

(由本局填寫)

承辦人代碼:
大類:
IPC 分類:

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

2000年11月13日 特願 2000-344928

2001年04月25日 特願 2001-128157

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

## 五、發明說明( 1 )

本發明之技術領域

本發明係關於一種適合氣相沈積用之組成物，以及關於使用該組成物用來形成抗反射膜之方法，和關於一種光學元件。

前行技藝

爲了改善由合成樹脂所構成之光學元件的表面反射特性，已知可在合成樹脂的表面上形成一種抗反射膜。例如，日本專利公開第 116003/1981 號揭露了一種在 CR-39 樹脂(二乙二醇碳酸雙丙酯)基板上形成抗反射膜的光學元件，其中抗反射膜包括一個厚度爲  $1.5\lambda$  由  $\text{SiO}_2$  所構成的基底層、總厚度約爲  $0.25\lambda$  而由等厚之  $\text{ZrO}_2$  層及  $\text{SiO}_2$  層所構成的兩層式薄膜所組成的第一層、厚度約爲  $0.50\lambda$  而由  $\text{ZrO}_2$  所構成的第二層、厚度約爲  $0.25\lambda$  而由  $\text{SiO}_2$  所構成的第三層，其係在 C-39 樹脂基板上依序形成。

然而，當以氣相沈積法使抗反射膜在樹脂基板上形成時，樹脂基板的耐熱性無法像玻璃基板的耐熱性一般高。因此，以氣相沈積法在樹脂基板上形成  $\text{ZrO}_2$  層的耐熱性，並不能被視爲是足夠的。除此之外， $\text{ZrO}_2$  層的耐熱性也很容易隨著時間的流逝而大幅降低。具有耐熱性不佳且易於隨時間降低耐熱性之抗反射膜的光學元件，往往會在應用上遭遇到問題，例如，用來做爲眼鏡鏡片時。這是因爲眼鏡的塑膠框會在嵌入鏡片之前加熱，而這些熱量將會傳導至嵌入鏡框的鏡片上。耐熱性低的抗反射膜常會因爲熱膨脹的差異而產生裂縫。

## 五、發明說明( 2 )

爲了解決耐熱性方面的問題，日本專利公開第 291502/1990 號和美國專利第 5,181,141 號中揭露了一種具有抗反射膜之光學元件，其高折射層係以含有  $Ta_2O_5$ 、 $ZrO_2$  和  $Y_2O_3$  之氣相沈積膜所形成，並且揭露了一種含有  $Ta_2O_5$ 、 $ZrO_2$  和  $Y_2O_3$  沈積膜的氣相沈積用之組成物。

### 發明目的

在日本專利公開第 291502/1990 號和美國專利第 5,181,141 號中所揭露含有  $Ta_2O_5$ 、 $ZrO_2$  和  $Y_2O_3$  之氣相沈積用組成物，需要相當長的時間去形成所要的抗反射膜，因此並不利用工作效率。

特別是在眼鏡這一個行業中，需要的是新穎的塑膠鏡片用之光學元件，鏡片上塗有耐熱性良好的抗反射膜，而且這層反射膜的耐熱性不會隨著時間而變差。

本發明的第一個目的是提供一種光學元件，其包括一層合成樹脂基板，其必須在低溫下於基板上進行氣相沈積且在其上面有形成一層抗反射膜，並且此抗反射膜的耐熱性良好，同時隨著時間只會小幅降低其耐熱性。

本發明的第二個目的是提供一種組成物，其適合用於氣相沈積，並且能夠在短時間內成高折射層，而不會減損高折射層內的物理性質；及提供一種形成抗反射膜的方法。

### 發明總結

經本發明者不懈的努力研究，終能達到上述目的，並且發現，除了氧化鋯和氧化釷之外，當氧化鈮和選擇性使用的氧化鋁被添加至習用的氣相沈積組成物中，並且將所得

## 五、發明說明( 3 )

之組成物用於形成抗反射膜時，即可獲得一種具良好耐熱性之多層式抗反射膜，並且此種氣相沈積膜可以在短時間內形成，因而導致本發明的完成。

說的更明確一點，本發明的第一方面係關於一種組成物，其含有氧化鈮、氧化鋯、氧化釷和選擇性使用的氧化鋁。

本發明的第二方面係關於一種形成抗反射膜的方法，其包括燒結氧化鈮、氧化鋯、氧化釷和選擇性使用之氧化鋁的粉狀混合物，將燒結材料予以氯化而形成混合氧化物的蒸氣，以及將混合氧化物蒸氣沈積於基板上。

本發明的第三方面係關於一種具有依之前第二方面所述於塑膠基板上形成之抗反射膜的光學元件。

### 發明詳述

本發明將在以下的內容中將以詳述。

本發明組成物係藉由將含有氧化鈮粉末、氧化鋯粉末和氧化釷粉末之粉狀混合物予以燒結而製成，其中以含有  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  粉末、 $\text{ZrO}_2$  粉末和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  粉末之粉狀混合物，或者是含有  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  粉末、 $\text{ZrO}_2$  粉末、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  粉末和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之粉狀混合物為佳，並且其與傳統上所用單單燒結  $\text{ZrO}_2$  所製成之氣相沈積用組成物相比，可在短時間內形成氣相沈積膜，並且具有高的薄膜產率。

