

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101324676 B

(45) 授权公告日 2013. 02. 06

(21) 申请号 200810098680. X

(22) 申请日 2008. 06. 06

(30) 优先权数据

2007-150689 2007. 06. 06 JP

2008-135692 2008. 05. 23 JP

(73) 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 田中博幸 山田雅之 小谷佳范

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王健

(51) Int. Cl.

G02B 1/11 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1834693 A, 2006. 09. 20, 摘要、说明书第
12 页倒数第 4 行至第 15 页第 8 行。

审查员 安蕾

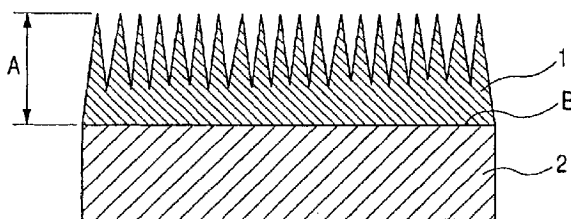
权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 1 页

(54) 发明名称

制造光学元件的方法和光学元件

(57) 摘要

本发明提供制造具有优良防反射特性的光学元件的方法, 其中在低温下能够形成具有防反射功能的凹凸结构。该方法包括: 通过使用含有至少含铝的金属醇盐的涂覆液在光学基材上形成膜, 将该膜浸入含水液体中, 将已经浸入过含水液体中的膜烘烤, 和将已经烘烤过的膜用温水进行处理以形成具有微细凹凸结构的含铝膜。



1. 一种制造光学元件的方法,该方法包括:
通过使用含有至少含铝的金属醇盐和稳定剂的涂覆液在光学基材上形成膜;
在室温至 300°C 的温度下将该膜干燥;
将干燥后的膜浸入不小于 5°C 并且不超过 50°C 的醇和水的混合液体或只是水的液体中,以由此将该稳定剂从该膜中除去;
在不小于 60°C 并且不超过 300°C 的温度下将已经除去了稳定剂的膜烘烤;和
将已经烘烤过的膜用不小于 60°C 并且不超过 100°C 的温水进行处理以形成具有凹凸结构的含铝膜。
2. 根据权利要求 1 的制造光学元件的方法,其中用温水处理包括将膜浸入温水中。
3. 根据权利要求 1 的制造光学元件的方法,其中用温水处理包括将膜暴露于水蒸汽下。
4. 根据权利要求 1 的制造光学元件的方法,其中该凹凸结构包括含有氧化铝作为主要成分的片晶。
5. 根据权利要求 1 的制造光学元件的方法,其中该光学基材包括有机聚合物。
6. 根据权利要求 1 的制造光学元件的方法,其中含铝膜是氧化铝膜。

制造光学元件的方法和光学元件

技术领域

[0001] 本发明涉及制造具有抑制界面反射光量功能的光学元件的方法并且涉及光学元件,并且适用于各种类型的光学器件的光学元件,该光学器件包括摄像器件如照相机和摄像机、观察装置例如望远镜和单片眼镜、液晶投影仪和电子照相器件的光学扫描装置。

[0002] 本发明能够容易地在光学基材的整个表面上提供具有防反射功能的微细凹凸结构,并且能够提供在低温下具有有利的防反射特性而不使光学元件热损坏的光学元件,因此能够用于具有低耐热性的光学基材。

背景技术

[0003] 由薄膜组成的防反射膜目前为止已广泛地形成于光学元件例如透镜的光学表面上以利用光干涉减少光反射。在该情况下,反射率是波长的函数,并且当波长与设计为中心波长偏离时,不能预期反射减少。另外,使用由两层或更多层组成的膜结构使得能够形成具有更宽的波段和更低的反射率的防反射膜。然而 in 多层膜的情况下,当波长大幅度地偏离设计的中心波长时,与仅仅是基材相比,膜在一些情形下展现出更高的反射率。这是入射光与基材垂直的情形,并且在倾斜的入射光的情形中,厚度 d 相对于倾斜的光线与基材的角度 θ ,由 $d/\cos \theta$ 而校正,由此展现出与在入射光垂直于基材的情形中的值不同的值,并且在一些情形中产生不利。

[0004] 与如上那样利用光干涉的光学薄膜相反,近年来已经提出其中在光学表面上形成不超过波长的微细周期结构的许多防反射结构而不使用光学薄膜。

[0005] 日本专利申请公开 No. 2003-004916 公开了一种通过将特定的微细周期结构提供在透明基材的表面上而降低其反射率的显示器窗口材料。该微细周期结构具有其中最凸部分的周期 P_{MAX} 被设定为不超过真空中可见光波长范围的最小波长 λ_{MIN} 的形状。水平截面中透明基材的截面积的比率从最凸部分朝着最凹部分连续地逐渐增加,并且在最凹部分被设定为 1。

[0006] 微细凹凸形状通过在玻璃基材上形成抗蚀层,并且此后通过电子束光刻术或激光干涉而将图案曝光和蚀刻以腐蚀玻璃基材而制造。

[0007] 日本专利申请公开 No. H 09-202649 提出了花瓣状透明氧化铝膜,该膜是具有裂隙并花瓣状地无规聚集的透明氧化铝膜,其通过以下方式获得:将包括至少烷醇铝和稳定剂的涂覆液涂覆在基材上,在不小于 400°C 下将涂覆的基材烘烤以形成无定形氧化铝膜,此后将膜进行热水处理,并且仅将处理过的膜干燥或者干燥并且烘烤。其记载当形成花瓣状无规结构时,能够提供具有许多裂隙和高比表面积 of 的膜,该膜可用于支承材料、防水膜用的底层膜和低反射膜。

