	1.50408	0.00000	

采用上述表 11 的设计,在玻璃基材上形成的介电质半透明反射镜膜的透过率及反射率的实测值示于图 12。

6. 透过率:反射率=80:20 时的设计例示于表 12。在玻璃基材上,以层 3~1 的顺序依次层压低折射率层和高折射率层合计 3 层。

表 12

层号		折射率	消光系数	光学膜厚
1	SiO ₂	1.46180	0.00000	0.29361307
2	TiO ₂	2.34867	0.00037	0.24928239
3	SiO ₂	1.46180	0.00000	0.40594209
基材	玻璃	1.52092	0.00000	

采用表 12 的设计,在玻璃基材上形成的介电质半透明反射镜膜的透过率及反射率的实测值示于图 13。

但是,在表 7~表 12 中,各折射率是对波长 510nm 光的折射率,当折射率为 n 时,则光学膜厚为 $n \times d/510$ 的值, d 为各层的实际膜厚(单位 nm,几何学膜厚)。另外,作为基材使用玻璃基材表示各层压的结构,然而,实际使用时,由于在最外层表面设置了折射率约为 1.5~1.6 的滤色器层、粘合材料层或保护层,所以,反射率和透射率的测定,最外层是在与折射率约为 1.52 的介质中接触状态下,在光线入射角为 0 度时,通过波长 375nm~725nm 的光进行测定。另外,实际的膜厚(几何学的膜厚),在有效面积内,例如,

用电子显微镜观察膜的断面，以5点平均加以求出。

另外，在上述氧化硅(SiO_2)和氧化钛(TiO_2)中，根据需要在成膜时添加氮，当形成氮化物时可以提高气体障碍性，是优选的。在这种情况下，形成以 SiO_xN_y 、 TiO_xN_y 组成表示的氮氧化物。当氮的比例提高时，气体障碍性增强，然而，由于透过率降低， x 及 y 满足下式的值是优选的。

$$0.4 \leq x/(x+y) \leq 0.8$$

下面对可以用于本实施方案的基材进行说明。

作为本实施方案所用的具有透光性的基材，可以采用板状的，膜状的，透镜状等立体形状的基材等，可在其表面形成半透明反射镜膜的材料未作特别限定。如基材可放置在电极之间时，则放置在电极之间，如果基材不能放置在电极之间时，则把产生的等离子体喷涂在该树脂基材上，形成薄膜。

对构成基材的材料也未作特别限定，然而，在大气压或大气压左右的压力下，在低温放电时，即使是树脂基材也不能发生基材劣化。

作为具有透光性的基材材料，可以采用玻璃、石英、树脂等是优选的，树脂材料是特别优选的。作为树脂材料，可以采用纤维素三乙酸酯等纤维素酯、聚酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯，还可以使用在其上涂布有明胶、聚乙烯醇(PVA)、丙烯酸树脂、聚酯树脂、纤维素系树脂等的材料。

另外，作为它的支承体，还可以在其上涂布设置底层和其他功能层，或者，也可把涂布设置的背涂层、抗静电层的材料作为基材。即，把形成本发明半透明反射镜膜的基础称作基材。

作为上述支承体(也可以用作基材)，具体的，可以举出聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘乙二醇酯等聚酯、聚乙烯、聚丙烯、赛璐玢、纤维素二乙酸酯、纤维素乙酸酯丁酸酯、纤维素乙酸酯丙酸酯、纤维素乙酸酯丁酸酯、纤维素三乙酸酯、纤维素硝酸酯等纤维素酯类或它们的衍生物、聚偏二氯乙烯、聚乙烯醇、亚乙基乙烯醇、间同聚苯乙烯、聚碳酸酯、降冰片烯树脂、聚甲基戊烯、聚醚酮、聚酰亚胺、聚醚砜、聚砜类、聚醚酮酰亚胺、聚酰胺、氟树脂、尼龙、聚甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸或聚芳酯类等。

本实施方案的半透明反射镜膜是介电质反射镜膜时，或者2层或以上进行层压的合金半透过反射镜膜时，把具有透光性的树脂基材，在大气压下或大气压左右的压力下对置的电极之间，暴露在放电的等离子体状态的反应性气体中而形成的方法(下面也称作大气压等离子体法)，使各层进行成膜是优

选的。

其次，对适于本实施方案使用的半透明反射镜膜形成的等离子体放电处理装置，参照图3～图13而进行说明。

图3～图8的等离子体放电处理装置，使在作为接地电极的滚筒电极和相对置的作为外加电极的固定电极之间放电，往该电极间导入反应性气体使达到等离子体状态，在滚筒电极上卷绕的长膜基材，通过暴露在等离子体状态下的反应性气体中，形成半透明反射镜膜。

另外，图9是等离子体放电处理装置的又一例，没有放在电极间的基材上形成半透明反射镜膜时，则预先把达到等离子体状态的反应性气体喷射到基材上形成薄膜。

图3是在具有透光性的长膜状树脂基材上的半透明反射镜膜形成方法中所用的等离子体放电处理装置的等离子体放电处理容器的概略图。

如图3所示，把长膜状基材F在传送方向(图中为顺时针旋转方向)旋转的滚筒电极25上卷绕而传送。固定的电极26以数个圆筒型构成，对着滚筒电极25设置。在滚筒电极25上卷绕的基材F，用夹持辊65、66压紧，用导辊64及辊65a进行导向，传送到通过等离子体放电处理容器31确保的放电处理空间，在等离子体状态下进行处理。然后，通过导辊67传送到下一个工序。

另外，隔板54分别配置在接近夹持辊65、66上，与基材F一起的空气被抑制，不能进入等离子体放电处理容器31内。与该基材F一起的空气，对等离子体放电处理容器31内的气体总体积来说抑制到1体积%以下是优选的，而抑制到0.1体积%以下是更优选的，通过夹持辊65及66，可以达到这些。

还有，用于等离子体状态下处理的混合气(惰性气体和作为反应性气体的含有机氟化合物、钛化合物或硅化合物的有机气体)，从给气口52导入等离子体放电处理容器31中，处理后的气体从排气口53排出。