在本發明中為何要混合三種成份的理由是因為只單單使用氧化鈮顆粒常會在以電子槍加熱時造成濺濺的問題。如果產生濺濺的現象，會造成細小粒子附著在鏡片基板上，

## 五、發明說明( 4 )

而使得產品不合格。除此之外，此薄膜易於被染色(吸收)。爲了改善不良的耐化學性，如耐酸性和耐鹼性，因此將數種成份混合在一起。

添加氧化鋯( $ZrO_2$ )可有效減少濺潑的發生，而濺潑現象常發生在以電子槍加熱氧化鈮顆粒以進行氣相沈積的操作過程中，這樣會造成薄膜剝離以及造成雜質的附著，因此，加入氧化鋯將有利於獲得具穩定品質的氣相沈積膜。

添加氧化釔( $Y_2O_3$ )的目的則是爲了改變在以電子槍加熱情況下進行氣相沈積時所形成薄膜的氧化物狀態，因此它對於避免經由單單使用氧化鈮顆粒或氧化鈮和氧化鋯顆粒混合物來進行氣相沈積所形成之薄膜的著色現象(吸附)相當有效。

在本發明中，上述的三種成份係混合在一起，以形成氣相沈積用之組成物，它們可完全展現出個別的效果，並且所形成抗反射膜的耐熱性隨著時間只會小幅降低。

爲了得到更好的結果，氣相沈積用之組成物的理想混合比例如下。以氣相沈積用之組成物的總量爲基準，氧化鈮的用量(以  $Nb_2O_5$  爲計算基準)以介於 60 到 90 重量%之間爲佳，又以介於 80 到 90 重量%之間爲更佳；氧化鋯的用量(以  $ZrO_2$  爲計算基準)以介於 5 到 20 重量%之間爲佳，又以介於 5 到 10 重量%之間爲更佳；氧化釔的用量(以  $Y_2O_3$  爲計算基準)以介於 5 到 35 重量%之間爲佳，又以介於 5 到 10 重量%之間爲更佳。如果  $Nb_2O_5$  用量和/或  $ZrO_2$  用量和/或  $Y_2O_3$  用量的比例介於較偏好的範圍內，則所獲得的高折射

## 五、發明說明( 5 )

層將會展現出特別優異的吸收特性； $Y_2O_3$  用量超過 50 重量%時，將會進一步改善所得抗反射膜的耐酸性。

氣相沈積用之組成物還可以含有氧化鋁，以用來控制折射率。

在此組成物中，氧化鋁的用量(以  $Al_2O_3$  為計算基準)以介於  $Nb_2O_5$ 、 $ZrO_2$  和  $Y_2O_3$  的 0.3 到 7.5 重量%之間為佳，又以介於 0.3 到 2.0 重量%之間為更佳。氧化鋁用量高於偏好範圍的下限時，將導致控制折射率的最好結果；而氧化鋁含量不超過偏好範圍的上限時，也可獲得具特佳耐鹼性的抗反射膜。氧化鋁的加入並不會妨礙摻有  $Nb_2O_5$ 、 $ZrO_2$  和  $Y_2O_3$  之薄層的特性，同時氧化鋁( $Al_2O_3$ )也可以控制薄層的折射率，在這種情形下，用量介於較佳範圍內將可保證為特別有利的狀況。

本發明的氣相沈積用組成物還可含有任何其它種不會削減上述效果的金屬氧化物，如氧化鉬( $Ta_2O_5$ )、氧化鈦( $TiO_2$ )等。任何其它種金屬氧化物的用量以不超過組成物總重量的 30 重量%為佳，而以不超過 10 重量%為更佳。

依耐熱性的觀點看來，本發明之多層式抗反射膜的低折射層可使用二氧化矽薄膜( $SiO_2$ )。

在層狀結構方面，抗反射膜包括一個兩層式( $\lambda/4$ - $\lambda/4$ )的薄膜，和一個三層式( $\lambda/4$ - $\lambda/4$ - $\lambda/4$  或  $\lambda/4$ - $\lambda/2$ - $\lambda/4$ )的薄膜。在本說明書的內文中， $\lambda$  的數值係介於 450 到 550 nm 之間。在實務應用上，典型的  $\lambda$  數值為 500nm。並不侷限於此，抗反射膜可以是任何其它種的四層式或多層式薄

## 五、發明說明( 6 )

膜。最接近基板的第一層低折射層可以是任何一種已知約兩層式等厚膜、三層式等厚膜或其它膜合膜。

可用於本發明之光學元件的合成樹脂基板為異丁烯酸甲酯均聚物、異丁烯酸甲酯和一或多種它單體(如單體成份)的共聚物、二乙二醇碳酸雙丙酯均聚物、二乙二醇碳酸雙丙酯和一或多種其它單體(如單體成份)的共聚物、含硫共聚物、含鹵素共聚物、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、不飽和聚酯、聚對酞酸乙二酯、聚胺基甲酸乙酯等。

在本發明中，為了在合成樹脂上形成一層抗反射膜，首先需要以浸漬、旋轉塗佈等方法，使含有有機矽聚合物的硬塗層於合成樹脂表面上形成，之後在硬塗層之上再形成抗反射膜。至於硬塗層的典型組成物和塗佈方法可參考歐洲專利 EP1041404 中所揭露之內容。為了改善合成樹脂基板和抗反射膜之間的附著性、耐刮性等，較好能在合成樹脂基板表面和反射膜之間，或者是在合成樹脂基板上所形成的硬塗層及抗反射膜之間再安排一層基層。這種基層，例如，可以是一種氧化矽的氣相沈積膜。適合的基層可參考美國專利第 5,181,141 號中所揭露之內容。

在本發明中，較佳的組成物包括一種由氧化鈮、氧化鋯和氧化釷所構成之三成份組成物，以及一種由氧化鈮、氧化鋯、氧化釷和氧化鋁所構成之四成份組成物。

本發明之組成物最好能藉由將氧化鈮( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )粉末、氧化鋯( $\text{ZrO}_2$ )粉末和氧化釷( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )粉末，以及，選擇性的成份氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )粉末，和選擇性的其它金屬氧化物粉末混合的