[0008] 日本专利申请公开 No. 2001-017907 公开了低温成型方法,其中通过将含有铝化合物的溶液涂覆在基材上以形成膜,并且在不特别烘烤的情况下将膜浸入温水中而在基材的表面上形成微细凹凸结构。其还实现了接触角不小于 150° 的优异的水超排斥状态,和在可见光区域中展现出透射率不小于 90% 的高透明性的防反射膜。

[0009] 然而,在如日本专利申请公开 No. H 09-202649 中那样使用湿法例如溶胶-凝胶法的情形中,由于在形成膜时的烘烤温度通常高至不小于 400℃,因此该方法造成问题以致于该方法不利地影响光学基材的表面精度并且不能在不耐高温的基材例如树脂基材上形成膜。

[0010] 另一方面,有这样的情形:在如日本专利申请公开 No. 2001-017907 中那样通过将含有至少含铝的金属醇盐和稳定剂的涂覆液涂覆在光学基材上而形成膜之后,如果将膜浸入温水中而不特别地烘烤,则膜溶出并且不能充分地形成表面凹凸结构,因此在这样的情形中不能获得优异的防反射性能。

[0011] 考虑到这些相关技术而作出了本发明,并且本发明的目的是提供即使通过在低温下由含有至少含铝的金属醇盐和稳定剂的涂覆液在光学基材表面上形成膜也能够产生具有足够防反射功能的微细凹凸结构并且具有优良的防反射特性的光学元件。

发明内容

[0012] 作为详尽研究的结果,本发明人已发现在由含有至少含铝的金属醇盐和稳定剂的涂覆液在光学基材上形成膜之后,将膜浸入含水液体中,并且烘烤和然后进行温水处理,由此能够通过比常规烘烤更低的温度下烘烤而获得在其表面上具有凹凸结构的具有高防反射性能的膜。

[0013] 即,用于解决以上问题的制造光学元件的方法包括:通过使用含有至少含铝的金属醇盐的涂覆液在光学基材上形成膜,将该膜浸入含水液体中,将已经浸入过含水液体中的膜烘烤,和用温水对已经烘烤过的膜进行处理以形成具有凹凸结构的含铝膜。

[0014] 另外,本发明涉及通过上述方法制造的光学元件。

[0015] 根据本发明,即使通过由含有至少含铝的金属醇盐和稳定剂的涂覆液在光学基材表面上形成膜也能够低温下形成具有防反射功能的微细凹凸结构,并且能够提供具有优良防反射特性的光学元件。

[0016] 本发明的其他特征和优点将从与附图结合作出的以下说明中看出。

附图说明

[0017] 图 1 是表示通过本发明的方法制造的光学元件的实施方案的示意图。

[0018] 图 2 是表示在本发明的实施例 2 和比较例 2 中光谱反射率 (R(%)) 与光的波长 (nm) 的关系的图。

[0019] 图 3 是表示在本发明的实施例 3 和比较例 3 中光谱反射率 (R(%)) 与光的波长 (nm) 的关系的图。

具体实施方式

[0020] 在下文中,将详细描述本发明。

[0021] 下面将参照附图描述根据本发明的制造光学元件的方法。

[0022] 图 1 是表示通过本发明的制造方法制造的光学元件的实施方案的示意图。

[0023] 在图 1 中,本发明的光学元件包括光学基材 2,和在该光学基材 2 上形成并且在膜的表面具有凹凸结构的含铝膜 1。在含铝膜 1 的表面上形成的凹凸结构在光学面的表面上

以不超过设计波长（例如 550nm 的波长）的间距具有由金属化合物例如铝化合物和裂隙组成的三维结构。该结构能够抑制界面反射的光量。包括含铝膜的防反射膜能够通过这样的方法形成：在通过涂覆含铝的溶胶-凝胶涂覆液形成凝胶膜之后，将膜的表面用温水处理以形成具有氧化铝（氧化铝）作为主要成分的片晶。具有氧化铝（氧化铝）作为主要成分的片晶对应于含铝膜的表面上的微细凹凸结构。具有氧化铝作为主要成分的片晶由其主要成分是铝的氧化物或氢氧化物或者它们的水合物的晶体形成。特别优选的晶体是勃姆石。其末端微细的凹凸结构通过排列该片晶而形成，因此为了扩大该微细凹凸结构的凹凸的高度并且使其的间隔变窄，优选相对于光学基材选择性地片晶排列在不小于 45° 并且不超过 90° 的方向上。

[0024] 在其表面上具有微细凹凸结构的含铝膜 1 的膜厚度 A 不小于 $0.01\ \mu\text{m}$ 并且不超过 $10\ \mu\text{m}$ ，优选不小于 $0.1\ \mu\text{m}$ 并且不超过 $3\ \mu\text{m}$ 。这里，含铝膜 1 的膜厚度 A 是指具有氧化铝作为主要成分的微细凹凸结构和支承该凹凸结构的薄膜层的总厚度。

[0025] 在本发明的光学元件中，可以在光学表面例如平面、曲面（包括球面、非球面和旋转不对称面）或者其中排列多个曲面的曲面组（圆柱面、复曲面或其中排列这些面的面）上形成来源于包括金属化合物例如铝化合物的微细凹凸结构的均具有防反射功能的多个膜。

