

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G02B 1/11 (2006.01)

C23C 16/44 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410092298.X

[45] 授权公告日 2006年9月27日

[11] 授权公告号 CN 1277128C

[22] 申请日 2001.11.30

[21] 申请号 200410092298.X

分案原申请号 01142543.1

[30] 优先权

[32] 2000.11.30 [33] JP [31] 364928/2000

[71] 专利权人 HOYA 株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 三石刚史 嘉村齐 新出谦一
武井博基 小林明德 高桥幸弘
渡边裕子

审查员 黄金龙

[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

代理人 王杰

权利要求书 2 页 说明书 15 页

[54] 发明名称

带有抗反射膜的光学元件的生产方法

[57] 摘要

本申请的目的是提供一种汽相沉积用组合物的生产方法，并提供一种汽相沉积用组合物，它即便靠低温汽相沉积也能在基材上形成高折射层，因而确保了抗反射膜具有良好的耐划伤性、良好的耐化学性和良好的耐热性，且其耐热性随时间降低很少；以及提供一种带有这种抗反射膜的光学元件的生产方法。通过提供一种汽相沉积用组合物的生产方法，该方法包括烧结由含有二氧化钛和五氧化二铌的蒸汽源混合而成的蒸汽源混合物；提供一种含有二氧化钛和五氧化二铌的汽相沉积用组合物；以及提供一种带有抗反射膜的光学元件的生产方法，该方法包括汽化汽相沉积用组合物，并将产生的蒸汽沉积在基材上以在其上形成抗反射膜的高折射层，从而达到了本发明的目的。

1. 具有抗反射膜的光学元件的生产方法，其中抗反射膜的高折射层由下述步骤形成：烧结包含含有二氧化钛和五氧化二铌的蒸汽源混合物的组合物，汽化该烧结过的组合物并将产生的蒸汽沉积到合成树脂基材上，其中蒸汽源混合物中二氧化钛的量以 TiO_2 计为 30-75%重量，其中蒸汽源混合物中五氧化二铌的量以 Nb_2O_5 计为 25-70%重量，其沉积产生的蒸汽的过程中，合成树脂基材保持在 65-100℃ 的温度范围。

2. 权利要求 1 的方法，其中蒸汽源混合物还含有选自氧化锆和氧化钇的至少一种化合物。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其中蒸汽源混合物还含有选自五氧化二钽和氧化铝的至少一种化合物。

4. 权利要求 1 或 2 的方法，包括在合成树脂基材上形成硬涂层并烧结所述组合物，汽化该烧结的组合物并将产生的蒸汽沉积在该硬涂层上。

5. 权利要求 3 的方法，包括在合成树脂基材上形成硬涂层并烧结所述组合物，汽化该烧结的组合物并将产生的蒸汽沉积在该硬涂层上。

6. 权利要求 1 或 2 的方法，其中抗反射膜的低折射膜由二氧化硅制成。

7. 权利要求 3 的方法，其中抗反射膜的低折射膜由二氧化硅制成。

8. 权利要求 4 的方法，其中抗反射膜的低折射膜由二氧化硅制成。

9. 权利要求 5 的方法，其中抗反射膜的低折射膜由二氧化硅制成。

10. 权利要求 1 或 2 的方法，其中抗反射膜的低折射膜由二氧化硅制成。

11. 权利要求 3 的方法，其中抗反射膜的低折射膜由二氧化硅制成。

12. 权利要求 4 的方法，其中抗反射膜的低折射膜由二氧化硅制成。

13. 权利要求 5 的方法，其中抗反射膜的低折射膜由二氧化硅制成。

带有抗反射膜的光学元件的生产方法

技术领域

本发明涉及一种用以形成抗反射膜的汽相沉积用组合物的生产方法、一种汽相沉积用组合物、以及一种带有抗反射膜的光学元件的生产方法。具体地说，本发明涉及下述的汽相沉积用组合物的生产方法和汽相沉积用组合物：它们即便靠低温汽相沉积也能形成高折射层，从而获得了一种具有良好的耐划伤性、良好的耐化学性、良好的耐热性且耐热性随时间降低很少的抗反射膜；本发明还涉及带有这种抗反射膜的光学元件的生产方法。