## 五、發明說明( 7 )

方式來形成(這些混合的粉末有時會在下文中被稱為粉狀混合物)，並且對粉狀混合物加壓，接著以(例如)電子束進行加熱，因而使其蒸氣沈積於基板上。最好能使用藉由加熱和燒結所製得的丸狀燒結材料，因為這樣可以減少氣相沈積所需的時間。粉狀混合物或燒結丸粒中每一種氧化物的用量可以適當的加以改變，端視被形成之高折射層所需的性質而定。

如前所述，本發明中的抗反射膜可藉由將含有氧化鋯、氧化鈳、氧化鈮和選擇性的成份氧化鋁，以及選擇性的其它金屬氧化物粉末的粉狀混合物予以燒結，產生混合氧化物的蒸氣，以及將所生成的蒸氣在基板上沈積的方式來形成。這種形成抗反射膜的方法最好能結合一種離子輔助製程。此種離子輔助製程係 M. Flinder 等人曾於 1995 年在美國新墨西哥州阿布奎基市"真空塗佈器學會"第 237-241 頁中，以及其中所引用之文章中有所敘述。

結合離子輔助製程，膜的形成可產生各種優點。說的更明確一點，當高折射層係經由氧氣離子輔助氣相沈積而形成時，鏡片的吸收現象可以進一步減少。當利用一種使用氧氣和氬氣之混合氣體的離子輔助製程時，耐鹼性也跟著提高了。混合氣體中以含有 90 到 95% 的氧氣和 5 到 10% 的氬氣為較佳。如果氧氣的用量太少，所形成之薄膜可能無法維持其光學性質。氬氣用量適當時，薄膜的密度可提高。

## 五、發明說明( 8 )

爲了獲得本發明之氣相沈積用的組成物，此種粉狀混合物可以任何一種傳統方法予以加壓。例如，較好是以 200 公斤/平方公分到 400 公斤/平方公分(由 19.6 到 39.2MPa) 的壓力予以加壓。燒結的溫度將視組成物的組成成份而改變，一般約在 1000 到 1400°C 的範圍內。燒結的時間則是隨著燒結溫度而改變，通常是介於 1 到 48 小時的範圍內。

本發明的高折射膜可以在一般條件下藉由上述之真空蒸發、濺鍍、離子鍍等方法中的任一種方法來進行組成物的汽化而製成。這些傳統方法可以進一步參閱 Leon I. Maissel 和 Reinhard Glang 所著之"薄膜技術手冊"，其中有更詳細的說明。也就是說，由此種氣相沈積用之組成物可產生混合氧化物之組成物的蒸氣，並且所得之蒸氣將沈積在基板上。被加熱之合成樹脂基板的溫度會隨著合成樹脂的耐熱性而改變，通常是介於 70 到 85°C 的範圍內。

依照本發明之方法，即使是在合成樹脂基板被加熱之汽化溫度爲 70 到 85°C 的低溫範圍內形成薄膜，其所形成的抗反射膜仍具有良好的耐熱性，而且其耐熱性很難隨著時間而跟著降低。

本發明之具有抗反射膜的光學元件不只是可用於眼鏡的鏡片，也可用於照相機的鏡頭、汽車的擋風玻璃、裝置於文字處理器之螢幕的濾光器等。

### 實例

本發明將參考以下的實例做更詳細的描述。依照以下所述的測試方法來量測依照下述實施例和比較實施例所製得

## 五、發明說明( 9 )

具有抗反射膜之光學元件的物理性質。

### (1)氣相沈積用之組成物的熔化情形：

依照下述標準來檢驗熔化情形：

UA : 沒有濺潑

A : 有一點濺潑

B : 經常發生濺潑

C : 總是發生濺潑

在本發明內文中，"濺潑"係定義為關於氣相沈積用之組成物之表面的情況程度。

### (2)微小外來物質的附著情形：

在氣相沈積完成之後，以肉眼來檢驗氣相沈積之鏡片表面上被濺潑的微小粒子附著之情形，依下述標準來如下評估：

UA : 沒有發現細小的外來物質

A : 發現 1-5 個細小的外來物質

B : 發現 6-10 個細小的外來物質

C : 發現 11 個或更多的細小外來物質

### (3)耐鹼性測試：

將鏡片浸泡在溫度為 20°C 的 10 重量%NaOH 水溶液中。經過 30 和 60 分鐘之後，檢驗塗膜是否已剝離，以及鏡片表面是否變得粗糙。

UA : 只發現很少的剝落點

A : 在整個表面上發現至多 0.1 毫米大小的數個小剝落點，或是少量直徑為 0.3 毫米左右的剝落點。

五、發明說明( 10 )

B : 剝落點的密度高於等級 A , 並且較大剝落點的比例也高於等級 A 。

C : 在表面上到處可發現約 0.3 毫米大小的剝落點 , 或是小剝落點的密度相當高 。

D : 在表面上到處可發現大量的剝落點 , 並且表面看起來為白色。所有其它比那些樣品還差的情況皆列為等級 D 。

(4)耐刮測試

以 #0000 鋼絲絨來摩擦表面 , 並且施以 1 公斤的重量。經過來回摩擦 20 回之後 , 依照下述標準來檢驗表面的狀況 :

UA : 少許刮痕

A : 輕微刮痕

B : 許多刮痕

C : 塗膜鼓起

(5)附著測試 :

依照 JIS-Z-1522 之規範 , 將表面割劃成 10×10 的十字切割 , 並且以 Cellotape 膠帶 (Nichiban 公司所生產的商品名稱)對十字切割進行三次剝離測試。計算仍殘留之十字切割數目。