[0026] 该光学元件包括透镜、 $f\theta$ 透镜、棱镜、平行平板和复眼积分仪。

[0027] 本发明的光学元件用于各种类型的光学系统例如成像光学系统、观察光学系统、摄像系统和扫描光学系统。

[0028] 然后，以下将描述根据本发明的制造光学元件的方法。

[0029] (1) 在光学基材上形成膜的步骤：

[0030] 首先，使用含有至少含铝的金属醇盐的涂覆液在光学基材上形成膜。

[0031] 本发明中使用的光学基材可以是任何材料，只要其能够最终被制成根据预期应用的形状，并且可以是平板、膜或片材，或者具有二维曲面或三维曲面的材料。厚度可以适宜地设定，但通常不超过 5mm，但不限于此。

[0032] 用于在本发明中使用的光学基材的基础材料包括玻璃、塑料基础材料、玻璃镜和塑料镜。玻璃具体包括光学玻璃例如非碱玻璃、铝硅酸盐玻璃、硼硅酸盐玻璃、含钡或稀土的高折射率低分散玻璃，和氟类低折射率玻璃。塑料基础材料通常包括热塑性树脂例如聚酯、三乙酰基纤维素、乙纤维素、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚烯烃、聚环烯烃、聚丙烯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、ABS 树脂、聚苯醚、聚氨酯、聚乙烯和聚氯乙烯的膜和模制品；和由各种热固性树脂例如不饱和聚酯树脂、酚醛树脂、交联性聚氨酯、交联性丙烯酸树脂和交联性饱和聚酯树脂得到的交联膜和交联模制品。

[0033] 在本发明中使用的光学基材可以预先在基础材料的表面上提供有折射率不同的中间层。

[0034] 该中间层具体包括二氧化硅、氧化钛、氧化锆、三氧化镧、氧化铪、氧化锡、氧化铝、氧化钇和氧化钽膜，和它们的复合膜。该中间层可以通过已知的方法例如 CVD 或 PVD 的气相法，包括溶胶-凝胶法的液相法，和使用无机盐的水热合成而形成。

[0035] 在本发明中使用的涂覆液含有至少含铝的金属醇盐和稳定剂；这些原料被溶解或分散于有机溶剂中并且被使用。在使用包括铝等的金属醇盐原料的情形中，由于原料与水

具有高反应性,因此其迅速地通过空气中的水分或者水的添加而水解并且生成白色混浊和沉淀,造成溶液的稳定性差。为了使溶液稳定,加入稳定剂以抑制金属醇盐水解。为了促进水解可以加入催化剂。

[0036] 将含有至少含铝的金属醇盐和稳定剂的涂覆液涂覆在光学基材上以形成含铝膜。该含铝膜可以通过溶胶-凝胶的液相法形成。

[0037] 用作涂覆液的原料的金属醇盐是铝化合物,并且可以与其同时加入以下化合物例如锆、硅、钛和锌化合物。

[0038] 铝化合物包括,例如乙醇铝、异丙醇铝、正丁醇铝、仲丁醇铝、叔丁醇铝、乙酰丙酮铝和它们的低聚物,硝酸铝、氯化铝、乙酸铝、磷酸铝、硫酸铝和氢氧化铝。

[0039] 锆化合物具体包括四甲氧基锆、四乙氧基锆、四正丙氧基锆、四异丙氧基锆、四正丁氧基锆和四叔丁氧基锆。

[0040] 使用的硅化合物包括各种由通式 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 表示的醇盐,其中 R 相同或不同并且各自是低级烷基例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基和异丁基。

[0041] 钛化合物包括四甲氧基钛、四乙氧基钛、四正丙氧基钛、四异丙氧基钛、四正丁氧基钛和四异丁氧基钛。

[0042] 锌化合物包括,例如乙酸锌、氯化锌、硝酸锌、硬脂酸锌、油酸锌和水杨酸锌;特别优选乙酸锌和氯化锌。

[0043] 有机溶剂包括,例如醇类如甲醇、乙醇、2-丙醇、丁醇、乙二醇和乙二醇单正丙醚;各种脂族或脂环族烃类例如正己烷、正辛烷、环己烷、环戊烷和环辛烷;各种芳族烃类例如甲苯、二甲苯和乙苯;各种酯类例如甲酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯和乙二醇单丁醚乙酸酯;各种酮类例如丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮和环己酮;各种醚类例如二甲氧基乙烷、四氢呋喃、二噁烷和二异丙醚;各种氯代烃类例如氯仿、二氯甲烷、四氯化碳和四氯乙烷;和非质子性极性溶剂例如 N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺和碳酸乙烯酯。当制备用于本发明中的涂覆溶液时,鉴于溶液的稳定性,在各种上述溶剂中优选使用醇类。

[0044] 在使用包括铝等的金属醇盐原料的情形中,由于原料与水具有高反应性,因此其迅速地通过空气中的水分或者水的添加而水解并且生成白色混浊和沉淀,造成溶液的稳定性差。

[0045] 为了抑制金属醇盐的水解,加入稳定剂以使溶液稳定。

[0046] 稳定剂包括,例如 β -二酮化合物类例如乙酰丙酮、二新戊酰基甲烷、三氟乙酰丙酮、六氟乙酰丙酮、苯甲酰基丙酮和二苯甲酰基甲烷; β -酮酯化合物类例如乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰乙酸烯丙酯、乙酰乙酸苄酯、乙酰乙酸异丙酯、乙酰乙酸叔丁酯、乙酰乙酸异丁酯、乙酰乙酸 2-甲氧基乙酯和 3-酮基正戊酸甲酯;和链烷醇胺类例如单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺。稳定剂的加入量相对于金属醇盐并以摩尔比表示,优选为 0.1-5,更优选 0.5-2。

