

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C23C 14/06 (2006.01)

G02B 1/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01819610.1

[45] 授权公告日 2006 年 2 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1239733C

[22] 申请日 2001.11.26 [21] 申请号 01819610.1

[30] 优先权

[32] 2000.11.28 [33] FR [31] 00/15334

[86] 国际申请 PCT/FR2001/003723 2001.11.26

[87] 国际公布 WO2002/044440 法 2002.6.6

[85] 进入国家阶段日期 2003.5.27

[71] 专利权人 依视路国际集团

地址 法国沙朗通

[72] 发明人 Y·黑尔姆施泰特

J·D·贝恩哈尔 F·阿鲁伊

审查员 刘以成

[74] 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司

代理人 周建秋

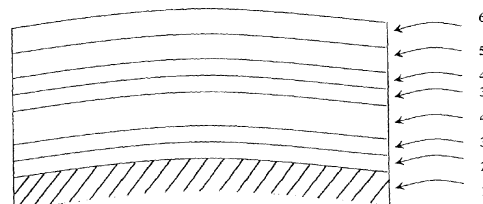
权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图 1 页

[54] 发明名称

冷沉积抗反射层的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种在低于 150℃ 的温度下在有机基质(1)上通过真空蒸发制备抗反射堆积层的方法,包括如下步骤:沉积至少一层折射率与 MgF_2 不同的材料的层(4, 4');制备经此涂布的基质的表面;以及在无离子辅助的情况下沉积一 MgF_2 外层(5)。所得的有机基质上的抗反射堆积层具有良好的粘附性和良好的抗擦伤性。本发明可用于眼科透镜。



1. 一种在低于 150℃的温度下在有机基质(1)上通过真空蒸发制备抗反射堆积层的方法, 包括如下步骤:

-沉积至少一层其折射率与 MgF_2 不同的材料的层(4,4');

-制备经此涂布的基质的表面; 以及

5 -在无离子辅助的情况下沉积一 MgF_2 外层(5)。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中真空蒸发在低于 100℃的温度下进行。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中表面的制备选自如下的处理方式:

10 离子轰击, 电子轰击, 原位化学浸蚀。

4. 根据权利要求 2 的方法, 其中所说的层由折射率高于 1.6 的材料组成, 该材料选自由 IIIb、IVb、Vb、VIb、VIIb 族和镧系的金属的单一或混合的氧化物或混合物组成的组中。

15

5. 根据权利要求 4 的方法, 其中金属选自 Pr、La、Ti、Zr、Ta 和 Hf 组成的组中。

6. 根据权利要求 4 的方法, 其中折射率高于 1.6 的材料选自由 ZrO_2 、
20 PrTiO_3 、 $\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 混合物、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{TiO}_2$ 混合物、 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 混合物、以及 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 混合物组成的组中。

7. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于所述的折射率与 MgF_2 不同的材料的层是厚度为 300-10000nm 的涂层。

25

8. 根据权利要求1的方法,其特征在于所述的折射率与 MgF_2 不同的材料的层是一抗冲击层。

5 9. 根据权利要求1的方法,其特征在于所述的折射率与 MgF_2 不同的材料的层是一抗皱褶层。

10. 根据权利要求1的方法,该方法还包括,在沉积折射率与 MgF_2 不同的材料的层(4,4')之前,沉积折射率低于基质的折射率的层(3)的在先步骤。

10 11. 根据权利要求10的方法,其中折射率低于基质的折射率的层(3)的厚度为 40-200nm。

12. 根据权利要求10的方法,其中折射率低于基质的折射率的层(3)的厚度为 60nm。

15

13. 根据权利要求1的方法,其中沉积折射率与 MgF_2 不同的材料的层的步骤包括下列步骤:

-沉积折射率与 MgF_2 不同的材料的第一层(4);