图4与图3同样，是设置在本实施方案的半透明反射镜膜形成方法中所用的等离子体放电处理装置内的等离子体放电处理容器的另一例的概略图。对图3中，对着滚筒电极25的固定的电极26为圆筒型电极，而在图4中采用方柱型电极36。如图4所示，方柱型电极36与圆筒形电极26相比，放电范围广而有效，所以，用于本发明的半透明反射镜膜是优选的。

另外，在本发明的半透明反射镜膜形成方法中，为了形成致密、膜厚均匀性高的高性能半透明反射镜膜，在滚筒电极 25 和电极 26 之间施加大功率电场是优选的。作为大功率电场，系在对置的电极间，采用高于 100kHz 的高频电压，并且供给 $1\text{W}/\text{cm}^2$ 以上的电力是优选的。

在电极间施加的高频电压的频率上限值，优选的是 150MHz 以下。另外，作为高频电压的频率数下限值，优选的是 200kHz 以上，更优选的是 800kHz 以上。

另外，供给电极间的电力下限值，优选的是 $1.2\text{W}/\text{cm}^2$ 以上，作为上限值，优选的是 $50\text{W}/\text{cm}^2$ 以下，更优选的是 $20\text{W}/\text{cm}^2$ 以下。还有，电极中电压的施加面积($/\text{cm}^2$)系指引起放电范围的面积。

另外，在电极间施加的高频电压，既可以是断续的脉冲波，也可以是连续的正弦波构成，然而，为了得到高的本发明效果，连续的正弦波是优选的。

作为这样的电极，在金属母材上被覆介电质的电极是优选的。至少在对置的施加电极和接地电极的一个面上被覆介电质，更优选的是在对置的施加电极和接地电极的两侧面上被覆介电质。作为介电质，比电介率为 6 ~ 45 的无机物是优选的，作为这样的介电质，可以举出氧化铝、氮化硅等陶瓷、或者硅酸盐系玻璃、硼酸盐系玻璃等玻璃涂层材料等。

另外，把基材放置在电极间或传送至电极间，以暴露在等离子体的场合，不仅要使可传送连接在一方的电极中的基材的滚筒电极方法，而且，电极表面要进行研磨加工，使电极表面的光洁度 R_{max} (JIS B 0601)达到 $10\mu\text{m}$ 以下，由此，可以把介电质的厚度及电极间的间隙保持一定，使放电状态稳定，而且，不产生因热收缩差及残留应力所引起的偏离以及龟裂，并且，通过被覆无气孔的高精度的无机介电质，可以大大提高耐久性。

另外，在高温下对金属母材被覆介电质制作电极时，至少要把与基材相连接的一侧的介电质进行研磨加工，另外，必须使电极的金属母材与介电质的热膨胀的差减小，因此，在制作方法中，在母材表面上，作为可以吸收应力的层，要控制气泡的混入量，涂布无机质的材料，特别是用搪瓷等作为材质，用已知的熔融法制得的玻璃是好的，而且，使连接在导电性金属母材上的最下层的气泡混入量达到 20 ~ 30 体积%，次层以后达到 5 体积%以下，可以得到致密、不产生龟裂的良好电极。

另外，作为在电极母材上被覆电介体的另一方法是，进行陶瓷的喷镀达

到空隙率 10 体积 % 以下的致密, 再通过溶胶凝胶反应对固化的无机质材料进行封孔处理, 这里为了促进溶胶凝胶反应, 可用热固化或 UV 固化, 再稀释封孔液, 依次反复进行数次涂布和固化, 使无机质化更加提高, 可以得到无劣化的致密电极。

下面, 通过图 5、图 6、图 7 对电极加以说明。图 5(a)、(b)分别为上述圆筒型滚筒电极的简图, 图 6(a)、(b)分别为以圆筒型固定的电极简图, 图 7(a)、(b)分别为以方柱型固定的电极简图。

如图 5(a)所示, 作为接地电极的滚筒电极 25c, 对金属等导电性母材 25a 喷镀陶瓷后, 被覆用无机材料封孔处理的陶瓷被覆处理电介体 25b, 而组合构成的。陶瓷被覆处理电介体以壁厚 1mm 进行被覆, 制作的滚筒直径, 使被覆后达到 200 ϕ , 进行接地。另外, 如图 5(b)所示, 被覆用衬砌法往金属等导电性母材 25A 设置无机材料的衬砌处理电介体 25B 而组合, 也可以由滚筒电极 25c 构成。

作为上述衬砌材料, 优选的使用硅酸盐系玻璃、硼酸盐系玻璃、磷酸盐系玻璃、锆酸盐系玻璃、亚碲酸盐玻璃、铝酸盐玻璃、钒酸盐玻璃等, 其中, 因为硼酸盐系玻璃加工容易, 是更理想的。作为金属等导电性母材 25a、25A, 可以举出银、铂、不锈钢、铝、铁等金属等, 但从加工的观点考虑, 不锈钢是优选的。另外, 作为用于喷镀的陶瓷材料, 使用氧化铝·氮化硅等是优选的, 然而, 其中, 因为氧化铝加工容易, 是更优选的。还有, 在本实施方案中, 滚筒电极的母材可以有使用冷却水的冷却装置的不锈钢制套管滚筒母材(图示省略)。

图 6(a)、(b)以及图 7(a)、(b)表示作为外加电极固定的电极 26c、电极 26C、电极 36c 和电极 36C, 通过与上述滚筒电极 25c、滚筒电极 25C 同样进行组合而构成的。即, 对中空不锈钢阀门 26a、26A、36a、36A, 被覆上述同样的电介体 26a、26B、36a、36B, 在放电中用冷却水进行冷却而形成。还有, 制作陶瓷被覆处理电介体的被覆后达到 12 ϕ 或 15 ϕ , 该电极的数目是沿着上述滚筒电极的圆周上设置 14 个。

作为在外加电极施加电压的电源, 虽未作特别限定, 但可以使用パール工业制高频电源(200kHz)、パール工业制高频电源(800kHz)、日本电子制高频电源(13.56MHz)、パール工业制高频电源(150MHz)等。