[0047] 可使用的催化剂包括,例如酸催化剂如硝酸、盐酸、硫酸、磷酸和乙酸,碱催化剂例如氨,并且除了这些无机催化剂之外还有有机催化剂。

[0048] 在溶液涂覆法中,作为用于在光学基材上形成涂覆膜的方法,可以适宜地使用已知的涂覆方式例如浸渍、旋涂、喷射、印刷、流动涂布和它们的并用。可以通过改变浸渍法中

的提拉速度或者旋涂法中的基材旋转速度,和通过改变涂覆溶液的浓度来控制膜厚度。

[0049] 将通过以上方式形成的涂覆膜在室温下干燥约 30 分钟。如果需要,可以在更高的温度下将膜干燥或进行热处理,但加热温度优选不超过 300℃。干燥或热处理被称为暂时烘烤。

[0050] (2) 将膜浸入含水液体中的步骤:

[0051] 然后,将在“(1) 在光学基材上形成膜的步骤”中在光学基材上形成的膜浸入含水液体中。该含水液体是指含有水的液体,并且可以是醇和水的混合液。优选单独使用水。温度优选不小于 5℃ 并且不超过 50℃。如果含水液体的温度超过 50℃,则膜被溶解并且造成氧化铝的结晶,使得结构控制困难。如果含水液体的温度小于 5℃,则其开始凝固并且流动性降低,以致于不能充分地获得效果。浸入即使在短时间内也是有效的。特别地,浸入时间优选不小于 1 分钟并且不超过 1 小时,更优选不小于 5 分钟并且不超过 20 分钟。

[0052] (3) 在浸入含水液体之后将膜烘烤的步骤:

[0053] 然后,将在“(2) 将膜浸入含水液体中的步骤”中已经浸入过含水液体中的膜烘烤以形成含有氧化铝作为主要成分的凝胶膜。烘烤温度没有特别限制,但优选不小于 60℃ 并且不超过 300℃,更优选不小于 60℃ 并且不超过 200℃,进一步优选不小于 60℃ 并且不超过 150℃。如果烘烤温度超过 300℃,则担心对光学玻璃部件的表面精度有不良影响并且损坏玻璃。在超过 150℃ 的温度下难以对具有低耐热性的有机聚合物基础材料施以烘烤。在小于 60℃ 的温度下进行烘烤,膜在下一步骤中进行的用温水处理中被溶解,并且不能获得良好的防反射特性。

[0054] (4) 通过用温水处理已经烘烤过的膜而形成具有凹凸结构的含铝膜的步骤

[0055] 随后,将在“(3) 在浸入含水液体之后将膜烘烤的步骤”中已被烘烤过的膜浸入温水中或者暴露在水蒸汽下以对其表面进行溶解或沉积,以由此形成来源于氧化铝片晶的微细凹凸结构。在下文中,浸入温水中或暴露于水蒸汽下的处理被称为温水处理。由于该温水处理,氧化铝凝胶膜的表面层经受胶溶(deflocculation)作用等并且一些成分被洗脱,但是由于在温水中各种氢氧化物之间溶解度的差异,因此含有氧化铝作为主要成分的片晶在凝胶膜的表面层上沉淀并且生长。当将膜浸入温水中时,温水的温度优选不小于 60℃ 并且不超过 100℃。如果温水的温度小于 60℃,则片晶难以形成,并且如果超过 100℃,则其汽化。温水处理时间优选不小于 5 分钟并且不超过 24 小时,更优选不小于 15 分钟并且不超过 1 小时。

[0056] 根据本发明通过温水处理形成的在其表面上具有凹凸结构的含铝膜 1 的膜厚度不小于 0.01 μm 并且不超过 10 μm,优选不小于 0.1 μm 并且不超过 3 μm。在本发明中,膜厚度是指含有氧化铝作为主要成分的微细凹凸结构和支承该微细凹凸结构的薄膜层的总厚度。即,以上厚度是指图 1 中附图标记 1 表示的部分的厚度 A。

[0057] 本发明中得到的含铝膜 1 的折射率 n_1 从其表面朝着与光学基材的边界部分 B(参见图 1) 增加。其原因被认为是片晶从空气界面(表面)朝着支承该片晶的薄膜层致密化。另外,由于支承微细凹凸结构的薄膜层具有光学基材的折射率与由片晶组成的层在与支承片晶的薄膜层的界面处的折射率之间的折射率,因此认为防反射性能得以改善。

[0058] 以往,通过将不小于 400℃ 的高温下进行烘烤的膜用温水处理得到的具有微细结构的含铝薄膜展现出高防反射性能,但通过在较低温度下烘烤而得到的具有微细结构的

膜在某些情形下没有展现出足够的防反射性能。作为其原因,认为是在温水处理之前膜中的结合进展程度发挥了影响,并且当结合进展程度充分时倾向于展现出高防反射性能。据推测,在温水处理之前膜的结合进展程度受到在涂覆液中氧化铝前体的生长程度、膜形成之后的烘烤工艺等的影响。对于抑制铝醇盐的水解和缩聚反应而言,出于稳定涂覆液的目的而加入的稳定剂是必要的。另一方面,稳定剂起到抑制氧化铝结构形成的作用。

[0059] 这被认为是因为在例如 400°C 的高温下烘烤的情形中,由于在含有稳定剂和未反应的烷氧基的膜中有机成分分解并且促进缩聚反应,该热处理产生形成比热处理之前更强结合的结构。