-沉积折射率低于基质的折射率的材料的层(3'); 以及

20 -沉积折射率与 MgF_2 不同的材料的第二层(4')。

14. 根据权利要求13的方法,其中折射率低于基质的折射率的材料的层由 SiO_2 组成。

25 15. 根据权利要求13的方法,其中折射率与 MgF_2 不同的材料的第一层(4)的厚度为 10-40nm。

16. 根据权利要求 13 的方法, 其中折射率低于基质的折射率的材料
层(3')的厚度为 10-100nm。

17. 根据权利要求 13 的方法, 其中折射率低于基质的折射率的材料
5 层(3')的厚度为 40nm。

18. 根据权利要求 13 的方法, 其中折射率与 MgF_2 不同的材料的第二层
(4')的厚度为 50-150nm。

10 19. 根据权利要求 13 的方法, 其中折射率与 MgF_2 不同的材料的第二层
(4')的厚度为 120-130nm。

20. 根据权利要求 1 的方法, 其中有机基质(1)由聚碳酸酯组成。

15 21. 根据权利要求 1 的方法, 其中 MgF_2 外层(5)的厚度为 50-100nm。

22. 根据权利要求 1 的方法, 其中 MgF_2 外层(5)的厚度为 80-90nm。

23. 根据权利要求 1 的方法, 该方法还包括沉积一可改变表面能量的层
20 (6)的在后步骤。

24. 通过权利要求 1 的方法获得的涂布有抗反射堆积层的有机基质。

25. 通过权利要求 1 的方法获得的涂布有抗反射堆积层的眼科镜头。

冷沉积抗反射层的方法

技术领域

本发明涉及一种使用真空蒸发沉积技术在有机物基质，尤其是眼科镜头
5 上进行抗反射处理的方法。这种涂层通常由具有高和低的折射率的金属氧化物产生。

背景技术

抗反射处理的有效性在很大程度上取决于沉积层的折射率值。其限制因
10 素既与所使用的沉积物的种类相关，也取决于所要处理的基质的性质，这些限制因素限制了能够进行此类处理的可用的材料。

生产商需要开发更高效能的抗反射处理方法。在眼科领域，此类处理的有效性如果用每个表面的反射值来衡量，1.6-2.5%为有效性低，1.0-1.8%为中度有效，现在必须要达到0.3-0.8%才能被认为是高度有效。

15 这些限制因素迫使人们研究新的材料，从工业角度来说这些新材料有时很难付诸实施。另一种办法是坚持使用那些以往只用于无机物基质的材料。

为了实现高效抗反射处理，需要最后沉积的一层具有尽可能低的折射率。对有机基质来说，常常使用 SiO_2 ，原因是其折射率为1.48，且具有好的粘附特性，抗刮擦，抗腐蚀，并易于沉积。

20 MgF_2 常被用于无机物基质，因其折射率很低，只有1.38。这一材料的缺点在于其易碎性，并且在低于200℃的温度下进行沉积时缺乏粘附性。

MgF_2 通常不用于有机基质，因为后者在加热超过150℃时便会发黄、变性。

因此需要找到一种方法，能够将 MgF_2 沉积于有机基质(即冷沉积)，并
25 找到其它合适的材料。

日本专利 JP8-236635 披露了通过阴极喷雾技术在有机基质表面沉积 MgF_2 层的方法。然而，通过阴极喷雾得到的沉积层表现出特殊的理化特性。沉积层一般较稠密，从而对粘附产生影响。该文献指出，通过真空蒸发方法得到的沉积层结晶率低，因此抗擦伤的能力不足。

- 5 EP-A-619504 同样披露了眼科领域在有机材料上堆积最后一层是 MgF_2 的抗反射堆积层的技术。该文献指出，所披露的沉积层是通过等离子体辅助的方法实现的，在某些没有特指的范围内是通过阴极喷雾的方法实现的。然而，最快和最经济的沉积方法是在无等离子辅助的条件下进行真空蒸发。此外，在等离子辅助的条件下蒸发得到的沉积层比无等离子辅助得到的沉积层
- 10 密度高。密度增高使层之间产生强的束缚力，使粘附质量下降。

JP 61250601 同样披露了在有机基质上堆积抗反射层的方法。根据该文献，可用 SiO_2 作为低折射率的外层，优选堆积三层，分别为 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 。沉积时，至少其中一层的接触面用离子轰击进行处理。这一处理可以增强层之间的粘附。该文献中既未披露也未暗示使用 MgF_2 作为低折射率的材料。

- 15 文献 JP7076048 披露了堆积于有机基质上的抗反射堆积层。该文献特别指出，外层的 MgF_2 层是在离子辅助下(IAD 技术，离子辅助的沉积)、于低温下沉积的，而这层之下的表面事先用离子轰击和/或等离子体进行清洁处理。然而，却发现，IAD 技术的使用带来若干问题。这种类型的辅助方式一般用来使沉积层更为稠密。可是从另一方面看，越致密的沉积层粘附性越差。
- 20 此外，离子辅助使得 MgF_2 层吸收度增高，这对眼科领域的应用来说非常不利。最后，这种类型的辅助方式使得整个方法变得繁冗，显著增加生产成本。