背景技术

为了改进包含合成树脂的光学元件的表面反射性，公知的是在合成树脂的表面上形成抗反射膜。为了增强膜的抗反射性，一般使用低折射层与高折射层交替的层合。具体地说，为了弥补合成树脂易划伤的缺陷，通常用二氧化硅作为蒸汽源以在基材上形成低折射层，因为所形成的膜是硬的。另一方面，用二氧化锆、五氧化二钽和二氧化钛作为蒸汽源以在基材上形成高折射层。具体地说，为了形成具有低反射性的抗反射膜，应选择具有较高折射性的物质作为抗反射膜的高折射层。为此，通常使用二氧化钛。

但是，在用电子束加热由二氧化钛粉末烧结而成的蒸汽源以使其汽化以便沉积在基材上时，蒸汽源被分解为 $\text{TiO}_{(2-X)}$ 并产生氧气。这样形成的氧气存在于蒸汽源周围的大气中，并使来自蒸汽源的 $\text{TiO}_{(2-X)}$ 蒸汽在达到基材前氧化。因此，蒸汽源在基材上形成了光吸收性小的膜。而另一方面，氧气干扰了朝着基材运动的蒸汽成分，因而妨碍了在基材上成膜。此外，在用电子束加热由二氧化钛粉末烧结而成的蒸汽源

时，蒸汽源熔化，因此通常被用作衬里。在该阶段， $\text{TiO}_{(2-x)}$ 蒸汽的导电性升高，施加给蒸汽源的电子束中的电子因而逃逸到衬里上。这就引起电子束损失，汽相沉积体系因此需要足以弥补该损失的更高的能量。另一方面，当将仅由二氧化钛制成的丸用于汽相沉积时，成膜速度低。在施加电子束时，出现了丸易破裂的问题。

包含合成树脂的光学元件的问题是，对这种结构进行汽相沉积时的加热温度不能提高。由于这种限制，由二氧化钛在这种光学元件上形成的膜的密度不能令人满意，而且膜的折射性不够高。另外，这种膜的耐划伤性和耐化学性也不令人满意。为了弥补这些缺陷，通常采用离子协助的汽相沉积，但是用于此目的的离子枪很昂贵，因此增加了生产成本。

包含合成树脂的光学元件、尤其是眼镜用透镜通常是这样布置的：在塑料透镜基材上形成有机硬涂膜以改进经涂覆透镜的耐划伤性，在硬涂膜上形成无机抗反射膜。对于眼镜透镜而言，希望有一种带有抗反射性优异的抗反射膜的新光学元件，希望其中的抗反射膜具有优异的耐磨强度和良好的耐热性，并希望其耐热性不随时间降低。

发明内容

为了解决以上概括的这些问题，我们—本发明的发明人完成了本发明。本发明的第一个目的是提供一种适用于汽相沉积的组合物的生产方法以及一种适用于汽相沉积的组合物；其优点是，该组合物即便是在合成树脂基材上也能形成高折射层，所述的合成树脂基材必须在低温、短时间、且不使用离子枪或等离子体设备的条件下进行汽相沉积；不损伤所形成的高折射层所固有的良好物理性能，即，所形成的高折射层具有高折射性；而且，包含着形成在这种合成树脂基材上的高折射层的抗反射膜具有良好的耐划伤性、良好的耐化学性和良好的耐热性，且抗反射膜的耐热性随时间降低很少。

本发明的第二个目的是提供一种光学元件，它包含着带有抗反射膜

的合成树脂基材，其中的抗反射膜具有良好的耐划伤性、良好的耐化学性和良好的耐热性，且抗反射膜的耐热性随时间降低很少。

我们 - 本发明的发明人进行了努力的研究以开发一种具备上述所希望性能的眼镜用塑料透镜，结果发现，当通过汽相沉积法由蒸汽源（由二氧化钛与五氧化二铌的混合物烧结而成）在塑料透镜基材上形成抗反射膜时，我们能够达到上述目的，从而引出本发明。

具体地说，本发明提供了一种组合物的生产方法，该方法包括烧结由蒸汽源混合而成的蒸汽源混合物，所述蒸汽源含有二氧化钛和五氧化二铌；还提供了一种含有二氧化钛和五氧化二铌的组合物。