[0060] 另一方面,在不超过 300°C,特别是不超过 200°C 的低温下烘烤的情形中,烘烤不能完全使含有稳定剂和未反应的烷氧基的膜中的有机成分分解,推测导致不充分的结合形成。

[0061] 因此,在本发明中,在烘烤之前将膜浸入含水液体中以洗脱和除去膜中的稳定剂并且在膜中含水分的状态下进行烘烤,从而使得未反应的烷氧基减少,推测由此促进结合形成。因此,即使通过在低温下烘烤也能够实现与通过高温下烘烤得到的膜中相当的结合形成,由此使得能够展现出优异的防反射性能。

[0062] 本发明中的包括含铝膜的防反射膜可以进一步设置赋予各种功能的层。例如,为了改善膜硬度,可以设置硬涂层;为了改善透明基础材料与硬涂层之间的粘合性,可以设置粘合层和底涂层。如上设置在透明基础材料与硬涂层之间的这些层的折射率优选在透明基础材料的折射率值与硬涂层的折射率之间。

[0063] 实施例

[0064] 在下文中,将通过实施例具体描述本发明。然而,本发明并不限于这些实施例。

[0065] 对通过实施例和比较例获得的在它们的表面上具有微细凹凸的透明膜进行以下测定。

[0066] (1) 反射率的测定

[0067] 根据下式将通过使用透射率计(U-4000,由 Hitachi, Ltd. 制造)测定的垂直透射率 $T(\%)$;入射角: 0°) 转化成垂直反射率 $r(\%)$;入射角: 0°)。

[0068] $r(\lambda) = 100 \times (100 - T(\lambda)) / (100 + T(\lambda))$ ($\lambda = 400, 410, 420-680, 690, 700\text{nm}$)
(式 1)

[0069] 平均反射率 $R = \sum r(\lambda = 400, 410, 420-680, 690, 700\text{nm}) / 31$ (式 2)

[0070] (2) 折射率的测定

[0071] 使用分光椭圆偏振计(M-2000,由 J. A. Woolam Co., Ltd. 制造)用于膜的折射率分析。

[0072] (3) 膜厚度的测定

[0073] 使用横截面 SEM(FE-SEM S-4800,由 Hitachi, Ltd. 制造)测量膜厚度,并且将实际测量值用作膜厚度。

[0074] 实施例 1

[0075] 将 26mm×76mm 大小和 1mm 厚度的石英基材依次用中性清洗剂并且然后用纯水清洗,并且干燥以制备用于涂覆的玻璃基材。

[0076] 将 23 质量份仲丁醇铝($\text{Al}(\text{O-sec-Bu})_3$)溶解于 114 质量份 2-丙醇(IPA)中,并

且将 12 质量份乙酰乙酸乙酯 (EAcAc) 作为稳定剂加入溶液中,并且在室温下搅拌约 3 小时以制备 Al_2O_3 溶胶溶液作为涂覆液。溶液的摩尔比被设定为 $Al(O\text{-}sec\text{-}Bu)_3 : IPA : EAcAc = 1 : 20 : 1$ 。

[0077] 然后,将用于涂覆的玻璃基材(折射率 $n_e = 1.524$)浸入涂覆液中,并且随后通过浸渍法(2mm/sec 的提拉速度,20°C,56% R. H.)在玻璃基材表面上形成涂覆膜。

[0078] 将涂覆的玻璃基材预先在 300°C 下干燥 10 分钟,然后浸入 30°C 的蒸馏水中 10 分钟以除去稳定剂,并且随后在 300°C 下进行热处理 2 小时,以由此获得透明无定形的 Al_2O_3 凝胶膜。接下来将该凝胶膜浸入 80°C 的热水中 30 分钟,并且随后在 60°C 下干燥 10 分钟,以由此获得具有包括氧化铝(氧化铝)的防反射膜的石英基材。

[0079] 作为用 FESEM 观察的结果,发现得到的膜是包括氧化铝(氧化铝)的微细结构的含铝薄膜。

[0080] 得到的具有防反射膜的石英基材的反射率示于表 1 中。使用椭圆偏振计的折射率分析结果示于表 2 中。

[0081] 实施例 2

[0082] 如实施例 1 中那样制备和测量具有防反射膜的石英基材,除了在 200°C 下进行预先干燥 10 分钟和在除去稳定剂之后在 200°C 下进行热处理 2 小时。得到的结果示于表 1 和 2 中。

[0083] 实施例 3

[0084] 如实施例 1 中那样制备和测量具有防反射膜的石英基材,除了在 100°C 下进行预先干燥 30 分钟和在除去稳定剂之后在 100°C 下进行热处理 3 小时。得到的结果示于表 1 和 2 中。

[0085] 实施例 4

[0086] 如实施例 1 中那样制备和测量具有防反射膜的石英基材,除了在 80°C 下进行预先干燥 30 分钟和在除去稳定剂之后在 80°C 下进行热处理 3 小时。得到的结果示于表 1 中。

[0087] 实施例 5

[0088] 如实施例 2 中那样制备和测量具有防反射膜的石英基材,除了在预先干燥之后使用乙醇/水混合溶液(10wt%的浓度)进行稳定剂的除去。得到的结果示于表 1 中。

[0089] 实施例 6

[0090] 如实施例 3 中那样制备和测量具有防反射膜的基材,除了使用聚甲基丙烯酸甲酯作为基材。得到的结果示于表 1 中。

[0091] 实施例 7

[0092] 如实施例 3 中那样制备和测量具有防反射膜的基材,除了使用聚碳酸酯作为基材。得到的结果示于表 1 和 2 中。

[0093] 实施例 8

[0094] 如实施例 3 中那样制备和测量具有防反射膜的基材,除了使用聚烯烃(Zeonex 480R,由 Zeon Corp. 生产,厚度为 1mm)作为基材。得到的结果示于表 1 中。

