



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103454702 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 26

(21) 申请号 201310374058. 8

W0 2006028027 A1, 2006. 03. 16,

(22) 申请日 2008. 01. 22

CN 1886255 A, 2006. 12. 27,

CN 1872924 A, 2006. 12. 06,

(30) 优先权数据

2007-011429 2007. 01. 22 JP

2008-002164 2008. 01. 09 JP

审查员 朱幸文

(62) 分案原申请数据

200810005131. 3 2008. 01. 22

(73) 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 张祖依 田中博幸 山田雅之

(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 李英

(51) Int. Cl.

G02B 1/118(2015. 01)

C03C 17/34(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1742112 A, 2006. 03. 01,

CN 1834693 A, 2006. 09. 20,

CN 1456523 A, 2003. 11. 19,

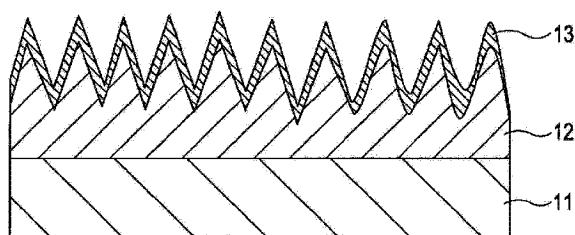
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

光学部件和制造该光学部件的方法

(57) 摘要

提供包括氧化物层的光学部件,该氧化物层具有稳定的微细凹凸结构并且耐久性优异。该光学部件包括基底材料和在该基底材料表面上的减反射涂层。该减反射涂层至少包括表面上具有微细凹凸结构的氧化物层,且该氧化物层含有磷酸盐化合物。此外,提供制造该光学部件的方法。



1. 光学部件,包括:

基底材料;和

在该基底材料表面上的减反射涂层,其中,

该减反射涂层至少包括具有氧化铝的无定形层和该无定形层的表面上由氧化铝的结晶形成的微细凹凸结构的金属氧化物层,其中该微细凹凸结构的表面由磷酸铝制成,该无定形层具有含磷酸铝的致密层,该致密层通过该无定形层与渗透该微细凹凸结构的间隙的磷酸化合物的反应形成。

2. 权利要求 1 的光学部件,其中所述微细凹凸结构具有的形状能够从与该无定形层的边界向该金属氧化物层的表面连续地降低折射率。

3. 权利要求 1 的光学部件,其中该由氧化铝的结晶形成的微细凹凸结构为板状。

4. 权利要求 3 的光学部件,其中该由氧化铝的结晶形成的微细凹凸结构为勃姆石。

5. 权利要求 1 的光学部件,其中该基底材料是含有选自碱金属、碱土金属和硼中的元素的透明玻璃。

6. 制造光学部件的方法,该光学部件在基底材料的表面上具有减反射涂层,该方法包括:

形成具有氧化铝的无定形层和该无定形层的表面上氧化铝晶体的微细凹凸结构的金属氧化物层;和

使该金属氧化物层与磷酸化合物接触以在该微细凹凸结构的表面上形成磷酸铝并且在该无定形层中形成含有磷酸铝的致密层,该致密层通过该无定形层与渗透该微细凹凸结构的间隙的磷酸化合物的反应形成。

7. 权利要求 6 的制造光学部件的方法,其中通过使用含有金属磷酸二氢盐或磷酸胺盐作为主要成分的水溶性磷酸化合物来进行该接触步骤。

8. 权利要求 6 的制造光学部件的方法,其中该水溶性磷酸化合物以水分散体的形式存在;且所述磷酸化合物在该分散体中的含量为 0.01 重量%~30 重量%。

9. 权利要求 6 的制造光学部件的方法,其中通过使含有铝的膜与水接触来形成氧化物的各向异性颗粒,从而进行该金属氧化物层的形成。

光学部件和制造该光学部件的方法

[0001] 本申请是申请日 2008 年 1 月 22 日、申请号 200810005131.3、发明名称“光学部件和制造该光学部件的方法”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及光学部件和制造该光学部件的方法。更具体地说,本发明涉及表面上具有氧化物的微细凹凸结构的光学部件及制造该光学部件的方法。