图 8 是本发明所用的等离子体放电处理装置的示意图。在图 8 中, 等离

子体放电处理容器 31 部分的结构与图 4 同样, 然而, 还可以使气体发生装置 51、电源 41、电极冷却单元 60 等作为装置结构而进行设置。作为电极冷却单元 60 的冷却剂, 可以采用蒸馏水、油等绝缘性材料。

图 8 中表示的电极 25、36, 与图 5~图 7 等中表示的电极相同, 对置的电极间的间隙, 例如, 设定在 1mm 左右。该电极间的距离, 由设在电极母材上的固体电介质厚度、施加电压的大小、利用等离子体的目的等加以考虑而决定。例如, 在上述一个电极中设置固体电介质时的固体电介体和电极的最短距离、作为在上述电极的双方上设置固体电介质时的固体电介体彼此之间的距离, 从均匀放电的观点考虑, 任何一种情况下, 优选的是 0.5mm~20mm, 特别优选的是 $1\text{mm} \pm 0.5\text{mm}$ 。

在上述构成的等离子体放电处理装置中, 在等离子体放电处理容器 31 内, 在规定位置配置滚筒电极 25、被固定的电极 36, 控制气体发生装置 51 产生的混合气流量, 从给气口 52 通入等离子体放电处理容器 31 内, 用等离子体处理所用的混合气充填等离子体放电处理容器 31 内, 从排气口 53 排出。然后, 采用电源 41 往电极 36 上施加电压, 滚筒电极 25 接地, 通过放电, 使产生等离子体。这里采用滚筒状原料卷基材 61 供给基材 F, 该基材 F 通过导辊 64, 以单面接触状态(接触滚筒电极)传送至等离子体放电处理容器 31 内的电极间。基材 F 在传送中通过等离子体在表面进行放电处理, 然后, 通过导辊 67, 传送至下一个工序。这里, 基材 F 只有不接触滚筒电极 25 的面进行放电处理。

通过电源 41 往被固定的电极 36 施加的电压的值可以适当决定, 例如电压在 0.5~10kV 左右, 电源频率数可以调整到 100kHz~150MHz。这里涉及的电源施加方法, 可以采用称作连续式的连续正弦波状的连续振动模式和称之为脉冲式的 ON/OFF 断续进行的断续振动模式的任何一种, 但是, 连续模式可以得到更致密的质量优良的膜。

等离子体放电处理容器 31, 采用派热克斯(R)玻璃制的处理容器等是优选的, 如果和电极绝缘也可以采用金属容器。例如, 铝或不锈钢的结构的内面粘贴聚酰亚胺树脂等也可以, 该金属结构进行陶瓷喷镀, 绝缘性更好。

另外, 为了使等离子体状态下处理时对基材的影响抑制到最低限度, 使等离子体状态下处理时的基材温度调整到常温($15^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$)~ 200°C 以下的温度是优选的, 更优选的是调整到常温~ 100°C 。为了把温度调整到上述范

国内, 根据需要, 把电极、基材一边用冷却装置冷却一边在等离子体状态进行处理。

其次, 采用图 9 的另一台等离子体放电处理装置, 说明半透明反射镜膜的形成。在金属母材 35b 被覆电介质 35a 的窄缝状的放电空间中, 从图的上部导入惰性气体及反应性气体的混合气, 用电源 105 施加高频电压, 使上述反应性气体达到等离子体状态, 把该等离子体状态的反应性气体喷射至基材 100 上, 在基材 100 上形成半透明反射镜膜。

在本发明中, 在大气压或大气压左右的压力下进行上述等离子体状态下的处理, 这里的所谓大气压左右, 表示 20kPa ~ 110kPa 的压力, 为了得到本发明中记载的优选效果, 93kPa ~ 104kPa 是优选的。

另外, 本发明的半透明反射镜膜涉及的放电用电极中, 在电极的至少与基材相接触一侧的 JIS B 0601 规定的表面的光洁度的最大高度(Rmax)调整至 10 μ m 以下, 从得到本发明记载的效果的观点看, 是优选的, 更优选的是表面光洁度的最大值调整在 8 μ m, 特别优选的是调整至 7 μ m 以下。另外, JIS B 0601 中规定的中心线平均表面光洁度(Ra)在 0.5 μ m 以下是优选的, 更优选的是 0.1 μ m 以下。

其次, 对本发明的半透明反射镜膜形成方法所涉及的混合气进行说明。在实施本发明的半透明反射镜膜形成方法时, 使用的气体, 根据在具有透光性的树脂基材上设置的半透明反射镜膜的种类而不同, 然而, 基本上是惰性气体和用于形成半透明反射镜膜的反应性气体的混合气。反应性气体相对于混合气, 含有 0.01 ~ 10 体积% 是优选的。作为薄膜的膜厚, 可以得到 0.1nm ~ 1000nm 范围的薄膜。

上述惰性气体是周期表的第 18 族元素, 具体的可以举出氦气、氖气、氩气、氪气、氙气和氡气等。为了得到本实施方案记载的效果, 使用氦气和氩气是优选的。

反应性气体可以用下列一些。当半透明反射镜膜为合金半透明反射镜时, 可以使用含 Au、Ag、Cu、Pt、Ni、Pd、Se、Te、Rh、Ir、Ge、Os、Ru、Cr、W、Ir、Sn、Zn 的有机金属化合物。此时, 反应体系为还原性气氛。另外, 当半透明反射镜膜为折射率不同的层进行层压的介电质半透镜时, 例如, 可以采用有机氟化合物、硅化合物(低折射率层)或含钛化合物(高折射率层)的反应性气体。

作为有机氟化合物，优选使用氟化碳气体、氟化烃气体等。作为氟化碳气，可以举出四氟化碳、六氟化碳，具体的是四氟甲烷、四氟乙烯、六氟丙烯、八氟环丁烷等。另外，作为氟代烃气体，可以举出二氟甲烷、四氟乙烷、四氟丙烯、三氟丙烯等。