[0095] 实施例 9

[0096] 如实施例 4 中那样制备和测量具有防反射膜的基材,除了使用聚甲基丙烯酸甲酯作为基材。得到的结果示于表 1 中。

[0097] 实施例 10

[0098] 如实施例 4 中那样制备和测量具有防反射膜的基材,除了使用聚碳酸酯作为基材。得到的结果示于表 1 中。

[0099] 实施例 11

[0100] 如实施例 4 中那样制备和测量具有防反射膜的基材,除了使用聚烯烃作为基材。得到的结果示于表 1 中。

[0101] 实施例 12

[0102] 以与实施例 1 中相同的方式制备 Al_2O_3 溶胶溶液。

[0103] 将正丁醇钛 ($\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Bu})_4$) 溶解于 IPA 中,并且随后加入 EAcAc 并且在室温下搅拌约 3 小时以制备 TiO_2 溶胶溶液。该溶液的摩尔比被设定为 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Bu})_4 : \text{IPA} : \text{EAcAc} = 1 : 20 : 1$ 。

[0104] 将该 TiO_2 溶胶溶液加入上述 Al_2O_3 溶胶溶液中以使得 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2$ 被设定为重量比 0.9 : 0.1,并且搅拌约 30 分钟,然后加入 0.01M[HCl(aq.)] 并且在室温下搅拌约 3 小时。由此制备涂覆液,即 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 溶胶。在该情形中,将 HCl(aq.) 的加入量设定为以摩尔比表示的 $\text{Al}(\text{O}-\text{sec-Bu})_3$ 的量的两倍和以摩尔比表示的 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Bu})_4$ 的量的两倍的总量。

[0105] 随后,将用于涂覆的玻璃基材(折射率 $n_e = 1.805$) 浸入涂覆液中,然后通过浸渍法(2mm/sec 的提拉速度,20°C,56% R.H.) 在玻璃基材表面上形成涂覆膜。

[0106] 将涂覆的玻璃基材预先在 300°C 下干燥 10 分钟,然后浸入 30°C 的蒸馏水中 10 分钟以除去稳定剂,并且随后在 300°C 下进行热处理 2 小时,以由此获得透明无定形的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 凝胶膜。接下来将该凝胶膜浸入 80°C 的热水中 30 分钟,并且随后在 60°C 下干燥 10 分钟,以由此获得具有防反射膜的玻璃基材。

[0107] 将得到的具有防反射膜的玻璃基材的反射率示于表 1。

[0108] 实施例 13

[0109] 以与实施例 1 中相同的方式制备 Al_2O_3 溶胶溶液。另外,将乙酸锌二水合物 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶解于 IPA 中,并且加入单乙醇胺 (MEA),并且在室温下搅拌约 3 小时以制备 ZnO 溶液。该溶液的摩尔比被设定为 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{IPA} : \text{MEA} = 1 : 10 : 1$ 。将该 ZnO 溶胶溶液加入上述 Al_2O_3 溶胶溶液中以使得 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{ZnO}$ 被设定为重量比 0.9 : 0.1,并且在室温下搅拌约 3 小时。由此制备涂覆液,即 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 溶胶。

[0110] 随后,将用于涂覆的玻璃基材(折射率 $n_e = 1.805$) 浸入涂覆液中,然后通过浸渍法(2mm/sec 的提拉速度,20°C,56% R.H.) 在玻璃基材表面上形成涂覆膜。

[0111] 将涂覆的玻璃基材预先在 300°C 下干燥 10 分钟,然后浸入 30°C 的蒸馏水中 10 分钟以除去稳定剂,并且随后在 300°C 下进行热处理 2 小时,以由此获得透明无定形的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 凝胶膜。接下来将该凝胶膜浸入 80°C 的热水中 30 分钟,并且随后在 60°C 下干燥 10 分钟,以由此获得具有防反射膜的玻璃基材。

[0112] 将得到的具有防反射膜的玻璃基材的反射率示于表 1。

[0113] 实施例 14

[0114] (中间层涂覆液的制备)

[0115] 将四乙氧基硅烷 (TEOS)、IPA 和 0.01M(HCl(aq.)) 混合、在室温下搅拌 3 小时以制备 SiO_2 溶胶溶液。该液体的摩尔比被定为 $\text{TEOS} : \text{IPA} = 1 : 20$ 。

[0116] 将正丁醇钛 ($\text{Ti}-(\text{O}-n\text{-Bu})_4$) 溶解于 IPA 中, 并且向其中加入 EAcAc 并且在室温下搅拌 3 小时以制备 TiO_2 溶胶溶液。该溶液的摩尔比被设定为 $\text{Ti}-(\text{O}-n\text{-Bu})_4 : \text{IPA} : \text{EAcAc} = 1 : 20 : 1$ 。

[0117] 将该 TiO_2 溶胶溶液加入该 SiO_2 溶胶溶液中以使得 $\text{SiO}_2 : \text{TiO}_2$ 变成 0.8 : 0.2, 并且搅拌 30 分钟, 然后加入 0.01M(HCl aq.) 并且搅拌 3 小时。由此制备中间层涂覆溶液, 即 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 溶胶。