(6)發光反射率 :

以日立公司所製造的 U-3410 分光光度計來測量發光反射率。

(7)發光透射率 :

以日立公司所製造的 U-3410 分光光度計來測量發光透射

## 五、發明說明( 11 )

率。

### (8)吸收率：

以 100%扣除發光反射率及發光透射率即可得到吸收率。

### (9)耐熱測試：

將具有抗反射膜之光學元件在形成氣相沈積膜之後，立即置入烘箱中加熱 1 小時，並且檢驗其是否產生裂痕。具體的說，首先在 50°C 的溫度下加熱 60 分鐘，並且以 5°C 的間隔逐漸提高溫度(每一個間隔持續 30 分鐘)，並且記錄它開始產生裂痕的溫度。

此外，將具有抗反射膜之光學元件在形成氣相沈積膜之後，立即將其曝露於空氣二個月，並且之後再進行如前所述的相同耐熱性測試。

實例 1、實例 4、比較實例 1 和比較實例 4:：

以一種含有 UV 吸收劑(2-羥基-4-正辛氧基苯甲酮)並且由二乙二醇碳酸雙丙酯為主要成份所製成之塑膠鏡片(CR-39：基板 A)做為塗佈抗反射膜的合成樹脂基板，該鏡片中所含有之主要成份和 UV 吸收劑的重量比率前者與後者相比為 99.97/0.03，且折射率為 1.499。

硬塗層(nd 1.50)的形成

將塑膠鏡片浸於含有 80 莫耳%的膠態二氧化矽和 20 莫耳%  $\gamma$ -環氧丙氧基丙基三甲氧矽烷的塗料溶液中，並且使其硬化而在形成一層硬塗層 A。

在實例 1 中，將其上帶有硬塗層的塑膠鏡片在 80°C 的溫度下加熱，並且以真空蒸發法(真空度為  $2 \times 10^{-5}$  托)在塗層

## 五、發明說明( 12 )

之上形成一層由  $\text{SiO}_2$  所構成的基層(折射率為 1.46, 厚度為  $0.4875 \lambda$  ( $\lambda = 500\text{nm}$ ))。接著, 再藉由加熱氣相沈積用之三成份組成物 A ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{ZrO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3 = 76:16.6:7.4$  重量%) 的方式在其上形成一層(折射率為 2.12, 厚度為  $0.0502 \lambda$ ), 其中該組成物係藉由將  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  粉末、 $\text{ZrO}_2$  粉末和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  粉末予以混合, 並且對所得之混合物在 300 公斤/平方公分的壓力下加壓, 接著用電子槍在輸出電流為 170 毫安的狀況下加熱, 使其在  $1300^\circ\text{C}$  的溫度下進行燒結; 進一步再於此層上方形成一層由  $\text{SiO}_2$  所構成的第一低折射層(折射率為 1.46, 厚度為  $0.0764 \lambda$ )。在第一低折射層之上, 以氣相沈積用之組成物 A 形成一層高折射層(折射率為 2.12, 厚度為  $0.4952 \lambda$ ); 並且再造一步在其上方形成一層由  $\text{SiO}_2$  所構成的第二低折射層(折射率為 1.46, 厚度為  $0.2372 \lambda$ ), 終而製得具有抗反射膜之塑膠鏡片。低折射層和高折射層的形成方式皆與形成基層時所使用之真空蒸發方式完全相同。

在實例 4 中, 以真空蒸發的相同方式來形成抗反射膜, 其中用來形成高折射層之氣相沈積用組成物 B 係將 1 重量% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加至氣相沈積用之組成物 A 中而製成的。

在比較實例 1 中, 以傳統的  $\text{ZrO}_2$  蒸氣源用來形成塗佈塑膠鏡片之抗反射膜的高折射層; 而在比較實例 4 時, 則是單獨使用氧化鋯一種蒸氣源來形成折射層。

實例 2、實例 5、比較實例 2 和比較實例 5:

將 142 份重的有機矽化合物,  $\gamma$ -環氧丙氧基丙基三甲氧矽烷置入一個玻璃容器中, 接著在其中滴入 1.4 份重的

## 五、發明說明( 13 )

0.01N 鹽酸和 32 份重的水，並予以攪拌。在滴入上述物質之後，攪拌 24 小時，而獲得一種水解的  $\gamma$ -環氧丙氧基丙基三甲氧矽烷溶液。在此溶液中加入 460 份重的氧化錫－氧化鋯複合溶膠(分散在甲醇中，金屬氧化物的總含量為 31.5 重量%，並且其平均粒徑為 10 到 15nm)、300 份重的乙基溶纖素、0.7 份的潤滑劑、矽界面活性劑和 8 份重的硬化劑，乙醯基丙酮酸鋁。將此混合物攪拌均勻，並且接著予以過濾，以製備一種塗料溶液。

### 硬塗層的形成

以一種鹼性水溶液預先處理一種塑膠鏡片基板(眼鏡用之塑膠鏡片，由保谷公司所製造的 EYAS 商品，其折射率為 1.60－基板 B)，並且將其浸在塗料溶液中。在浸入溶液中之後，以 20 公分/分鐘的抽拉速率將基板取出。接著，在 120°C 的溫度下加熱 2 小時，以形成一層硬塗層 B。

接下來，如下表中所列，形成一種 5 層的抗反射膜，以製成塑膠鏡片，其中用於氣相沈積用之組成物 A 係用來形成實例 2 中的第 2 和第 4 高折射層；用於氣相沈積用之組成物 B 係用來形成實例 5 中的抗反射膜；傳統的  $ZrO_2$  蒸氣源係用來形成比較實例 2 中的抗反射膜；而單獨使用的氧化鋯蒸氣源則係用來形成比較實例 5 中的抗反射膜。實例 3、實例 6、比較實例 3 和比較實例 6：