另外，还可以使用一氟三氟甲烷、一氟二氟甲烷、二氟四氟环丁烷等氟代烃化合物的卤化物以及醇、酸、酮等有机化合物的氟取代物，对它们未作限定。另外，这些化合物在分子内也可具有乙烯性不饱和基团，而且，这些化合物既可单独使用也可混合使用。

当在混合气中使用上述有机氟化合物时，在等离子体状态下进行处理，从在基材上形成均匀薄膜的观点看，混合气中的有机氟化合物含量达到0.1～10体积%是优选的，更优选的是0.1～5体积%。

另外，本发明实施方案涉及的有机氟化合物在常温常压下为气体时，可作为混合气体的构成成分，因为可原样使用，故最容易实施本发明的实施方案。然而，有机氟化合物在常温·常压下为液体或固体时，可采用加热、减压等方法使其气化后而使用，或溶于适当的溶剂后使用。

在混合气中采用上面记载的钛化合物时，在等离子体状态下进行处理，从在基材上形成均匀层的观点考虑，混合气中的钛化合物含量达到0.1～10体积%是优选的，特别优选的是0.1～5体积%。

在上述混合气中含氢0.1～5体积%，可以显著提高半透明反射镜膜的硬度。

在混合气中含有0.01～5体积%的选自氧气、臭氧、过氧化氢、二氧化碳、一氧化碳、氢气、氮气中的成分，可以促进反应，并且可以形成致密而良好的半透明反射镜膜。

作为上述硅化合物、钛化合物，从易于处理的观点考虑，金属氢化物、金属烃氧化物是优选的，从不产生腐蚀性有害气体，工序的污染物少而言，使用金属烃氧化物是优选的。

另外，为了把上述硅化合物、钛化合物导至作为放电空间的电极之间，两者在常温常压下为气体、液体、固体的任何一种状态均可，当为气体时，则原样导入放电空间，而为液体、固体时，采用加热、减压、超声波照射等手段，使气化后使用。将硅化合物、钛化合物通过加热使其气化后使用时，四乙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷等，在常温下为液体，对于沸点200℃以下

的金属烃氧化物适用于形成半透明反射镜膜。上述金属烃氧化物，通过溶剂稀释而使用也可以，溶剂可使用甲醇、乙醇、正己烷等有机溶剂及其混合溶剂。另外，这种稀释剂在等离子体状态下的处理中，分解为分子状，原子状对基材上层的形成，层的组成等几乎没有影响。

作为上述硅化合物，可以采用，例如二甲基硅烷、四甲基硅烷等有机金属化合物，单硅烷、二硅烷等金属氢化物，二氯硅烷、三氯硅烷等金属卤化物，四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷等的烷氧基硅烷，有机硅烷等是优选的，对这些未作限定。另外，也可以把它们适当组合后而使用。

在混合气体中采用上述硅化合物时，在等离子体状态下进行处理，从在基材上形成均匀层的观点考虑，混合气中硅化合物的含量达到 0.1 ~ 10 体积 % 是优选的，更优选的是 0.1 ~ 5 体积 %。

作为上述钛化合物，使用四(二甲基氨基)钛等有机金属化合物，单钛、二钛等金属氢化物，二氯化钛、三氯化钛、四氯化钛等金属卤化物，四乙氧基钛、四异丙氧基钛、四丁氧基钛等的金属烃氧基化物等是优选的。

另外，作为上述钽化合物，使用四(二甲基氨基)钽等有机金属化合物，单钽、二钽等金属氢化物，二氯化钽、三氯化钽、四氯化钽等金属卤化物，四乙氧基钽、四异丙氧基钽、四丁氧基钽等的金属烃氧基化物等是优选的，对它们未作限定。

作为上述铝化合物，使用四(二甲基氨基)铝等有机金属化合物，单铝、二铝等金属氢化物，二氯化铝、三氯化铝、四氯化铝等金属卤化物，四乙氧基铝、四异丙氧基铝、四丁氧基铝等的金属烃氧基化物等是优选的，对它们未作限定。

往反应性气体中添加有机金属化合物时，例如，作为金属有机化合物可选自 Li、Be、B、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Cd、In、Ir、Sn、Sb、Cs、Ba、La、Hf、Ta、W、Tl、Pb、Bi、Ce、Pr、Nd、Pm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 中的金属。更优选的是，这些有机金属化合物是选自金属烃氧基化物、烷基化金属、金属络化物中的是优选的。

在本实施方案中，半透明反射镜膜为介电质反射镜膜时，把折射率为

1.85 ~ 2.60 的氧化钛作为主成分的高折射率层以及折射率为 1.30 ~ 1.57 的氧化硅作为主成分的低折射率层，连续设置在树脂基材或玻璃基材表面上是优选的。优选的是，在由树脂基材构成的膜上设置紫外线固化树脂层后，由于立即在等离子体状态下进行处理，设置了高折射率层和低折射率层，半透明反射镜膜和树脂基材的粘合性提高，降低龟裂的产生。另外，在高折射率层中，以氧化钛作为主成分，折射率达到 2.2 以上，是特别优选的。

在本实施方案中，半透明反射镜膜为介电质反射镜膜时，高折射率层及低折射率层的碳含量均达到 0.2 ~ 5 质量%，这对下层的粘合性、膜的柔软性(防止龟裂)有利。优选的碳含量为 0.3 ~ 3 质量%，即，通过在等离子体状态下进行处理，所形成的层中含有有机物(碳原子)，在该范围内能使膜具有柔软性，所以，膜的粘合性优良。当碳的含量比率过多时，经时间的折射率易发生变动，是不理想的。

实施例

下面通过实施例更详细说明本发明。

实施例 1

采用从市售的 PES(聚醚砜)膜(住友パークライト(株)制造のスミライト FS-1300)用作具有透光性的膜基材，按照上表 7 中的氧化钛及氧化硅进行层压构成具有共计 13 层结构的半透明反射镜膜的光学元件，在使用图 8 的等离子体放电处理装置而制膜时(实施例 1)和用蒸镀制膜の場合(比较例)进行光学性能、粘合性等评价。