本发明还提供了一种带有抗反射膜的光学元件的生产方法，其中抗反射膜的高折射层由下述步骤形成：烧结包含含有二氧化钛和五氧化二铌的蒸汽源混合物的组合物，汽化该烧结过的组合物并将产生的蒸汽沉积到合成树脂基材上，其中蒸汽源混合物中二氧化钛的量以 TiO_2 计为 30-75%重量，其中蒸汽源混合物中五氧化二铌的量以 Nb_2O_5 计为 25-70%重量。

具体实施方式

以下将详细阐述本发明。

本发明汽相沉积用组合物的生产方法包括烧结由蒸汽源混合而成的蒸汽源混合物，所述蒸汽源含有二氧化钛和五氧化二铌。

本发明的组合物含有二氧化钛和五氧化二铌。

本发明光学元件的生产方法包括将组合物汽化，并将生成的蒸汽沉积在基材上，从而在基材上形成抗反射膜的高折射层。

用来制备组合物的本发明方法包括烧结含有二氧化钛粉末和五氧化二铌粉末的混合物。通过混合二氧化钛粉末和五氧化二铌粉末就可制成含有二氧化钛和五氧化二铌的组合物。在该方法中，五氧化二铌因其熔点低而首先熔化，此后，二氧化钛熔化。在熔化和汽化过程中，由于熔融二氧化钛的蒸汽压大于熔融五氧化二铌的蒸汽压，因而到达基材上的二氧化钛蒸汽的量通常高于到达基材上的五氧化二铌蒸汽的量。另外，因为由二氧化钛分解所产生的氧气分压低，所以即便施加给蒸汽源的电子束的能量低，也能够 在基材上快速成膜。优选地，二

氧化钛与五氧化二铌的混合比应使二氧化钛的量(以 TiO_2 计)为 30-75%重量,更优选为 30-50%重量,并使五氧化二铌的量(以 Nb_2O_5 计)为 25-70%重量,更优选为 50-70%重量。

如果五氧化二铌的混合比大于 70%重量,到达缺少氧的基材上的五氧化二铌的量增加,另外,由二氧化钛分解所产生的氧气减少。如果低于该值,抗反射膜就可能获得非常低的光吸收性。

为了制备本发明的汽相沉积用组合物,可以用任何适当的常用方法来压制蒸汽源混合物。例如,可采用至少 $200\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力,压制速度可以控制得使压制成的块中不含空气间隙。压制成的块的烧结温度随着蒸汽源组合物中氧化物组分的混合比而变化,但可以在 $1000-1400^\circ\text{C}$ 的范围内。烧结时间可由烧结温度等决定,通常可在 1-48 小时的范围内。

在用电子束加热时,含有二氧化钛和五氧化二铌的汽相沉积用组合物熔化,并经常形成暴沸物和/或飞溅物。如果在由组合物形成抗反射膜的过程中所产生的组合物的飞溅物到达了正在被加工成涂覆制品的基材上,就会导致针孔、膜剥落以及由外来物质引起的缺陷。此外,飞溅物降低了所形成的抗反射膜的包括耐化学性和耐热性在内的性能。为了防止组合物形成暴沸物和飞溅物,最好是向二氧化钛粉末和五氧化二铌粉末的混合物中加入氧化锆和/或氧化钇,并将所得的混合物烧结成本发明的汽相沉积用组合物。以二氧化钛和五氧化二铌的总量为 100 重量份计,优选地,要加入的氧化锆(以 ZrO_2 计)和/或氧化钇(以 Y_2O_3 计)的总量为 3-46 重量份,更优选为 10-20 重量份。

就层构造而言,抗反射膜包括 $\lambda/4-\lambda/4$ 双层膜(在本专利申请中,除了另作说明的以外, λ 一般在 $450\text{nm}-550\text{nm}$ 范围内,典型值为 500nm),还包括 $\lambda/4-\lambda/4-\lambda/4$ 或 $\lambda/4-\lambda/2-\lambda/4$ 三层膜。但不限于此,抗反射膜可以是任何其他四层或多层膜。离基材最近的第一低折射层可以是任何已知的双层等价膜、三层等价膜或其他的复合膜。