[0118] 随后, 将用于涂覆的玻璃基材 (折射率 $n_e = 1.805$) 浸入涂覆液中, 然后通过浸渍法 (2mm/sec 的提拉速度, 20°C, 56% R. H.) 在玻璃基材表面上形成 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 涂覆膜。之后, 以与实施例 1 中相同的方式由氧化铝 (氧化铝) 形成防反射膜。

[0119] 将得到的具有防反射膜的玻璃基材的反射率示于表 1。实施例 15

[0120] 将实施例 1 中已通过干燥步骤的透明无定形 Al_2O_3 凝胶膜暴露在水蒸汽下, 以由此获得具有由氧化铝 (氧化铝) 形成的防反射膜的玻璃基材。具体地说, 借助于水烘箱 (AX-HX4, 由 SHARPCorporation 制造) 用水蒸汽进行处理 30 分钟。

[0121] 将得到的具有防反射膜的玻璃基材的反射率示于表 1。

[0122] 比较例 1

[0123] 在玻璃基材 ($n_e = 1.524$) 的表面上形成涂覆膜, 然后在 300°C 下进行热处理 2 小时, 由此获得透明无定形 Al_2O_3 凝胶膜。然后, 将该凝胶膜浸入 80°C 的热水中 30 分钟, 并且随后在 60°C 下干燥 10 分钟, 以由此获得具有包括氧化铝的防反射膜的基材。得到的结果示于表 1 和 2 中。

[0124] 比较例 2

[0125] 如比较例 1 中那样制备和测量具有防反射膜的玻璃基材, 除了在 200°C 下进行热处理 2 小时。得到的结果示于表 1 和 2 中。

[0126] 比较例 3

[0127] 如比较例 1 中那样制备和测量具有防反射膜的玻璃基材, 除了在 100°C 下进行比较例 1 中的热处理 3 小时。得到的结果示于表 1 和 2 中。

[0128] 比较例 4

[0129] 如比较例 1 中那样制备和测量具有防反射膜的玻璃基材, 除了在 80°C 下进行热处理 3 小时。得到的结果示于表 1 中。

[0130] 比较例 5

[0131] 如比较例 2 中那样制备和测量具有防反射膜的玻璃基材, 除了在 200°C 下进行热处理 24 小时。得到的结果示于表 1 中。

[0132] 比较例 6

[0133] 如比较例 4 中那样制备和测量具有防反射膜的基材, 除了使用聚甲基丙烯酸甲酯作为基材。得到的结果示于表 1 中。

[0134] 比较例 7

[0135] 如比较例 4 中那样制备和测量具有防反射膜的基材, 除了使用聚碳酸酯作为基材。得到的结果示于表 1 中。

[0136] 比较例 8

[0137] 如比较例 4 中那样制备和测量具有防反射膜的基材, 除了使用聚烯烃作为基材。

得到的结果示于表 1 中。

[0138] 表 1

	基材	烘烤条件	稳定剂的除去	平均反射率 R(%)
实施例 1	玻璃	300℃, 2 小时	蒸馏水	0.16
实施例 2	玻璃	200℃, 2 小时	蒸馏水	0.17
实施例 3	玻璃	100℃, 3 小时	蒸馏水	0.25
实施例 4	玻璃	80℃, 3 小时	蒸馏水	0.28
实施例 5	玻璃	200℃, 2 小时	乙醇 / 水	0.18
实施例 6	PMMA	100℃, 3 小时	蒸馏水	0.24
实施例 7	PC	100℃, 3 小时	蒸馏水	0.27
实施例 8	聚烯烃	100℃, 3 小时	蒸馏水	0.25
实施例 9	PMMA	80℃, 3 小时	蒸馏水	0.28
实施例 10	PC	80℃, 3 小时	蒸馏水	0.30
实施例 11	聚烯烃	80℃, 3 小时	蒸馏水	0.30
实施例 12	玻璃	200℃, 2 小时	蒸馏水	0.22
实施例 13	玻璃	200℃, 2 小时	蒸馏水	0.20
实施例 14	玻璃	200℃, 2 小时	蒸馏水	0.17
实施例 15	玻璃	300℃, 2 小时	蒸馏水	0.20
比较例 1	玻璃	300℃, 2 小时	-	0.33
比较例 2	玻璃	200℃, 2 小时	-	0.35
比较例 3	玻璃	100℃, 3 小时	-	0.49
比较例 4	玻璃	80℃, 3 小时	-	0.55
比较例 5	玻璃	200℃, 24 小时	-	0.35
比较例 6	PMMA	80℃, 3 小时	-	0.50
比较例 7	PC	80℃, 3 小时	-	0.55
比较例 8	聚烯烃	80℃, 3 小时	-	0.55

(注释) PMMA : 聚甲基丙烯酸甲酯 PC : 聚碳酸酯

[0139] 表 2

	烘烤条件	折射率 n
实施例 1	300°C, 2 小时	1.40
实施例 2	200°C, 2 小时	1.40
实施例 3	100°C, 3 小时	1.45
比较例 1	300°C, 2 小时	1.48
比较例 2	200°C, 2 小时	1.50
比较例 3	100°C, 3 小时	1.50

[0140] 如表 1 中所示, 在进行浸入含水液体的情形与不进行浸入含水液体的情形之间进行比较, 发现进行浸入的情形具有改善的防反射特性。

[0141] 另外, 如表 2 中所示, 在含铝膜是氧化铝膜的情形中, 当进行了浸入含水液体中时, 氧化铝膜在与光学基材的边界部分 (图 1 中的 B) 的折射率 n_2 处于 $1.30 \leq n_2 \leq 1.45$ 的范围内, 并且发现该范围内的折射率产生了良好的防反射特性。