实施例 1 中大气压等离子体法制膜条件

在图 8 中，滚筒电极 25，对具有用冷却水的冷却装置的不锈钢制套管的滚筒母材(冷却装置图 8 中未示出)，采用陶瓷喷镀法，被覆氧化铝 1mm，然后，涂布经乙酸乙酯稀释的四甲氧基硅烷溶液、干燥后，用紫外线照射，使其固化进行封孔处理，制成表面平滑，具有 $R_{\max} 5\mu\text{m}$ 的介电体(比电介率 10)的滚筒电极 25，进行接地。另一方面，施加电极 36 作为对置电极群，对着中空的方型不锈钢导管，以相同条件被覆上述同样的介电体。

但是，用作产生等离子体的电源是日本电子(株)制高频电源 JRF-10000，以频率 13.56MHz 的电压供给 $20\text{W}/\text{cm}^2$ 的电力。

反应性气体

用于等离子体处理(在等离子体状态下处理)的混合气体(反应性气体)的

组成如下。

形成氧化硅层用

惰性气体：氩气，99.25 体积 %

反应性气体 1：氢气，1.5 体积 %

反应性气体 2：四甲氧基硅烷蒸汽(用氩气鼓泡)0.25 体积 %。

形成氧化钛层用

惰性气体：氩气，98.75 体积 %

反应性气体 1：氢气(占混合气总体积的 1 体积 %)

反应性气体 2：四异丙氧基钛蒸汽(加热至 150 °C 的液体中用氩气鼓泡)占反应气总体积的 0.25 体积 %。

在膜基材上，把上述反应性气体，通过上述放电条件，连续在大气压下进行等离子体处理，设置半透明反射镜膜。采用下列碳含量测定法测定半透明反射镜膜的碳含量的结果是 0.2 质量 %。

比较例中蒸镀法的成膜条件

采用日本真空制造的真空制膜装置 LOAD-LOCK TYPE VACUUM ROLL COATER EWA-310，把与实施例 1 同样的氧化硅层和氧化钛层进行层压，形成半透明反射镜膜。采用下列碳含量测定法测定该半透明反射镜膜的碳含量，结果是在检测极限以下。

半透明反射镜膜碳含量的测定

在上述实施例和比较例中形成的半透明反射镜膜的碳含量，用 XPS 表面分析装置测定该值。对 XPS 表面分析装置未作特别限定，任何一种都可以使用，然而，在本实施例中，采用 VG サイエントフィツクス社制造的 ESCALAB-200R。X 线阴极用 Mg，输出功率 600W(加速电压 15kV，发射电流 40mA)进行测定。分解能，用清洁的 Ag 3d5/2 峰的半宽值规定时，设定在 1.5 ~ 1.7eV。在进行测定前，为了除去污染的影响，必须用蚀刻法除去相应于薄膜厚度的 10 ~ 20 % 厚度的表面层。在去除表面层时，使用可用稀有气体离子的离子枪是优选的，作为离子种类，可以采用 He、Ne、Ar、Xe、Kr 等。在该测定中，采用 Ar 离子蚀刻法去除表面层。

首先，在给合能 0eV ~ 1100eV 的范围内，以 1.0eV 的数据收集间隔进行测定，求出被检出的元素。然后，除去被检出的蚀刻离子种，对全部元素，以 0.2eV 作为数据收集间隔，对给出其最大强度的光电子峰进行窄扫描，测

定各元素光谱。所得到的光谱，由于测定装置或计算机的不同，但含量的计算结果不会产生不同，在样品传送至 VAMAS-SCA-JAPAN 制造的 COMMON DATA PROCESSING SYSTEM(Ver. 2.3 以后是优选的)上以后，用同样的程序进行处理，把碳含量值作为原子数浓度求出。

另外，在进行定量处理前，对各元素的计算标度进行校准，对 5 个点进行校平处理。在定量处理中，采用已除去本底的峰面积强度(cps*eV)。在本底处理中，采用 Shirley 提出的方法。关于 Shirley 法，可以参考 D. A. Shirley, Phys. Rev., B5, 4709(1972)。

光学性能

在 400nm ~ 700nm 范围内，各个反射率及透过率的测定结果是，采用本实施例的大气压等离子体法所形成的半透明反射镜膜，反射率、透过率等在基材表面上具有高的均匀性。另一方面，采用比较例的蒸镀法形成的半透明反射镜膜，产生部分龟裂，反射率、透过率的均匀性也有若干降低。

剥离试验

按照 JIS K 5400 进行网纹试验。在所形成的薄膜的表面，以相对于单面剃刀的刀刃以 90° 的角度切入，以 1mm 间隔以纵横插入 11 个，制成 1mm 方形网纹 100 个。在其上粘贴市售的玻璃纸带，其一端用于握住，以垂直的力拉伸进行剥离，薄膜剥离的面积对从切入线粘贴带的面积的比例，按下列 3 个等级进行评价。该剥离试验结果示于表 13。

A: 完全没有剥离

B: 被剥离的面积比例不到 10 %

C: 被剥离的面积比例在 10 % 以上

表 13

	实施例 1	比较例
制膜方法	大气压等离子体法	蒸镀法
剥离试验结果	A	B

本实施例形成的半透明反射镜膜，所有的评价项目中均在比较值以上。然而，半透明反射镜膜的形成速度，本实施例较比较例快 15 倍以上，生产性极高。

实施例 2 ~ 5

其次作为实施例 2、3、4、5 改变实施例 1 中所使用电源、变更表 14

中所示的施加的高频电压及供给的电力，除半透明反射镜膜的碳含量变化外，其它与实施例1同样制膜，分别制成具有半透明反射镜膜的光学元件。

对上述实施例1～5及比较例，进行下列耐伤性测定，其结果示于表14。

耐伤性测定

在 $1 \times 1\text{cm}$ 的面上，用粘贴有刚丝绒的探针，在光学薄膜的薄膜面上施加250g重负荷，按住，使往返运动10次后，测定发生擦伤的个数。