本发明光学元件的底材优选由合成树脂形成。就此而言,例如,甲基丙烯酸甲酯均聚物是有用的,甲基丙烯酸甲酯与一种或多种其他单

体的共聚物、二甘醇双烯丙基碳酸酯均聚物、二甘醇双烯丙基碳酸酯与一种或多种其他单体的共聚物、含硫共聚物、含卤素共聚物、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、不饱和聚酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚氨酯等也是有用的。

为了在这种合成树脂基材上形成抗反射膜，最好是先用浸涂、旋涂或类似的方法在合成树脂基材的表面上形成含有有机硅聚合物的硬涂层，然后在硬涂层上形成抗反射膜。硬涂层及其制备方法公开在 EP 1041404 中。为了改进合成树脂基材与抗反射膜之间的粘附性、耐划伤性等，最好是在合成树脂基材与抗反射膜之间、或是在合成树脂基材表面上形成的硬涂层与抗反射膜之间布置一个底涂层。该底涂层例如可以是氧化硅或类似物的汽相沉积膜。合适的底涂层公开在 EP 964019 中。

抗反射膜例如可由下述方法形成。

优选地，用二氧化硅作为抗反射膜的低折射层以改进耐划伤性和耐热性；高折射层可以这样形成：加热由二氧化钛 (TiO_2) 粉末、五氧化二铌 (Nb_2O_5) 粉末、以及任选的氧化锆 (ZrO_2) 粉末和/或氧化钇 (Y_2O_3) 粉末混合，然后压制所得的混合物，再将其烧结而形成的丸，并将其蒸发（例如用电子束），从而将所得蒸汽沉积在基材上。用这种方式，抗反射膜在基材上形成。优选使用可以缩短汽相沉积时间的烧结材料。

如需要，本发明的汽相沉积用组合物可进一步包含任何其他金属氧化物，如 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 等，只要它们不损害组合物的上述效果即可。优选地，其他金属氧化物的总量在 2-30 重量份范围内。

在本发明汽相沉积用组合物的汽相沉积方法中，例如，高折射层可以这样形成：在一般条件下，采用真空蒸发、溅射、离子电镀或类似方法中的任何方法使组合物汽化。具体地说，是将汽相沉积用组合物汽化以形成混合的氧化物蒸汽，并将所得的蒸汽沉积到基材上。

本发明的汽相沉积用组合物即便是在合成树脂基材（这种基材在汽相沉积期间必须保持 65-100℃ 的低温）上也能形成高折射层，而且这

样形成的抗反射膜的耐划伤性、耐化学性和耐热性均良好，此外，抗反射膜的耐热性随时间降低很少。

本发明的汽相沉积用组合物不仅可以作为眼镜用透镜的抗反射膜，而且可以作为照相机、监视器的显示器、汽车挡风玻璃、甚至是滤光片等用的抗反射膜。

实施例

下面将参照以下实施例更详细地阐述本发明，但这些实施例不是为了限制本发明的范围。

实施例 1-3 和对比例 1 (生产汽相沉积用组合物) :

按照表 1 中的混合比将二氧化钛、五氧化二铌、氧化锆和氧化钇混合，压制，并在 1250℃ 烧结 1 小时，从而制成作为汽相沉积用组合物的丸。

采用真空蒸发方式用这种丸在平板玻璃基材上形成了厚度为 $1/2\lambda$ ($\lambda=500\text{nm}$) 的单层高折射膜。按照下述测试方法对样品进行以下测试：(1) 汽相沉积用组合物的熔融状况，(2) 细颗粒的附着状况，(3) 吸光度，(4) 折射率，和 (5) 成膜速度。结果列在表 1 中。

(1) 汽相沉积用组合物的熔融状况：

按照以下标准检验并评价沉积期间汽相沉积用组合物的熔化状况：

UA: 不飞溅。

A: 少量飞溅。

B: 频繁飞溅。

C: 始终飞溅。

本发明中，“飞溅”被定义为汽相沉积用组合物表面状况的程度。

(2) 细颗粒的附着状况：

汽相沉积后，按照以下标准检验并评价在汽相沉积过程中由飞溅等引起的细颗粒在平板玻璃上附着的状况：

UA: 未发现细小外来物质。

A: 发现 1-5 个细小外来物质。

B: 发现 6-10 个细小外来物质。

C: 发现 11 个或 11 个以上的细小外来物质。

(3) 吸光度:

用分光光度计测量涂有单层 $1/2\lambda$ 膜的基材的光谱透射率和光谱反射率。由测得的数据得到了光透射率和光反射率。按照数值公式 $100\% - (\text{光透射率} + \text{光反射率})$ 得到了吸光度。

(4) 折射率:

用分光光度计测量形成在平板玻璃基材上的单层 $1/2\lambda$ 膜的光谱反射率。将玻璃基材的折射率、分布数据和测得的数据输入到一种优化程序中。

(5) 成膜速度:

在形成单层 $1/2\lambda$ 膜的过程中, 在下述条件下将电子束施加到膜上, 并用分光光度计测量玻璃基材上形成的膜的厚度。用该数据除以成膜所花费的实际时间, 就得到了成膜速度 ($\text{\AA}/\text{sec}$)。

进行电子束照射的条件:

使用的电子枪: 由 JEOL Ltd.制造的 JST-3C

加速电压: 6 kV

灯丝电流: 190 mA

初始真空度: $2.66 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ($2.0 \times 10^{-5} \text{Torr}$)

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1
二氧化钛 (重量份)	59.5	42.5	30.0	100.0
五氧化二铌 (重量份)	25.5	42.5	55.0	0.0
氧化锆 (重量份)	10.0	10.0	10.0	0.0
氧化钇 (重量份)	5.0	5.0	5.0	0.0
熔融状况	UA	UA	UA	B
细颗粒附着状况	UA	UA	UA	A
吸光度 (%)	0.5	0.34	0.43	0.44
折射率 (500 nm)	2.178	2.197	2.232	2.119
成膜速度 ($\text{\AA}/\text{sec}$)	3.66	5.19	6.23	2.57

如表 1 所示, 实施例 1-3 在熔融状况、细颗粒附着状况、折射率和成膜速度方面均优于对比例 1。实施例 2 和 3 在折射率和成膜速度方面特别良好。

实施例 4 (制备带有抗反射膜的光学元件):

作为即将被布置上抗反射膜的合成树脂, 制备了一种塑料透镜 (CR-39: 基材 A), 它以二甘醇双烯丙基碳酸酯 (99.7%重量) 作为主要成分, 并含有 UV 吸收剂 2-羟基-4-正辛氧基二苯酮 (0.03%重量), 折射率为 1.499。

将该塑料透镜浸入一种含有 80mol% 胶态二氧化硅和 20mol% γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷的涂覆液中, 并固化以在其上形成一层硬涂层 (折射率为 1.50)。

在 65°C 下加热涂有硬涂层的塑料透镜, 并通过真空蒸发 SiO_2 (在 $2.66 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ($2.0 \times 10^{-5} \text{Torr}$) 的真空度下) 而在其上形成一层具有低折射率的第一层 (折射率为 1.46, 厚度为 0.5λ , $\lambda=500\text{nm}$)。第一层最接近底材。接着, 通过汽相沉积实施例 1 中制备的丸, 为此需要用电子枪 (电流: 180-190mA) 加热这些丸, 从而在第一层上形成具有高折射率的第二层 (厚度为 0.0502λ); 并且仍通过真空蒸发 SiO_2 而在第二层上形成具有低折射率的第三层 (折射率为 1.46, 厚度为 0.0764λ)。随后, 通过汽相沉积实施例 1 中制备的丸, 为此需要用电子枪 (电流: 180-190mA) 加热这些丸, 从而在第三层上形成具有高折射率的第四层 (厚度为 0.4952λ); 并且仍通过真空蒸发 SiO_2 而在第四层上形成具有低折射率的第五层 (折射率为 1.46, 厚度为 0.2372λ), 从而形成了抗反射膜。另外, 经过这样涂覆的塑料透镜的背面也涂有同样构造的抗反射膜。这样, 塑料透镜的两个表面上均涂有一种五层的抗反射膜。

按照下述方法对涂有抗反射膜的塑料透镜进行以下测试: (6) 耐划伤性, (7) 粘附性, (8) 光反射率, (9) 光透射率, (10) 吸光度, (11) 耐热性和 (12) 耐热性随时间的变化。经过列在表 2 中。