背景技术

[0003] 例如,眼镜透镜、光学透镜、太阳能电池板、阴极射线管、滤光片和显示面板要求其表面的低光散射和反射。作为实现这一要求的方法,利用折射率和厚度受控制的单层或多层减反射涂层。已知的情况是,涂层的减反射性能根据波长和入射角度而变化,且在宽范围的波长和入射角度内实现高性能的减反射性能存在困难。

[0004] 此外,已知在玻璃表面上形成的微细凹凸结构能够赋予玻璃减反射功能。特别是如果凹凸比波长小,则能够预期在入射角度的宽范围内具有减反射功能。作为细密化的方法,提出了对玻璃表面进行化学蚀刻或机械加工。在化学蚀刻和机械加工中,小于可见光波长的细度存在困难。因此,还没有开发出能够为在可见光波长内要求透明度的应用实现减反射性能的化学蚀刻或机械加工。此外,已经研究了在玻璃表面上形成凹凸结构的涂布膜。例如,在特公昭 61-48124 中,公开了通过将铝、镁、锌或它们的合金的金属膜转化成氧化物或氢氧化物从而在透明材料如玻璃上形成的减反射涂层,并且该减反射涂层构成具有各种高度和形状的离散小叶。特开平 9-202649 公开了一种花瓣般无规聚集的透明氧化铝膜。该膜是通过将至少含有烷醇铝和稳定剂的涂布溶液施涂到基材上以形成无定形氧化铝膜,对该膜进行水热处理并将其干燥而形成。

[0005] 在特开平 9-202649 中示出的许多涂布膜一般是多孔的。一般来说,用作基底材料的具有高折射率的玻璃含有氧化物成分如碱金属氧化物、碱土金属氧化物、或氧化硼,它们对于水和湿气具有低抵抗性。如果这些玻璃用作涂层的基底材料,则空气中的水或湿气渗透到基底材料的表面,包含在基底材料中的碱金属氧化物、碱土金属氧化物或氧化硼释放出而使表面或其界面雾化或者变白。此外,对于多孔氧化物,当将具有多孔氧化物的表面层的基底材料与水接触时,特别是它们的不稳定的成分例如水溶性成分和在水中溶解并再沉积的成分会发生水合反应。因此,随着时间的流逝,光学特性变差。此外,溶解或侵蚀如由多孔氧化物本身引起的分解可能发生在含有酸的气氛下。

发明内容

[0006] 本发明已经在上述环境下实现并且提供光学部件,其包含氧化物层,该氧化物层在表面上具有稳定的微细凹凸结构并且由于该稳定的微细凹凸结构而具有优异的耐久性。本发明还提供制造该光学部件的方法。

[0007] 根据本发明的光学部件包括基底材料和该基底材料表面上的减反射涂层。该减反

射涂层至少包括表面上具有微细凹凸结构并且含有磷酸盐化合物的氧化物层。

[0008] 根据本发明的制造该光学部件的方法是制造具有基底材料和氧化物层的光学部件。该方法包括在基底材料的表面上形成氧化物层,在该氧化物层的表面上形成微细凹凸结构,和使水溶性磷酸化合物与表面上具有微细凹凸结构的氧化物层接触。

[0009] 根据本发明,为基底材料提供表面上具有微细凹凸结构的氧化物层,此外,通过用磷酸盐化合物浸渍该氧化物层,该氧化物层的微细凹凸结构的稳定性得到了显著改善。能够将本发明应用于含有碱金属、碱土金属或硼的光学玻璃,克服了来自玻璃的耐久性上的缺陷。因此,能够提供具有宽光学特性的光学部件。