將 100 份重的有機矽化合物， $\gamma$ -環氧丙氧基丙基三甲氧矽烷置入一個玻璃容器中，接著在其中滴入 1.4 份重的 0.01N 鹽酸和 23 份重的水，並予以攪拌。在加入上述物質

## 五、發明說明( 14 )

後，攪拌 24 小時，而獲得一種水解的 T-環氧丙氧基丙基三甲氧矽烷溶液。另一方面，將 200 份重的無機微粒(由氧化鈦、氧化鋯和氧化矽等主要成份所組成的微粒複合溶膠，分散於甲醇中，總固體含量為 20 重量%，且平均粒徑為 5 到 15nm—其中，核心粒子中的鈦/矽原子數比為 10，而外殼相對於核心的重量比率為 0.25，這種溶膠係依照日本專利公開第 270620/1988 號所揭露之方法來製備)與 100 份重的乙基溶纖素、0.5 份重的潤滑劑(矽界面活性劑)和 3.0 份重的硬化劑(乙醯基丙酮酸鋁)混合在一起。將所得之混合物加至水解的  $\gamma$ -環氧丙氧基丙基三甲氧矽烷中，並且攪拌均勻。將其予以過濾，以製備一種塗料溶液。

## 硬塗層的形成

以一種鹼性水溶液預先處理一種塑膠鏡片基板(眼鏡用之塑膠鏡片，由保谷公司所製造的 Teslalid 商品，其折射率為 1.71—基板 C)，並且將其浸在塗料溶液中。在浸入溶液中之後，以 20 公分/分鐘的抽拉速率將基板取出。接著，在 120°C 的溫度下加熱 2 小時，以形成一層硬塗層 C。

接下來，如下表中所列，形成一種 5 層的抗反射膜，以製成塑膠鏡片，其中用於氣相沈積用之組成物 A 係用來形成實例 3 中的第 2、第 4 和第 6 高折射層；用於氣相沈積用之組成物 B 係用來形成實例 6 中的抗反射膜；傳統的  $ZrO_2$  蒸氣源係用來形成比較實例 3 中的抗反射膜；而單獨使用的氧化鋯蒸氣源則係用來形成比較實例 6 中的抗反射膜。

表 1 所示為實例和比較實例中之塑膠鏡片基板、硬塗層

## 五、發明說明( 15 )

、氣相沈積用之組成物和抗反射膜的組份層之厚度，以及其物理性質等數據。

在所有實例中和只使用氧化鋯來形成抗反射膜之高折射層的比較實例 4 到 6 中，皆是以離子預先處理過基板，並且高折射層的形成係藉由離子來輔助的。說的更明確一點，在離子預處理和離子輔助製程中，皆會使用氧氣。在離子預處理中，加速電壓為 150 伏特，電流為 100 毫安，並且曝露時間為 60 秒；而在離子輔助製程中，加速電壓為 100 伏特，加速電流為 20 毫安。在比較實例 1 到 3 中，其中傳統的  $ZrO_2$  蒸氣源被用來形成抗反射膜的高折射層，其基板並沒有以離子預處理，而所形成的高折射層並不是藉由離子輔助的。

如同表 1 中所示，被用於實例 1 到 6 中之本發明的氣相沈積用組成物 A 和 B 可避免發生濺潑，並且能穩定沈積。

在表 1 中同時也顯示出，在使用任何一種本發明之氣相沈積組成物 A 或 B 的實例 1 到 6 中，其塗有抗反射膜的塑膠鏡片與比較實例 1 到 6 中塗有抗反射膜的塑膠鏡片相比，皆具有較佳的耐熱性，並且它們的耐熱性隨著時間只會略為減少。

### 實例 7 到實例 18

在不藉由離子輔助的情況下，依實例 1 到 6 的相同方式及表 2 和表 3 中所示的條件下，形成一種抗反射膜，並且測試其性質。雖然未藉由離子輔助，但仍可獲得良好的

## 五、發明說明( 16 )

物理性質，如表 2 和表 3 中所示。

在這些表中， $\lambda$  係指所使用光的波長，並且  $\lambda = 500\text{nm}$ 。

在上表中所指的組成物 A 和組成物 B 係指由組成物 A 或組成物 B 所形成的薄層。

本申請書中所陳述的發明實例僅為本發明的較佳實例。然而，具有介於實例間所示之組成物組成之間比例的組成物也是較偏好的選擇。同樣的，厚度介於實例之間所揭示之厚度的抗反射膜也是較偏好的選擇。最後，具有如實例之間所揭露之層狀結構的光學元件也是較偏好的選擇。

本發明的優點

由上述的實例可明顯的看出，本發明可獲得一種具抗反射膜及良好耐熱性的光學元件，其耐熱性隨著時間只會略為減低，即使是必須於低溫下使抗反射膜氣相沈積於合成樹脂基板上。

此外，使用本發明之組成物，以及依照本發明之抗反射膜的形成方法 可以在較短的時間內形成高折射層，同時完全不會破壞其內有的良好物理性質。本發明的組成物和方法可確保高的操作效率。