表 14

	制膜方法	频率数	电力 (W/cm^2)	碳含量 (质量%)	耐伤性 (本)
实施例1	大气压等离子体法	13.56MHz	20	0.2	1
实施例2	大气压等离子体法	800kHz	20	0.3	0
实施例3	大气压等离子体法	800kHz	2	3	0
实施例4	大气压等离子体法	200kHz	2	5	1
实施例5	大气压等离子体法	100kHz	0.8	6	10
比较例	蒸镀法	-	-	未检出	28

已知半透明反射镜膜中的碳含量达到0.2～5质量%的，具有优良的耐擦伤性。

实施例6

下面作为实施例6采用图9的等离子体放电处理装置，采用与实施例1同样的方法，玻璃基板上形成半透明反射镜膜，与实施例同样进行评价的结果是，可以得到大致同样的结果。另外，同样的玻璃基板上，采用与上述比较例同样的蒸镀法，形成半透明反射镜膜，结果是，实施例1与本实施例6相比，差异显著。这表明，在以具有透光性的基材作为树脂材料的场合，采用本发明的大气压等离子体法的半透明反射镜膜形成方法优异。

实施例7

下面作为实施例7与实施例6同样采用图9所示的等离子体放电处理装置，以实施例1同样的方法，在玻璃基板上形成上述表5所示的4层结构的半透明反射镜膜。

· 氧化钛层形成用混合气

惰性气体：氩气98.8体积%

反应性气体1：氢气(占混合气总量的1体积%)

反应性气体 2：四异丙氧基钽蒸气(加热到 160 °C 的液体，用氩气鼓泡)
占反应体总体积的 0.2 体积 %。

氧化铝层形成用的混合主体

惰性气体：氩气 98.6 体积 %

反应气体 1：氢气(占混合气体总量的 1.2 体积 %)

反应气体 2：四异丙氧基铝蒸汽(加热至 162 °C 的液体中，用氩气鼓泡)
反应气体总量的 0.2 体积 %

在本实施例 7 中，与实施例 1 同样进行评价，结果是得到大致同样的结果，得到良好的膜厚值。

还有，在本申请说明书中，所谓等离子体状态，系指在电极间施加电压，使反应性气体或含反应性气体的气体达到放电状态时，呈正电荷和负电荷混合存在的状态(不限于正电荷和负电荷以同样的数目存在)。