(6) 耐划伤性:

用被施加了 1kg 重量的 # 0000 钢丝棉摩擦塑料透镜的表面。摩擦

10 次后，按照以下标准检验并评价透镜的表面状况：

- A: 未划伤。
- B: 轻度划伤。
- C: 重度划伤。
- D: 涂膜剥落。

(7) 粘附性：

按照 JIS-Z-1522，将涂有抗反射膜的塑料透镜的表面切割出 10×10 个十字切割方格，并用 Cellotape（商品名，由 Nichiban Corp. 生产）胶带进行三次十字切割法剥落试验。对最初的 100 个十字切割方格中剩余的方格进行计数。

(8) 光反射率：

用 Hitachi, Ltd. 生产的 U-3410 自动分光光度计测量光反射率。

(9) 光透射率：

用 Hitachi, Ltd. 生产的 U-3410 分光光度计测量光透射率。

(10) 吸光度：

吸光度由 (9) 的光透射率和 (8) 的光反射率得到。具体地说，吸光度用以下数值公式表示： $100\% - (\text{光透射率} + \text{光反射率})$ 。

(11) 耐热性：

在刚通过汽相沉积涂覆了抗反射膜后，将塑料透镜在烘箱中加热 1 小时，并检验其是否破裂。具体地说，先将其在 50°C 加热 60 分钟，然后以 5°C 的间隔升温（每个间隔持续 30 分钟），并读出塑料透镜破裂时的温度。

(12) 耐热性随时间的变化：

在刚涂覆了抗反射膜后，将塑料透镜在户外暴露 2 个月，然后在烘箱中加热 1 小时，并检验其是否破裂。具体地说，先将其在 50°C 加热 60 分钟，并以 5°C 的间隔升温（每个间隔持续 30 分钟），并读出塑料透镜破裂时的温度。

实施例 5（制备带有抗反射膜的光学元件）：

按照与实施例 4 中相同的方法，在基材的两个表面上均涂覆一种五

层的抗反射膜，不同的是，采用实施例 3 而不是实施例 1 中制备的丸形成第二和第四层。

测试涂有抗反射膜的塑料透镜的上述性能 (6) 至 (12)。结果列在表 2 中。

对比例 2 (制备带有抗反射膜的光学元件)：

按照与实施例 4 中相同的方法，在基材的两个表面上均涂覆一种五层的抗反射膜，不同的是，采用对比例 1 而不是实施例 1 中制备的丸形成第二和第四层。

测试涂有抗反射膜的塑料透镜的上述性能 (6) 至 (12)。结果列在表 2 中。

实施例 6 (制备带有抗反射膜的光学元件)：

将 142 重量份有机硅化合物 - γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷放入一个玻璃容器中，在搅拌状态下向其中滴加 1.4 重量份的 0.01N 盐酸和 32 重量份水。滴加完成后，将其搅拌 24 小时以获得水解的 γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷溶液。向该溶液中加入 460 重量份二氧化锡-氧化锆复合溶胶 (分散在甲醇中，金属氧化物总含量为 31.5% 重量，平均粒径为 10-15 毫微米)，并加入 300 重量份乙基溶纤剂、0.7 重量份润滑剂 - 硅氧烷表面活性剂、以及 8 重量份固化剂 - 乙酰丙酮铝。经过充分搅拌后，将其过滤以制成涂覆液。

用碱的水溶液对塑料透镜基材 (一种眼镜用塑料透镜，由 Hoya Corporation 制造，商品名为 EYAS，折射率为 1.60) 进行预处理，并将其浸入涂覆液中。被这样浸入涂覆液后，以 20cm/min 的拉出速度将其取出。然后，在 120°C 对其加热 2 小时，从而形成硬涂层。

在 80°C 下加热涂有硬涂层的塑料透镜，并通过真空蒸发 SiO_2 (在 $2.66 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ($2.0 \times 10^{-5} \text{Torr}$) 的压力下) 而在其上形成一层具有低折射率的第一层 (折射率为 1.46，厚度为 0.47λ ， $\lambda=500\text{nm}$)。第一层最接近底材。接着，通过汽相沉积实施例 1 中制备的丸，为此需要用电子枪 (电流：180-190mA) 加热这些丸，从而在第一层上形成具有高折射率的第二层 (厚度为 0.0629λ)；并且仍通过真空蒸发 SiO_2 而在第二层上形成具有