表 1-1

塑膠鏡片基板	實例 1	實例 2	實例 3	實例 4	實例 5	實例 6
硬塗層	基板 A	基板 B	基板 C	基板 A	基板 B	基板 C
第 1 層 氣相沈積用之組成物 厚度(λ)	層 A SiO <sub>2</sub> 0.4875	層 B SiO <sub>2</sub> 0.0947	層 C SiO <sub>2</sub> 0.0908	層 A SiO <sub>2</sub> 0.3871	層 B SiO <sub>2</sub> 0.0426	層 C SiO <sub>2</sub> 0.0727
第 2 層 氣相沈積用之組成物 厚度(λ)	組成物 A 0.0502	組成物 A 0.0348	組成物 A 40.44	組成物 B 0.052	組成物 B 0.0498	組成物 B 0.0226
第 3 層 氣相沈積用之組成物 厚度(λ)	SiO <sub>2</sub> 0.0764	SiO <sub>2</sub> 0.5839	SiO <sub>2</sub> 0.5839	SiO <sub>2</sub> 0.022	SiO <sub>2</sub> 0.0227	SiO <sub>2</sub> 0.033
第 4 層 氣相沈積用之組成物 厚度(λ)	組成物 A 0.4952	組成物 A 0.132	組成物 A 0.5809	組成物 B 0.5204	組成物 B 0.5004	組成物 B 0.5402
第 5 層 氣相沈積用之組成物 厚度(λ)	SiO <sub>2</sub> 0.2372	SiO <sub>2</sub> 0.0691	SiO <sub>2</sub> 0.1297	SiO <sub>2</sub> 0.2572	SiO <sub>2</sub> 0.0781	SiO <sub>2</sub> 0.1097
第 6 層 氣相沈積用之組成物 厚度(λ)			組成物 A 0.1747			組成物 B 0.0226
第 7 層 氣相沈積用之組成物 厚度(λ)			SiO <sub>2</sub> 0.2853			SiO <sub>2</sub> 0.2527
氣相沈積用之組成物的溶化情形	UA	UA	UA	UA	UA	UA
細小粒子的附著情形	UA	UA	UA	UA	UA	UA
耐鹼性	UA	UA	UA	UA	UA	UA
耐刮性	UA	UA	UA	UA	UA	UA
薄膜附著性	100	100	100	100	100	100
發光反射率 Y(%)	0.458	0.48	0.5	0.476	0.561	0.486
發光透射率 Z(%)	99.01	99.223	99.289	99.002	99.23	99.301
吸收率, 100-Y-Z(%)	0.532	0.297	0.211	0.522	0.209	0.213
耐熱性(°C)	100	100	100	100	100	100
在曝露於開放空氣中 2 個月後的耐熱性(°C)	85	85	85	80	80	80

五、發明說明( 17 )

表 1-2

塑膠鏡片基板	比較實例 1	比較實例 2	比較實例 3	比較實例 4	比較實例 5	比較實例 6
硬塗層	基板 A	基板 B	基板 C	基板 A	基板 B	基板 C
第 1 層 氣相沈積用之組成物 厚度(λ)	層 A SiO <sub>2</sub> 1.2444	層 B SiO <sub>2</sub> 0.3625	層 C SiO <sub>2</sub> 0.561	層 A SiO <sub>2</sub> 0.3871	層 B SiO <sub>2</sub> 0.0426	層 C SiO <sub>2</sub> 0.0727
第 2 層 氣相沈積用之組成物 厚度(λ)	ZrO <sub>2</sub> 0.0635	ZrO <sub>2</sub> 0.0636	ZrO <sub>2</sub> 0.0637	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0.0518	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0.0598	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0.0126
第 3 層 氣相沈積用之組成物 厚度(λ)	SiO <sub>2</sub> 0.0587	SiO <sub>2</sub> 0.0588	SiO <sub>2</sub> 0.0589	SiO <sub>2</sub> 0.022	SiO <sub>2</sub> 0.0227	SiO <sub>2</sub> 0.033
第 4 層 氣相沈積用之組成物 厚度(λ)	ZrO <sub>2</sub> 0.4204	ZrO <sub>2</sub> 0.4205	ZrO <sub>2</sub> 0.4206	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0.5129	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0.5044	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0.5329
第 5 層 氣相沈積用之組成物 厚度(λ)	SiO <sub>2</sub> 0.253	SiO <sub>2</sub> 0.2531	SiO <sub>2</sub> 0.2832	SiO <sub>2</sub> 0.2572	SiO <sub>2</sub> 0.0781	SiO <sub>2</sub> 0.1097
第 6 層 氣相沈積用之組成物 厚度(λ)			ZrO <sub>2</sub> 0.4206			Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0.0526
第 7 層 氣相沈積用之組成物 厚度(λ)			SiO <sub>2</sub> 0.253			SiO <sub>2</sub> 0.2527
氣相沈積用之組成物的溶化情形	UA	UA	UA	B	B	B
細小粒子的附著情形	UA	UA	UA	B	B	B
耐鹼性	UA 到 A	UA	UA	UA 到 A	UA 到 A	A
耐刮性	UA 到 A	UA	UA	UA	UA	UA
薄膜附著性	98	99	98	100	100	100
發光反射率 Y(%)	0.476	0.476	0.476	1.025	1.442	1.352
發光透射率 Z(%)	99.002	99.002	99.002	97.568	96.89	97.063
吸收率, 100-Y-Z(%)	0.522	0.522	0.522	1.407	1.668	1.585
耐熱性(°C)	85	85	85	85	85	85
在曝露於開放空氣中 2 個月後的耐熱性(°C)	50	50	60	80	80	80

五、發明說明( 18 )

五、發明說明( 19 )