发明的效果

按照本发明可以提供一种生产性高、光学性能好、与透光性基材的粘合性高、并且，难以产生龟裂的半透明反射镜膜形成方法以及具有该半透明反射镜膜的光学元件。

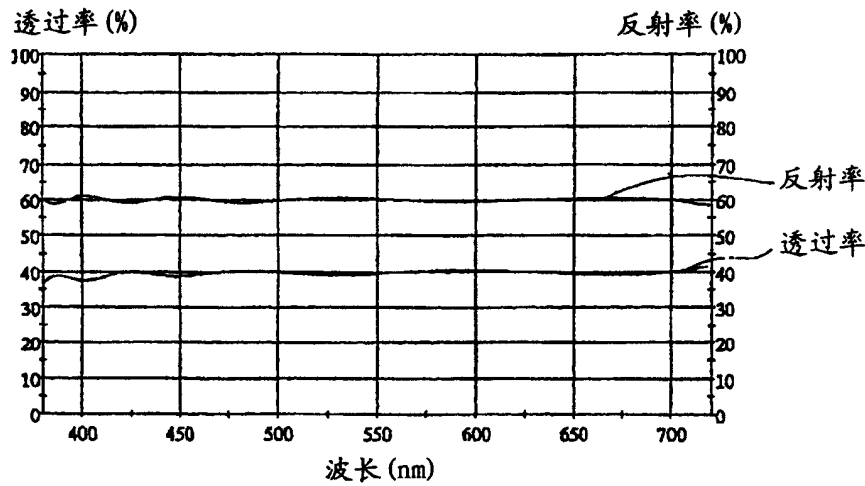


图 1

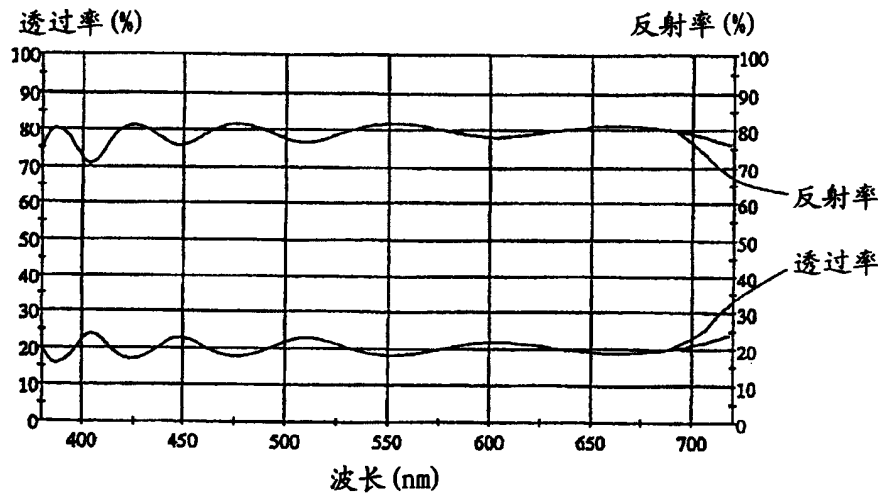


图 2

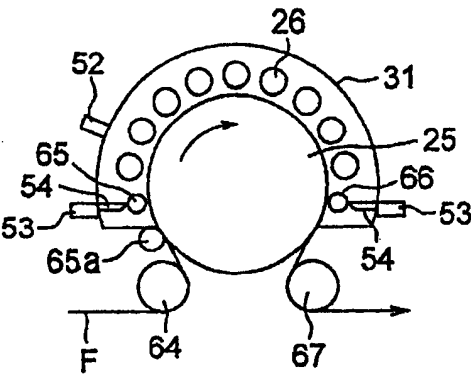


图 3

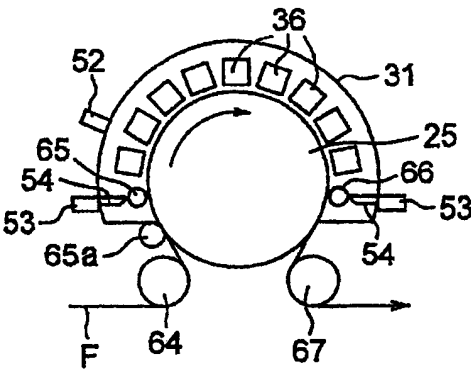


图 4

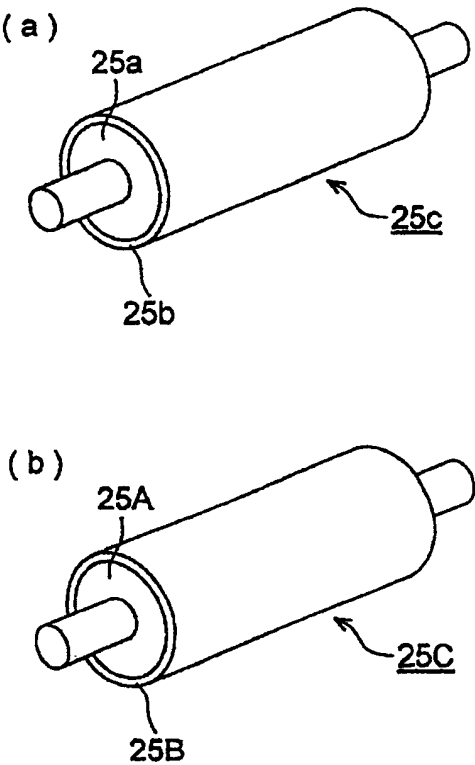


图 5