低折射率的第三层（折射率为 1.46，厚度为 0.0528λ ）。随后，通过汽相沉积实施例 1 中制备的丸，为此需要用电子枪（电流：180-190mA）加热这些丸，从而在第三层上形成具有高折射率的第四层（厚度为 0.4432λ ）；并且仍通过真空蒸发 SiO_2 而在第四层上形成具有低折射率的第五层（折射率为 1.46，厚度为 0.2370λ ），从而形成了抗反射膜。另外，经过这样涂覆的塑料透镜的背面也涂有同样构造的抗反射膜。这样，塑料透镜的两个表面上均涂有一种五层的抗反射膜。

测试涂有抗反射膜的塑料透镜的上述性能（6）至（12）。结果列在表 3 中。

实施例 7（制备带有抗反射膜的光学元件）：

按照与实施例 6 中相同的方法，在基材的两个表面上均涂覆一种五层的抗反射膜，不同的是，采用实施例 3 而不是实施例 1 中制备的丸形成第二和第四层。

测试涂有抗反射膜的塑料透镜的上述性能（6）至（12）。结果列在表 3 中。

对比例 3（制备带有抗反射膜的光学元件）：

按照与实施例 6 中相同的方法，在基材的两个表面上均涂覆一种五层的抗反射膜，不同的是，采用对比例 1 而不是实施例 1 中制备的丸形成第二和第四层。

测试涂有抗反射膜的塑料透镜的上述性能（6）至（12）。结果列在表 3 中。

实施例 8（制备带有抗反射膜的光学元件）：

将 100 重量份有机硅化合物 - γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷放入一个玻璃容器中，在搅拌状态下向其中加入 1.4 重量份的 0.01N 盐酸和 23 重量份水。加完后，将其搅拌 24 小时以获得水解的 γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷溶液。另外，将 200 重量份无机颗粒状物质 - 颗粒复合溶胶与 100 重量份乙基溶纤剂、0.5 重量份润滑剂 - 硅氧烷表面活性剂、以及 3.0 重量份固化剂 - 乙酰丙酮铝混合，所述的颗粒复合溶胶由作为主要成分的二氧化钛、氧化锆和氧化硅制成（分散在甲醇中，总固含量

为 20%重量，平均粒径为 5-15nm，其中，核颗粒中的 Ti/Si 原子比为 10，壳与核的重量比为 0.25）。将所得混合物加入到水解的 γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷中，并充分搅拌。将其过滤以制成涂覆液。

用碱的水溶液对塑料透镜基材（一种眼镜用塑料透镜，由 Hoya Corporation 制造，商品名为 Teslalid，折射率为 1.71）进行预处理，并将其浸入涂覆液中。被这样浸入涂覆液后，以 20cm/min 的拉出速度将其取出。然后，在 120℃对塑料透镜加热 2 小时，从而形成硬涂层。

在 80℃下加热涂有硬涂层的塑料透镜，并通过真空蒸发 SiO_2 （在 $2.66 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ($2.0 \times 10^{-5} \text{Torr}$) 的压力下）而在其上形成一层具有低折射率的第一层（折射率为 1.46，厚度为 0.069λ ， $\lambda=500\text{nm}$ ）。第一层最接近底材。接着，通过汽相沉积实施例 1 中制备的丸，为此需要用电子枪（电流：180-190mA）加热这些丸，从而在第一层上形成具有高折射率的第二层（厚度为 0.0359λ ）；并且仍通过真空蒸发 SiO_2 而在第二层上形成具有低折射率的第三层（折射率为 1.46，厚度为 0.4987λ ）。随后，通过汽相沉积实施例 1 中制备的丸，为此需要用电子枪（电流：180-190mA）加热这些丸，从而在第三层上形成具有高折射率的第四层（厚度为 0.0529λ ）；并且仍通过真空蒸发 SiO_2 而在第四层上形成具有低折射率的第五层（折射率为 1.46，厚度为 0.0553λ ）；通过汽相沉积实施例 1 中制备的丸，为此需要用电子枪（电流：180-190mA）加热这些丸，从而在第五层上形成具有高折射率的第六层（厚度为 0.4560λ ）；并通过真空蒸发 SiO_2 而在第六层上形成具有低折射率的第七层（折射率为 1.46，厚度为 0.2422λ ），从而形成了抗反射膜。另外，经过这样涂覆的塑料透镜的背面也涂有同样构造的抗反射膜。这样，塑料透镜的两个表面上均涂有一种七层的抗反射膜。