发明内容

- 本发明提出一种在低于 150°C 的温度下在有机基质上通过真空蒸发制备
- 25 抗反射堆积层的方法，包括如下步骤：沉积至少一层折射率与 MgF_2 不同的

材料的层；制备经此涂布的基质的表面；以及无离子辅助的情况下沉积一层 MgF_2 外层。优选的是，真空蒸发是在低于 100°C 的温度下实现的。

所述表面的制备优选选自如下的处理方式：离子轰击，电子轰击，原位化学浸蚀。

- 5 根据一种优选实施方式，所说的层由高折射率的材料组成，该高折射率的材料选自由 IIIb、IVb、Vb、VIb、VIIb 族和镧系的金属的单一或混合的氧化物或混合物组成的组中。优选的是，该金属选自 Pr、La、Ti、Zr、Ta 和 Hf 组成的组中。更优选的是，具有高折射率的金属选自由 ZrO_2 、 PrTiO_3 、 $\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 混合物、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{TiO}_2$ 混合物、 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 混合物、以及 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 混合物组成的组中。
- 10

根据一种实施方式，所述的折射率与 MgF_2 不同的材料的层是一坚硬涂层。根据另一实施方式，所述的折射率与 MgF_2 不同的材料的层是一抗冲击层。根据再另一实施方式，所述的折射率与 MgF_2 不同的材料的层是一抗皱褶层。

- 15 优选的是，该方法还包括在沉积折射率与 MgF_2 不同的材料的层之前，沉积低折射率层的在先步骤。优选的是，该低折射率层的厚度为 40-200nm，优选 60nm。

- 根据一种实施方式，所述沉积折射率与 MgF_2 不同的材料的层的步骤包括下列步骤：沉积折射率与 MgF_2 不同的材料的第一层；沉积一低折射率的材料层；以及沉积折射率与 MgF_2 不同的材料的第二层。
- 20

优选的是，所述低折射率的层由 SiO_2 组成。优选的是，折射率与 MgF_2 不同的材料的第一层的厚度为 10-40nm。还优选的是，低折射率层的厚度为 10-100nm，优选 40nm。

- 有利的是，折射率与 MgF_2 不同的材料的第二层的厚度为 50-150nm，优选 120-130nm。
- 25

有机基质优选由聚碳酸酯组成。

优选的是， MgF_2 外层的厚度为 50-100nm，优选 80-90nm。

根据本发明的方法优选还包括沉积一可改变表面能量的层的在后步骤。

本发明还涉及根据本发明的方法用于增强包含 MgF_2 的抗反射堆积层对

5 基质的粘附的用途。

本发明还涉及可通过本发明的方法获得的涂布有抗反射堆积层的有机基质，尤其是眼科镜头。

本发明的其它特征和优点通过参照附图的由实施例描述的本发明的具体实施方式的描述将变得更加清楚，其中附图是根据本发明的一种实施方式
10 得到的抗反射堆积层。

本申请人通过真空蒸发在有机基质上沉积 MgF_2 这一领域中所进行的研究和试验的结果是，与文献中的教导相反，能够在不依赖离子辅助的条件下通过真空蒸发得到这样的沉积层。

本发明的方法的一个优点在于这一事实，即能够在更经济的条件下使这
15 些层得以沉积。

本发明的方法的另一优点在于有机基质上所堆积的沉积层与无机物基质上的沉积层具有相同的理化特性。

此外，本发明能够得到有机基质上的抗反射堆积层，这些堆积层能够表现出所需要的特性，尤其在粘附性方面，但同时也在抗划痕方面。

20

附图说明

图 1 为通过本发明的方法得到的一种沉积层的例子，该例子将在下面加以描述(折射率为 550nm 波长下的值，所给出的厚度为物理厚度)。

25

具体实施方式

在本发明中，术语“有机基质”指的是与无机物玻璃基质相对的由高分子材料制成的基质，尤其指的是由聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚硫脲烷和聚(双酚-A-双烯丙基碳酸酯)制成的基质，尤其是可商购的商品名为 CR39 的聚(二甘醇双烯丙基碳酸酯)制成的基质。