[0010] 通过参考附图对实施方案进行的以下说明,本发明的其他特征将变得显而易见。

附图说明

[0011] 图 1 是根据本发明第一实施方案的光学部件的示意图。

[0012] 图 2 是根据本发明第二实施方案的光学部件的示意图。

具体实施方式

[0013] 第一实施方案

[0014] 图 1 示出了根据本发明第一实施方案的光学部件。下面对该实施方案进行说明。

[0015] 根据第一实施方案的光学部件包括基底材料 11 例如玻璃和设置在该光学部件上的氧化物层 12 例如氧化铝和水化氧化铝(aluminum hydroxide oxide)的复合物。氧化物层 12 在表面上具有微细凹凸结构并且具有含磷酸盐化合物的层 13。

[0016] 本发明的微细凹凸结构可以是微米级或亚微米级的不平坦性。该微细凹凸结构可以是由固体和其间的间隙形成的三维结构。用于固体的氧化物可以为晶态、非晶态、或晶态和非晶态的组合。该微细凹凸结构具有朝着该氧化物层的表面(“该氧化物层的表面”是该光学部件的表面和与空气的界面)能够连续地降低折射率的形状。因此,通过利用该微细凹凸结构来控制表面的反射性能和透射功能,能够将起雾(hazing)和减反射功能赋予光学部件的表面。当氧化物层的微细凹凸结构具有规则性时,在特定角度或特定波长下呈现反射和透射功能。为了实现减反射功能,该表面的微细凹凸结构优选由氧化物的各向异性结晶细粒构成。氧化物的各向异性结晶细粒的形状可以是例如板状或针状。氧化物的各向异性结晶细粒的例子包括氧化物例如氧化镁、氧化锌、氧化钛和氧化铝的颗粒;氢氧化物例如勃姆石(水化氧化铝)的颗粒;和复合氧化物例如硅酸锂、硅酸钛的颗粒。其中,板状颗粒在垂直于面的方向上容易形成空间上的渐变结构(graded structure),因而特别优选。具体地说,优选使用通过水热反应制备的板状勃姆石颗粒。能够实现减反射功能的光的波长范围取决于氧化物的结晶细粒的尺寸(凹凸的高度)和面方向上凹凸的尺寸。在与可见光对应的减反射涂层中,凹凸的高度优选在 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 的范围内。在 $0.1 \mu\text{m}$ 或更高的高度下,能够实现可见光范围内的减反射功能。此外,在 $5 \mu\text{m}$ 或更低的凹凸高度下,凹凸结构能够维持高机械强度。磷酸盐化合物将稳定性赋予微细凹凸结构的氧化物。该磷酸盐化合物可以至少覆盖氧化物颗粒的表面并且可以位于微细凹凸结构中。

[0017] 如果不存在磷酸盐化合物,因为氧化物层是多孔的,所以空气中的水和湿气渗透到基底材料的表面。其结果使包含在基底材料中的碱金属氧化物、碱土金属氧化物或氧化

硼被释放出以使表面或其界面起雾。此外,在氧化物层中可能发生一些反应,从而使性能如折射率等发生变化。本发明的磷酸盐化合物抑制不稳定的氧化物如无定形氧化物的反应性。这样,阻止了由空气中的水分引起的氧化物的变化。因此,即使在酸性气氛中,氧化物的释放和劣化及由其引起的凹凸结构的破坏不会发生。通过再用磷酸盐化合物覆盖构成凹凸结构的氧化物的各向异性结晶细粒表面,进一步改善了凹凸结构的耐酸性和耐久性并且使光学特性更加稳定。

[0018] 只要其不溶于水,本发明中能够使用任何磷酸盐化合物而没有特定限制。磷酸盐化合物的例子包括磷酸镁、磷酸钙、磷酸锌、磷酸钡、磷酸铝、磷酸镓、磷酸镧、磷酸钛和磷酸锆。当光学部件中使用的基底材料具有低耐久性时,优选使用磷酸盐化合物在氧化物层中形成致密区域。