测试涂有抗反射膜的塑料透镜的上述性能（6）至（12）。结果列在表 4 中。

实施例 9（制备带有抗反射膜的光学元件）：

按照与实施例 8 中相同的方法，在基材的两个表面上均涂覆一种七层的抗反射膜，不同的是，采用实施例 3 而不是实施例 1 中制备的丸

形成第二、第四和第六层。

测试涂有抗反射膜的塑料透镜的上述性能(6)至(12)。结果列在表4中。

对比例4(制备带有抗反射膜的光学元件):

按照与实施例8中相同的方法,在基材的两个表面上均涂覆一种七层的抗反射膜,不同的是,采用对比例1而不是实施例1中制备的丸形成第二、第四和第六层。

测试涂有抗反射膜的塑料透镜的上述性能(6)至(12)。结果列在表4中。

表2

	实施例4	实施例5	对比例2
耐划伤性	A	A	C
粘附性	100	100	100
光透射率(%)	98.875	99.17	98.498
光反射率(%)	0.972	0.666	1.319
吸光度(%)	0.153	0.164	0.183
耐热性(℃)	80	80	70
耐热性随时间的变化(℃)	65	65	50

表3

	实施例6	实施例7	对比例3
耐划伤性	A	A	C
粘附性	100	100	100
光透射率(%)	98.874	99.164	98.545
光反射率(%)	0.937	0.648	1.284
吸光度(%)	0.189	0.188	0.171
耐热性(℃)	120	120	110
耐热性随时间的变化(℃)	105	105	90

表 4

	实施例 8	实施例 9	对比例 4
耐划伤性	A	A	C
粘附性	100	100	100
光透射率 (%)	98.885	99.153	98.663
光反射率 (%)	0.829	0.614	1.106
吸光度 (%)	0.286	0.233	0.231
耐热性 (℃)	90	90	85
耐热性随时间的变化 (℃)	80	80	70

如表 2-4 所示, 在耐划伤性和耐热性方面, 使用了实施例 1 或 3 的丸的实施例 4-9 的涂有抗反射膜的塑料透镜, 好于使用了对比例 1 的丸的对比例 2-4 的涂有抗反射膜的塑料透镜, 此外, 暴露在大气中后, 前者的耐热性随时间的降低比后者小。从实施例 5、7 和 9 的涂有抗反射膜的塑料透镜的数据来看, 由于实施例 3 的丸中五氧化二铌的混合比提高了, 因而经涂覆透镜的折射率和吸光度降低了。

本申请的实施例阐述了本发明的优选实施方案。但是, 混合比处在实施例混合比范围内的组合物也是优选的。同样, 厚度处在实施例所述厚度范围内的抗反射膜也是优选的。最后, 层结构属于实施例中公开的层结构的光学元件也是优选的。

本发明的优点

正如上文中详细阐述的, 按照本发明方法获得的汽相沉积用组合物即便是在合成树脂基材上也能形成高折射层, 所述的合成树脂基材必须在低温、短时间、且不使用离子枪或等离子体设备的条件下进行汽相沉积; 不损伤所形成的高折射层所固有的良好物理性能, 即, 所形成的高折射层具有高折射性; 而且, 包含着形成在这种合成树脂基材上的高折射层的抗反射膜具有良好的耐划伤性、良好的耐化学性和良好的耐热性, 且抗反射膜的耐热性随时间降低很少。

此外,按照本发明方法获得的涂有抗反射膜的光学元件具有良好的耐划伤性、良好的耐化学性和良好的耐热性,且其耐热性随时间降低很少。具体地说,涂覆在光学元件上的抗反射膜确保了其中所含二氧化钛的良好UV吸收性,而且经涂覆的光学元件作为眼镜用塑料透镜是有利的。