按照附图 1 所示的实施方式，有机基质(1)上覆盖有一坚硬涂层(2)，也称“硬涂层”。这一坚硬涂层的厚度通常为 300-10000nm。通常，该层由二氧化硅或釉质组成，例如环氧化物或聚硅氧烷釉质。还可以涂布一等离子体聚合物层，同样优选由聚硅氧烷组成，和/或由 DLC(类金刚石)膜组成。但该坚硬涂层不是必需的。

根据本发明沉积的抗反射堆积层包括折射率与 MgF_2 不同的材料的层(4)。该材料可以为，例如，釉质或二氧化硅。

根据一种优选的实施方式，这一层由具有高折射率的材料制成。在本发明中，术语“具有高折射率的材料”指的是那些折射率高于 1.6，优选 2-2.6 的材料。在实践中，折射率为 1.9-2.3 的高折射率材料经常用于抗反射堆积层。

适用于本发明方法的具有高折射率的材料为：例如，IIIb、IVb、Vb、VIb、VIIb 族和镧系的金属的氧化物的单一或混合的氧化物，或其混合物。优选使用金属 Pr、La、Ti、Zr、Ta 和 Hf 的氧化物的单一或混合的氧化物或其混合物，其中特别优选的是 ZrO_2 、 PrTiO_3 、 $\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 混合物、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{TiO}_2$ 混合物、 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 混合物、以及 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 混合物。

然而，具有高折射率的材料层本身也可以由包含其它层的堆积层组成。因此，在根据图示的一个实施方式的堆积层中，具有高折射率的材料层(4)分成两层(4)和(4')，它们由一层具有低折射率的材料层(3')分隔开。具有高折射率的材料层(4)和(4')优选可以由相同材料组成。

具有高折射率的材料层(4)也同样能被分成更多层,各层间由那些较低折射率的材料层分隔开。

在根据所示的实施方式而得到的堆积层中,具有低折射率的层(3)和(3')其材料可以是折射率低于基质的折射率,尤其是折射率低于 1.5 的材料。这些材料例如可为 SiO_2 或金属氟化物,优选为 SiO_2 。层(3)和(3')优选由相同材料组成。

根据本发明得到的抗反射堆积层包括一由 MgF_2 形成的低折射率的外层(5)。根据文献教导,这一材料用适用于有机材料的方法,即在较低温度下进行沉积难以获得令人满意的效果。然而,我们却发现,在已经经过处理的下层上再在无离子辅助的情况下沉积 MgF_2 层,能够给基质带来显著好的特性。

根据本发明的处理步骤可以为,例如,离子轰击,电子轰击,或通过原位化学浸蚀等。

在根据本发明的一个实施方式得到的沉积层中,所沉积的 MgF_2 的厚度为 50-100nm, 优选 80-90nm。

可以在 MgF_2 外层的上面再沉积一层或多层可以改变表面能量的层,以有利于清洁;和/或可以减少静电效应的一层,例如一层导电层。

我们发现,根据本发明的方法,尤其是在沉积 MgF_2 之前将基质已经逐渐用其它层涂布的制备步骤可以得到具有令人满意的特性的抗反射堆积层,这些特性反应在粘附性,抗划擦,抗化学侵蚀,以及易于清洁。

20

实施例

为了表现根据本发明的方法得到的抗反射堆积层的性质,我们用不同的高折射率材料在有机基质(CR39)上制备了抗反射堆积层。

基质用 $\text{SiO}_2/\text{HI}/\text{SiO}_2/\text{HI}/\text{MgF}_2$ /上层涂覆类型的四层所组成的涂覆层涂覆(HI 代表具有高折射率的材料)。

25

本发明的方法用 Balzers BAK 760 型真空蒸发器进行。

下表中列出了所使用的不同 HI 材料。括号中指示的是相应的供应商。
对每一种高折射率的材料来说，我们将最下面一层的 HI 材料在氩气存在下
在电压为 100V，电流为 1A 的条件下用离子轰击处理 1 分钟，从而得到一种
5 基质，而第二种基质则不用离子轰击处理。接着，在无离子辅助的条件下通
过真空蒸发沉积 MgF_2 。

在所给出的实施例中，基质用由硅烷水解液为基础的釉质进行涂布，如
由本申请人在法国专利 FR2702486 中、尤其是在其中的实施例 3 中所述。

易于清洁的外层的材料为疏水性氟有机硅烷类。用来制备这一层的材料
10 的一个例子为 Opton 公司销售的商品名为 OF110 的材料。

获得的基质继而进行一系列测试，以评价其性能。

基质所进行的测试称为“N×10 吹击(blow)”²，其在 WO99/49097 中有所
描述。这一测试法检测了沉积在有机基质上的薄层的粘附性。结果见表 1，
其中将基质的凹面(CC)和凸面(CX)进行了区分。可以看到，根据本发明方法
15 制备的基质所得到的结果对高折射率的材料至少是有可比性的，大多数情况
下表现更好。