[0019] 本发明的光学部件的基底材料的例子包括玻璃、塑料。塑料基底材料的典型例子包括热塑性树脂例如聚酯、三乙酰基纤维素、醋酸纤维素、聚对苯二甲酸乙二醇酯、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制品;和热固性树脂的交联膜和交联制品例如不饱和聚酯树脂、酚醛树脂、交联的聚氨酯、交联的丙烯酸类树脂和交联的饱和聚酯树脂。

[0020] 当使用含有碱金属、碱土金属或硼的光学玻璃作为基底材料时,在该光学玻璃上形成表面上具有微细凹凸结构的氧化物层。该氧化物层用作具有高减反射功能的减反射涂层。因为能够选择折射率 1.4 ~ 1.9 的许多玻璃,所以能够实现在宽范围内具有高性能减反射功能的光学透镜。本发明的具有含磷酸盐化合物的微细凹凸结构的氧化物层防止由低耐水性成分引起的劣化。光学玻璃基底材料的典型例子包括钡火石、钡冕、硼酸盐冕、镧火石和镧冕玻璃。

[0021] 第二实施方案

[0022] 图 2 示出了根据本发明第二实施方案的光学部件。下面对该实施方案进行说明。

[0023] 在该实施方案中,仅对与第一实施方案不同的方面进行主要说明。

[0024] 根据第二实施方案的光学部件包括基底材料 21 例如玻璃和氧化物层 24 例如水合氧化铝。氧化物层 24 设置在光学部件的表面上并且表面上具有微细凹凸结构。该氧化物层 24 还包括含磷酸盐化合物的层 25。此外,该氧化物层 24 包括无定形氧化物层 23 例如厚度为 1nm 或更大的氧化铝。该实施方案中的术语“无定形”意指通过 X 射线散射或中子散射法没有观察到由结晶引起的衍射并且可以通过一般的观察方法作为连续膜或颗粒直径 50nm 或更小的颗粒的聚集体被观察到。

[0025] 磷酸盐化合物至少覆盖氧化物颗粒的表面并且形成含磷酸盐化合物的层 25。如下所述,当磷酸化合物渗透到氧化物层 24 表面的微细凹凸结构的间隙时,其也与无定形氧化物层 23 反应从而在无定形氧化物层的表面上形成磷酸盐化合物的层 25。通过使磷酸盐化合物也位于无定形层中来形成致密层。即使与磷酸化合物的反应遍布整个无定形氧化物层从而将整个无定形氧化物层 23 变成含磷酸盐化合物的层 25,也能实现本发明的效果。此外,磷酸盐化合物可以位于微细凹凸结构中。此外,如果需要,可以将折射率不同于基底材料的中间层 22 预先设置在基底材料的表面上以改善减反射功能。中间层可以由已知的方法形成,例如气相沉积或溶胶-凝胶法。中间层的例子包括二氧化硅、氧化钛、氧化锡、氧化铝、氧化钇、氧化钽的膜及它们的复合膜。当基底材料的折射率 n_b 、中间层的折射率 n_s 和无

定形层的折射率 n_a 之间存在关系 $n_b \geq n_s \geq n_a$ 时, 功能更加有效。通过如上所述控制折射率, 可以使折射率从基底材料向无定形氧化物层逐渐降低。此外, 微细凹凸结构能够连续地从无定形层向氧化物层表面减小折射率, 由此能够显著地增强减反射效果。

[0026] 现在对本发明的制造光学部件的方法进行说明。本发明的方法包括在基底材料的表面上形成氧化物层的工序, 在该氧化物层的表面上形成微细凹凸结构的工序, 和使水溶性磷酸化合物与表面上具有微细凹凸结构的氧化物层接触的工序。