表 2

塑膠鏡片基板	實例 7	實例 8	實例 9	實例 10	實例 11	實例 12
硬塗層	基板 A	基板 B	基板 C	基板 A	基板 B	基板 C
第 1 層 氣相沈積用之組成物 厚度(λ) <sup>1</sup>	層 A SiO <sub>2</sub> 0.0971	層 B SiO <sub>2</sub> 0.4728	層 C SiO <sub>2</sub> 0.0843	層 A SiO <sub>2</sub> 0.0501	層 B SiO <sub>2</sub> 0.4728	層 C SiO <sub>2</sub> 0.0843
第 2 層 氣相沈積用之組成物 厚度(λ)	組成物 A 0.01	組成物 A 0.0759	組成物 A 0.0379	組成物 B 0.0382	組成物 B 0.0759	組成物 B 0.0379
第 3 層 氣相沈積用之組成物 厚度(λ)	SiO <sub>2</sub> 0.5783	SiO <sub>2</sub> 0.0455	SiO <sub>2</sub> 0.5031	SiO <sub>2</sub> 0.6107	SiO <sub>2</sub> 0.0455	SiO <sub>2</sub> 0.5031
第 4 層 氣相沈積用之組成物 厚度(λ)	組成物 A 0.0553	組成物 A 0.4209	組成物 A 0.065	組成物 B 0.0625	組成物 B 0.4209	組成物 B 0.065
第 5 層 氣相沈積用之組成物 厚度(λ)	SiO <sub>2</sub> 0.0681	SiO <sub>2</sub> 0.2315	SiO <sub>2</sub> 0.0456	SiO <sub>2</sub> 0.072	SiO <sub>2</sub> 0.2315	SiO <sub>2</sub> 0.0456
第 6 層 氣相沈積用之組成物 厚度(λ)	組成物 A 0.4777		組成物 A 0.4362	組成物 B 0.5104		組成物 B 0.4362
第 7 層 氣相沈積用之組成物 厚度(λ)	SiO <sub>2</sub> 0.2365		SiO <sub>2</sub> 0.2347	SiO <sub>2</sub> 0.2511		SiO <sub>2</sub> 0.2347
氣相沈積用之組成物的熔化情形	UA	UA	UA	UA	UA	UA
細小粒子的附著情形	UA	UA	UA	UA	UA	UA
耐鹼性	UA	UA	UA	UA	UA	UA
耐刮性	UA	UA	UA	UA	UA	UA
薄膜附著性	100	100	100	100	100	100
發光反射率 Y(%)	0.86	0.85	0.86	0.86	0.85	0.86
發光透射率 Z(%)	99.01	99.01	99	99.002	99.02	99
吸收率, 100-Y-Z(%)	0.13	0.14	0.14	0.138	0.13	0.14
耐熱性(°C)	100	100	100	100	100	100
在曝露於開放空氣中 2 個月後的耐熱性(°C)	85	85	85	85	85	85

五、發明說明( 20 )

表 3

	實例 13	實例 14	實例 15	實例 16	實例 17	實例 18
塑膠鏡片基板	基板 A	基板 B	基板 C	基板 A	基板 B	基板 C
硬塗層	層 A	層 B	層 C	層 A	層 B	層 C
第 1 層 氣相沈積用之組成物 厚度(λ)	SiO <sub>2</sub> 0.459	SiO <sub>2</sub> 0.4568	SiO <sub>2</sub> 0.0698	SiO <sub>2</sub> 0.801	SiO <sub>2</sub> 0.6121	SiO <sub>2</sub> 0.1123
第 2 層 氣相沈積用之組成物 厚度(λ)	組成物 A 0.0458	組成物 A 0.0549	組成物 A 0.0407	組成物 A 0.032	組成物 A 0.0465	組成物 A 0.0287
第 3 層 氣相沈積用之組成物 厚度(λ)	SiO <sub>2</sub> 0.0809	SiO <sub>2</sub> 0.0671	SiO <sub>2</sub> 0.5275	SiO <sub>2</sub> 0.102	SiO <sub>2</sub> 0.1004	SiO <sub>2</sub> 0.5762
第 4 層 氣相沈積用之組成物 厚度(λ)	組成物 A 0.14	組成物 A 0.1194	組成物 A 0.1179	組成物 A 0.143	組成物 A 0.16	組成物 A 0.1035
第 5 層 氣相沈積用之組成物 厚度(λ)	SiO <sub>2</sub> 0.0597	SiO <sub>2</sub> 0.0543	SiO <sub>2</sub> 0.0873	SiO <sub>2</sub> 0.0584	SiO <sub>2</sub> 0.0519	SiO <sub>2</sub> 0.1017
第 6 層 氣相沈積用之組成物 厚度(λ)	組成物 A 0.172	組成物 A 0.1658	組成物 A 0.1731	組成物 A 0.1603	組成物 A 0.1685	組成物 A 0.1484
第 7 層 氣相沈積用之組成物 厚度(λ)	SiO <sub>2</sub> 0.2795	SiO <sub>2</sub> 0.2673	SiO <sub>2</sub> 0.2839	SiO <sub>2</sub> 0.287	SiO <sub>2</sub> 0.2911	SiO <sub>2</sub> 0.309
氣相沈積用之組成物的熔化情形	UA	UA	UA	UA	UA	UA
細小粒子的附著情形	UA	UA	UA	UA	UA	UA
耐蝕性	UA	UA	UA	UA	UA	UA
耐刮性	UA	UA	UA	UA	UA	UA
薄膜附著性	100	100	100	100	100	100
發光反射率 Y(%)	0.84	0.84	0.92	0.8	1.02	1.05
發光透射率 Z(%)	99.01	99	98.9	99	98.74	98.7
吸收率,100-Y-Z(%)	0.15	0.16	0.18	0.2	0.24	0.25
耐熱性(°C)	100	110	100	100	100	100
在曝露於開放空氣中 2 個月後的耐熱性(°C)	85	85	85	85	95	85