基质也用称为“钢丝(steel wool)测试”的方法进行测试。这一测试通过
使用 STARWAX No.000 超细钢丝进行。将大约 3cm 的钢丝折叠，用持续的
压力压于基质上。来回往返 5 次以后，用肉眼观察基质的状态，根据下面的
20 评分办法给分：

-1 基质完整，没有划痕或有局部的细小划痕

-3 基质上有更强的划痕和轻微的磨损(白色划痕)

-5 基质上的白色划痕几乎遍布所测试的整个表面(釉质或相应基质的
磨损)。所得到的结果相当于没有釉质的 CR39 的钢丝测试结果。

表 1

HI 材料	N×10 吹击 (本发明)		N×10 吹击 (对照)		钢丝测试 (本发明)	钢丝测试 (对照)
	CC	CX	CX	CC		
PrTiO ₃ (Bea Merck)	>12	>12	>12	>12	1.2	5
Pr ₆ O ₁₁ /TiO ₂ 混合物 (Cerac)	>12	>12			1.3	
LaTiO ₃ (H4 Merck)	>12	>12	>12	>12	1.4	3
La ₂ O ₃ /TiO ₂ 混合物 (Aldrich)	>12	>12	>12	>12	1	
ZrO ₂ (Optron)	>12	>12	>12	>12	1.2	5
ZrO ₂ /TiO ₂ 混合物 (OM4 Optron)	>12	>12	>12	9	2	5
TiO ₂ (Merck)	>12	>12	3	3	3	5
Ta ₂ O ₅ (Merck-Optron)	>12	>12	9	9	3	5
HfO ₂ (Merck-Optron)	>12	>12	3	3	3	5

评分为 1-3 的基质被接受，评分为 5 的基质不被接受。每次测试用 5-10 个基质，结果的平均值示于表 1。

5 可以看到，用离子轰击进行处理的基质，其钢丝测试的结果非常令人满意，而其它基质总体上的结果则不好。PrTiO₃、Pr₆O₁₁/TiO₂ 混合物、LaTiO₃、La₂O₃/TiO₂ 混合物、ZrO₂、以及 ZrO₂/TiO₂ 混合物的结果尤其显著。

总之，对于表中所示的受测试材料，从总体上来说，N×10 吹击和钢丝测试的表现是好的，符合 Essilor 标准。

10 从这些结果可以看出，我们已经发现了一种在有机基质上冷沉积 MgF₂ 的方法，而无需求助于 IAD。这一方法使得所沉积的 MgF₂ 层的性能相当于热沉积的 MgF₂ 层。

涂布有根据本发明的抗反射堆积层的有机基质能够用于各种领域，尤其是在光学领域。它尤其适于制备眼科透镜。

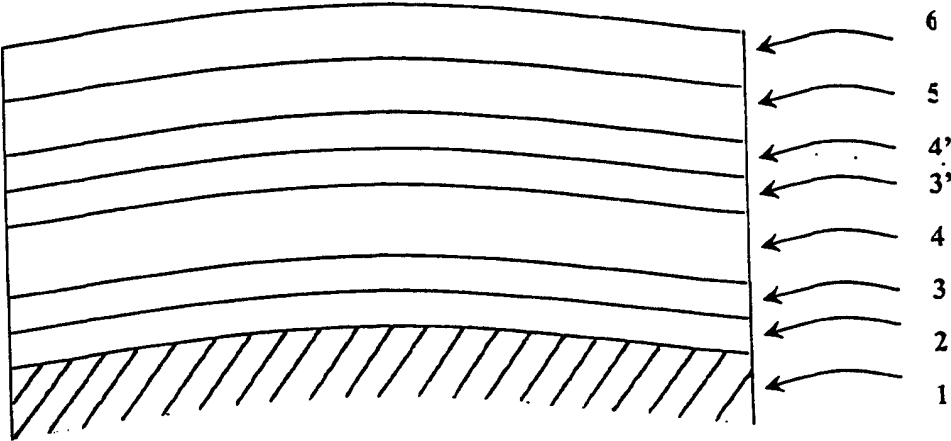


图 1