[0027] 在该实施方案中, 在基底材料的表面上形成变成氧化物层的前体膜。然后, 为该前体膜形成微细凹凸结构。可以通过任何方法来形成该微细凹凸结构而没有任何限制, 并且可以通过例如前体膜的相分离、氧化、相转变、结晶化或选择性洗脱来形成。优选地, 通过使金属膜或金属氧化物膜与水接触来形成氧化物的各向异性结晶颗粒。

[0028] 在金属膜的情况下, 通过与水接触将金属膜氧化而形成用于形成微细凹凸结构的氧化物或氢氧化物的结晶颗粒。金属的例子包括铝, 镁和锌。优选为铝。通过使用铝, 形成尺寸为几百纳米或更小的板状结晶勃姆石颗粒。该金属膜可优选通过气相沉积、离子镀或溅射形成。

[0029] 可以通过例如溶胶-凝胶法、溅射或气相沉积来形成金属氧化物膜。金属氧化物膜通过与水接触而结晶或局部选择性地被蚀刻以形成微细凹凸结构。氧化物膜优选是无定形的, 并且通过与水接触而被洗脱和再沉积以形成结晶性细粒的微细凹凸结构。氧化物的例子包括氧化铝、氧化钛和氧化锌。此外, 根据需要, 氧化物膜可以是复合膜, 其含有这样的氧化物作为主要成分, 和含有其他氧化物成分如不单独生长为颗粒的二氧化硅等作为颗粒的固溶成分或作为晶界成分。优选使用含有氧化铝作为主要成分的非晶氧化物作为在表面上形成减反射涂层的金属氧化物膜。随着颗粒的生长, 该非晶氧化铝膜被转化成微细凹凸结构。优选非晶前体膜(非晶层)保留以具有 1nm 或更大的厚度。如上所述, 因为从与无定形层的边界朝着氧化物层的表面, 微细凹凸结构能够依次降低折射率, 所以通过利用该微细凹凸结构来控制光学部件表面的反射性能和透射功能, 能够将起雾功能和减反射功能赋予光学部件的表面。因为非晶层保留, 所以磷酸化合物也与非晶层反应以形成含有磷酸盐化合物并且具有优异的耐水性和耐酸性的致密层。

[0030] 与水接触的工序基本上在适合颗粒生长的条件下进行, 和优选在 50℃ 以上, 更优选在 60℃ 以上。接触工序的时间不作特别限制, 优选 5 分钟以上和 3 小时以下。

[0031] 在使得到的表面上提供有微细凹凸结构的氧化物层与水溶性磷酸化合物接触的表面处理工序中, 该水溶性磷酸化合物至少与一部分氧化物反应以在氧化物层中形成磷酸盐化合物。

[0032] 具有磷酸盐基并且为水溶性的任何化合物基本上都可以用作本发明的水溶性磷酸化合物。磷酸化合物的例子包括磷酸、多磷酸、磷酸胺盐、多磷酸胺盐、金属磷酸二氢盐和金属磷酸氢盐。这些磷酸化合物可以单独使用或者两种以上组合使用。当磷酸化合物与具有微细凹凸结构的氧化物层之间的反应性高时, 与微细凹凸结构的氧化物成分的反应可以迅速发生从而使该微细凹凸结构劣化。因此, 对反应性进行控制使得不会损坏该微细凹凸的减反射功能, 并且优选采用金属磷酸二氢盐或磷酸胺盐。金属磷酸二氢盐的例子包括磷酸二氢钙、磷酸二氢铝、磷酸二氢锌和磷酸二氢钛。磷酸胺盐的例子包括磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、磷酸三铵、磷酸甲胺、磷酸乙胺和磷酸烷醇胺。磷酸化合物与具有微细凹凸结构的

氧化物层反应以在具有微细凹凸结构的氧化物成分的表面上形成水不溶性的金属磷酸盐层。

[0033] 优选采用水溶性磷酸化合物作为水分散体或水溶性有机溶剂如醇中的分散体,和更优选水分散体。水溶性磷酸化合物的含量优选 0.01% (重量)以上和 30% (重量)以下,更优选 0.05%以上和 20%以下。当含量在 0.01%以上时,具有微细凹凸结构的氧化物层中的磷酸化合物的效果出现。此外,当含量为 30%以下时,会保持微细凹凸结构且也不会损坏由该微细凹凸结构产生的光学特性。