四、中文發明摘要(發明之名稱：**蒸氣沈積用組成物，用以形成抗反射膜之方法及光學元件**)

本發明之目的在於提供一種在合成樹脂基板上有形成一種多層式抗反射膜之光學元件的製法，其中所形成的抗反射膜具有良好的耐熱性，並且隨著時間它的耐熱性只會略為減少。這種方法可以在較短的時間週期內形成高折射層，而不會減損這些層內所具有的良好物理性質。

這種多層式的抗反射膜中至少有一個高折射層含有氧化鈮、氧化鋯、氧化釷和視情況需要的氧化鋁。

英文發明摘要(發明之名稱：**COMPOSITION FOR VAPOR DEPOSITION, METHOD FOR FORMING ANTIREFLECTION FILM USING IT, AND OPTICAL ELEMENT**)

It is an object of the invention to provide a method for producing an optical element having a multi-layered antireflection film formed on a synthetic resin substrate, in which the antireflection film formed has good heat resistance, and its heat resistance lowers little with time. The method makes it possible to form high-refraction layers within a shorter period of time, not detracting from the good physical properties intrinsic to the layers.

At least one high-refraction layer of the multi-layered anti-reflection film contains niobium oxide, zirconium oxide, yttrium oxide, and optionally aluminum oxide.

# 公告本

I231864

申請日期	90-11-06
案號	90127502
類別	G02B1/11

(以上各欄由本局填註)

0117139  
 (93年5月4日修正)

## 發明專利說明書

一、發明名稱	中文	蒸氣沈積用組成物，用以形成抗反射膜之方法及光學元件
	英文	COMPOSITION FOR VAPOR DEPOSITION, METHOD FOR FORMING ANTIREFLECTION FILM USING IT, AND OPTICAL ELEMENT
二、發明人	姓名	1.三石剛史 2.嘉村齊(嘉村齊) 3.新出謙一
	國籍	4.武井博基 5.小林明德 6.高橋幸弘 7.渡邊裕子
	住、居所	1.-7.皆屬日本  1.日本國東京都新宿區中落合2丁目7番5號 ホーヤ株式会社内 2.-7.皆同上
三、申請人	姓名 (名稱)	HOYA 股份有限公司 (HOYA 株式会社)
	國籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本國東京都新宿區中落合2丁目7番5號
	代表人姓名	鈴木洋

## 六、申請專利範圍

第 90127502 號「蒸氣沈積用組成物，用以形成抗反射膜之方法及光學元件」專利案

(93 年 10 月 18 日修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種含有氧化鈮、氧化鋯和氧化釷之組成物，其中氧化鈮(以  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  計)、氧化鋯(以  $\text{ZrO}_2$  計)、以及氧化釷(以  $\text{Y}_2\text{O}_3$  計)之量基於組成物的總量計係分別為 60 到 90 重量%、5 到 20 重量%、以及 5 到 35 重量%。
2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其尚含有氧化鋁。
3. 如申請專利範圍第 2 項之組成物，其中氧化鋁含量(以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  計)係為氧化鈮、氧化鋯和氧化釷總量之 0.3 到 7.5 重量%。
4. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其係適合於氣相沈積中使用。
5. 一種形成抗反射膜的方法，其包括將一種含有氧化鈮、氧化鋯和氧化釷之組成物予以燒結，將所得之氧化物予以氣化，以及使該蒸氣沈積於基板上；其中該組成物內氧化鈮(以  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  計)、氧化鋯(以  $\text{ZrO}_2$  計)、以及氧化釷(以  $\text{Y}_2\text{O}_3$  計)之量基於組成物的總量計係分別為 60 到 90 重量%、5 到 20 重量%、以及 5 到 35 重量%。
6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中基板為一種塑膠基板，其上視情況需要地具有一或多層塗層。

## 六、申請專利範圍

7. 如申請專利範圍第 5 項之抗反射膜的方法，其係與離子輔助方法相結合。
8. 一種抗反射膜，包含交替出現的一或多層氧化矽層，和一或多層的薄層；該薄層係將一種含有氧化鈮、氧化鋯和氧化釷之組成物予以燒結，將所得之氧化物予以氯化，以及使該蒸氣沈積於基板上；其中該組成物內氧化鈮(以  $Nb_2O_5$  計)、氧化鋯(以  $ZrO_2$  計)、以及氧化釷(以  $Y_2O_3$  計)之量基於組成物的總量計係分別為 60 到 90 重量%、5 到 20 重量%、以及 5 到 35 重量%。
9. 如申請專利範圍第 8 項之抗反射膜，其係用於光學元件。
10. 如申請專利範圍第 9 項之抗反射膜，其中光學元件係選自包括眼鏡用之鏡片、相機用之鏡頭、汽車用之擋風玻璃和裝置於文字處理器之螢幕的濾光器的組群。
11. 一種光學元件，其在塑膠基板上有形成一層硬塗層，並且其上有形成一種抗反射膜，包含交替出現的一或多層氧化矽層，和一或多層的薄層；該薄層係將一種含有氧化鈮、氧化鋯和氧化釷之組成物予以燒結，將所得之氧化物予以氯化，以及使該蒸氣沈積於基板上；其中該組成物內氧化鈮(以  $Nb_2O_5$  計)、氧化鋯(以  $ZrO_2$  計)、以及氧化釷(以  $Y_2O_3$  計)之量基於組成物的總量計係分別為 60 到 90 重量%、5 到 20 重量%、以及 5 到 35 重量%。

六、申請專利範圍

12. 如申請專利範圍第 11 項之光學元件，其係選自包括眼鏡用之鏡片、相機用之鏡頭、汽車用之擋風玻璃和裝置於文字處理器之螢幕的濾光器的組群。