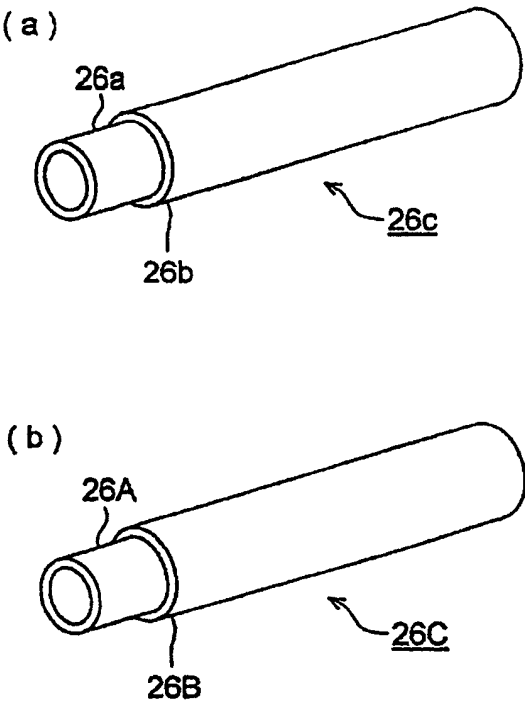


图 6

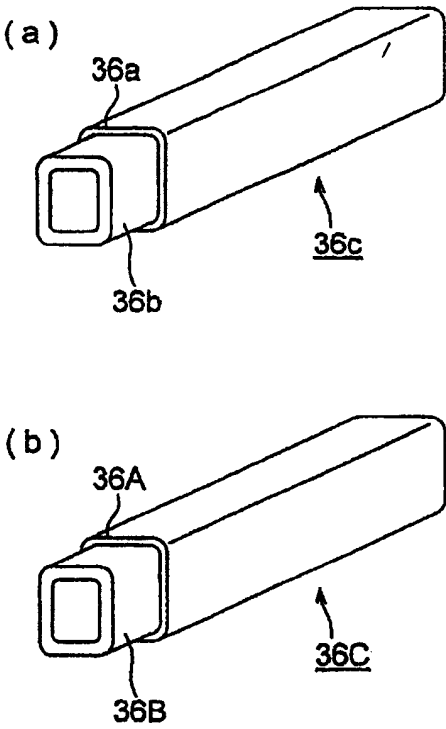


图 7

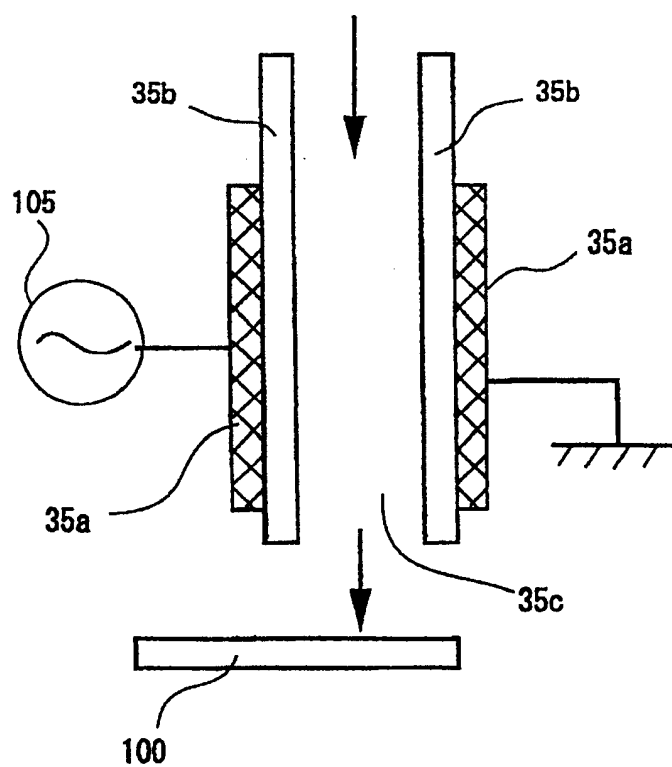


图 9

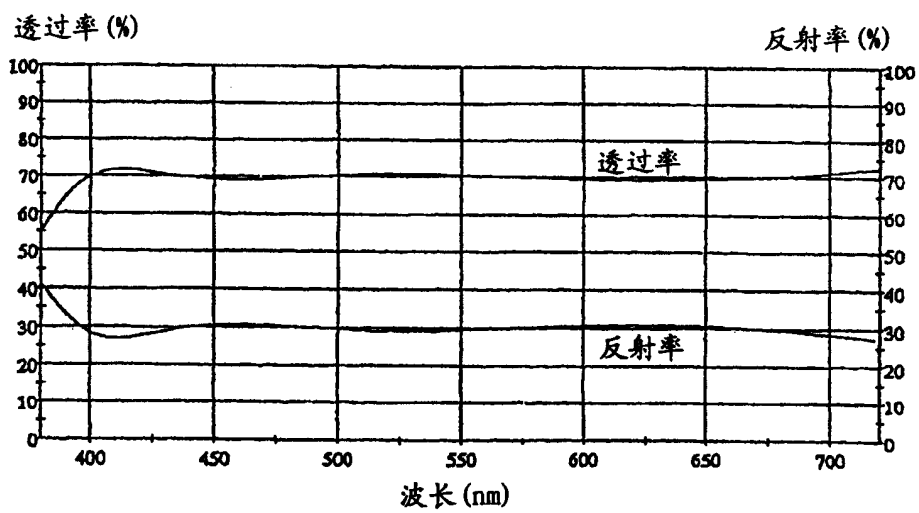


图 10

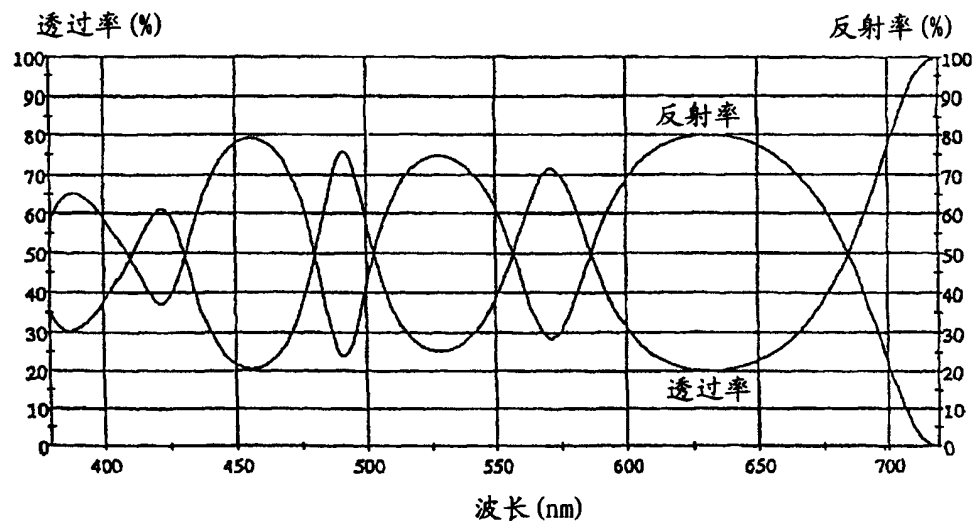


图 11

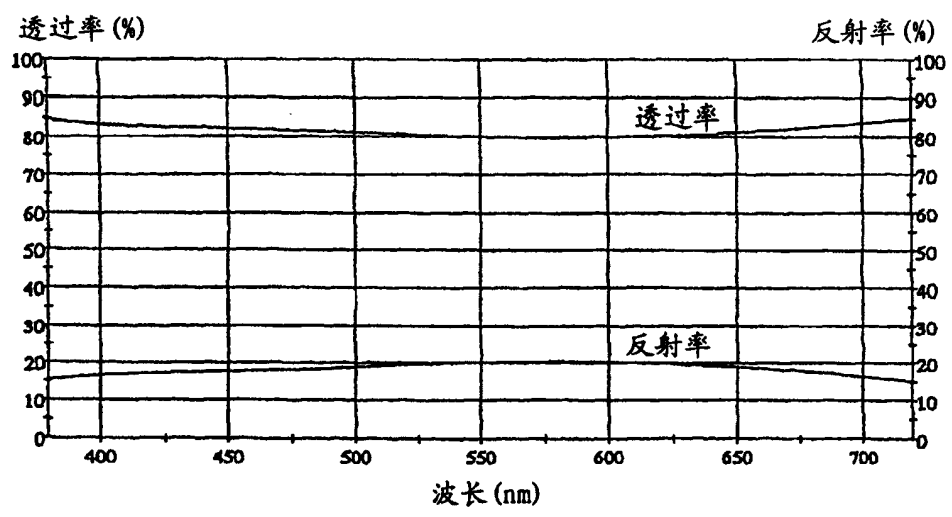


图 12

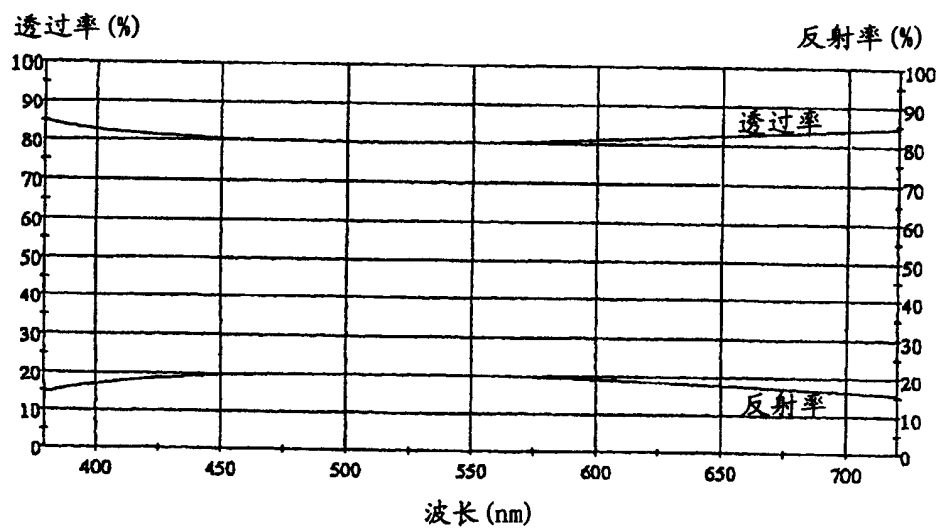


图 13