[0034] 通过将设置有微细凹凸结构的氧化物层的基底材料浸入到水溶性磷酸化合物的分散体中或者通过涂布法如浸涂、旋涂或喷涂来进行与该水溶性磷酸化合物的接触。此外,当将过量的磷酸化合物施予具有微细凹凸结构的氧化物层时,可以进行利用分散溶剂如水或醇洗涤或清洗掉过量的磷酸化合物的工序。

[0035] 更具体地说,当微细凹凸结构是各向异性氧化物颗粒层时,磷酸化合物与该各向异性氧化物颗粒反应以在颗粒表面上形成水不溶性磷酸盐化合物的膜。在颗粒直径为 100nm 以下的颗粒以高颗粒密度存在的区域中,形成致密的磷酸盐化合物区域。此外,当无定形层存在于氧化物层中时,磷酸化合物也与该无定形层反应以形成含有磷酸盐化合物并且具有优异的耐水性的致密层。在这种情况下,即使将含有选自低耐水性的碱金属、碱土金属和硼的元素的光学玻璃用作基底材料,也阻止水分渗透到玻璃中。因此,能够获得在高温和高湿度环境下呈现优异的耐久性的光学部件。

[0036] 当需要增强磷酸化合物与具有微细凹凸结构的氧化物成分之间的反应时,可以在使磷酸化合物与氧化物成分接触后进行在 300℃ 以下的干燥工序。

[0037] 实施例

[0038] 现参考实施例对本发明进行更加具体的说明,但并不限于此。

[0039] 采用下述方法评价下述实施例和比较例中制备的微细凹凸结构。利用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Hitachi S4500)观察样品的横截面以评价微细凹凸结构。为了评价起雾程度,利用雾度计(Nippon Denshoku, NDH2000)测定雾度值,其通常用作表明起雾程度的值。

[0040] 关于微细凹凸结构的稳定性,利用循环式高温高湿机将样品暴露在 60℃ 的温度和 90% 的相对湿度下连续 1000 小时,然后再次评估截面和雾化程度。关于耐酸性,将样品浸入到 0.01N 盐酸水溶液中,然后观察它们的外观上的变化。

[0041] 实施例 1

[0042] 制备用于溶胶-凝胶法的涂布溶液。在搅拌下将仲丁氧基铝 $[Al(O\text{-}sec\text{-}Bu)_3]$ 溶解在 2-丙醇(IPA)中,并且将乙酰乙酸乙酯(Eacac)加入到其中作为涂布溶液的稳定剂,其摩尔比为 $Al(O\text{-}sec\text{-}Bu)_3:IPA:Eacac=1:20:1$ 。将得到的混合物搅拌 30 分钟,并将 0.01N 的盐酸添加到其中作为用于水解的 H_2O 的来源和催化剂,其摩尔比为 $H_2O:Al(O\text{-}sec\text{-}Bu)_3=1:1$ 。使得到的混合物反应 48 小时以得到无定形氧化铝的涂布溶液。

[0043] 制备磷酸化合物处理溶液。将 1 重量份的磷酸二氢铝 $[Al(H_2PO_4)_3]$ 溶解在 200 重量份的纯水中,并将得到的溶液静置约 2 天。通过 0.1 μm 的过滤器过滤该溶液以得到透明溶液。将该溶液用作磷酸化合物处理溶液 1。