[0142] 当进行了浸入含水液体中时, 发现平均反射率变小; 折射率变小; 并且防反射特性得到改善。认为这是因为浸入含水液体使得膜多孔。

[0143] 在图 2 中, 示出了在本发明的实施例 2 和比较例 2 中光的波长 (nm) 与光谱反射率 (R(%)) 之间的关系。

[0144] 在图 3 中, 示出了在本发明的实施例 3 和比较例 3 中光的波长 (nm) 与光谱反射率 (R(%)) 之间的关系。

[0145] 从图 2 和 3 中示出的结果发现, 实施例与比较例相比具有明显更低的反射率, 并且发现对于提供具有高防反射性能的膜而言, 在浸入水中之后进行烘烤是有效的。

[0146] 尽管已经参照示例性的实施方案描述了本发明, 但应理解本发明不限于所公开的示例性的实施方案。以下权利要求的范围应被给予最宽泛的解释以包括所有这些改进以及等同的结构和功能。

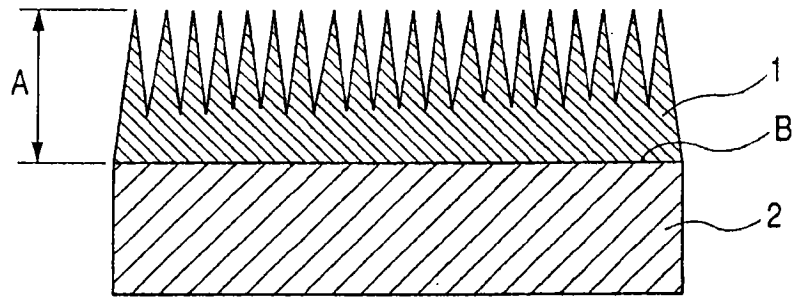


图 1

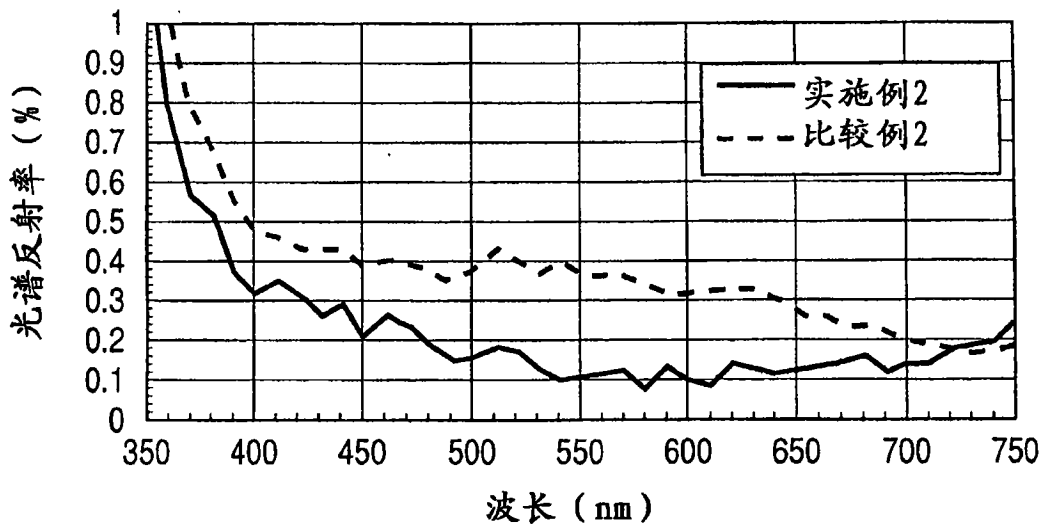


图 2

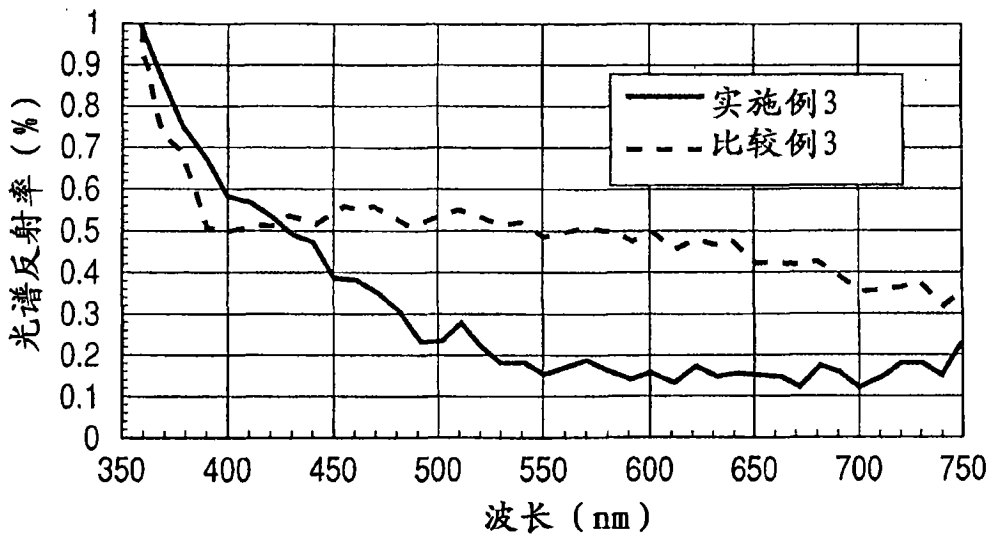


图 3