[0044] 通过将基板浸入到涂布溶液中,并在 50% 的相对湿度下以 3mm/sec 的速度提起基

板,利用浸涂法用涂布溶液涂布 3 块厚度 1mm 的石英玻璃基板。然后,在空气中将基板干燥 30 分钟,随后在 300℃ 下对其进行 1 小时热处理。重复上述工序以将上述涂布进行 2 次,得到均具有无定形氧化铝层的石英玻璃。用热水处理得到的石英玻璃以形成氧化铝的微细凹凸。将每一块石英玻璃放到不锈钢夹具中并浸入到 80℃ 的纯水中 30 分钟,然后在 100℃ 下干燥。将三块基板中的两块浸入到磷酸化合物处理溶液 1 中,然后以 3mm/sec 的速度提起。将该基板在 60℃ 下加热 1 小时以得到具有微细凹凸结构的氧化物层的石英玻璃。将两块石英玻璃中的一块存储在真空干燥器中,并对另一块石英玻璃在上述耐久性测试条件(温度 60℃,相对湿度 90%)下进行耐久性测试。

[0045] 使用分光光度计评估经历了耐久性试验的样品和存储在真空干燥器中的样品。确认两种样品在 500nm 下透射率都为 99.6% 并且外观都没有产生变化。此外,观察两种样品表面的微细凹凸结构,并确认每种样品在表面上都具有厚度 70nm 的无定形层和厚度约 350nm 的由板状颗粒构成的凹凸结构层。与存储在真空干燥器中的样品相比,该样品在高温高湿条件下没有变化。对于耐酸性评估,将这种样品浸入到 0.01N 盐酸水溶液中 15 分钟,然后用蒸馏水清洗并在 80℃ 下干燥。确认浸入到盐酸中没有引起该样品在外观和透射率上的变化。

[0046] 比较例 1

[0047] 如实施例 1 中那样,对实施例 1 中没有涂布磷酸二氢铝的样品进行耐久性测试。其外观与实施例 1 中在真空中存储的样品的外观类似,但用电子显微镜观察横截面时确认无定形层的厚度为 50nm。因此,与涂布了磷酸二氢铝的样品不同,该样品不稳定并且在高温高湿条件下发生无定形层的反应。如实施例 1 中那样,进一步将该样品浸入到 0.01N 盐酸水溶液中,然后评估耐酸性。发现表面上的氧化铝膜完全消失。因此,没有涂布磷酸二氢铝的样品不具有耐酸性。

[0048] 实施例 2

[0049] 在 3mm/sec 的提起速度、相对湿度 50% 下,采用浸涂法用实施例 1 的无定形氧化铝涂布溶液涂布厚度 1mm 的两块钠钙玻璃(Na_2O :17wt%)。然后,将该玻璃在空气中干燥 30 分钟,随后在 300℃ 下进行 1 小时热处理。重复上述程序将涂布进行两次以得到每一块都设置有无定形氧化铝层的玻璃基板。用热水处理得到的玻璃基板以形成氧化铝的微细凹凸。将每一块玻璃基板放到不锈钢夹具中并浸入到 80℃ 的纯水中 30 分钟,然后在 100℃ 下干燥。将两块玻璃基板中的一块浸入到磷酸化合物处理溶液 1 中,然后以 3mm/sec 的速度提起。将该玻璃基板在 60℃ 下加热 1 小时以得到玻璃 2。

[0050] 在上述耐久性测试条件(温度 60℃,相对湿度 90%)下对玻璃 2 进行耐久性试验,确认在耐久性试验期间外观没有发生变化。用分光光度计测得透射率为 99.7%,用雾度计(Nippon Denshoku, NDH2000)测得雾度值为 0.12。与耐久性试验之前的值相比,这些值没有变化。此外,用电子显微镜观察样品的横截面,发现样品具有厚度 30nm 的无定形层和厚度约 320nm 的由板状颗粒构成的具有凹凸结构的层。也确认这些测定值与耐久性试验之前的值没有不同。

[0051] 比较例 2

[0052] 对实施例 2 中具有微细凹凸结构但没有涂布磷酸二氢铝的玻璃和未处理的钠钙玻璃进行耐久性测试。两块玻璃都具有混浊(cloudiness)。用雾度计测得上述玻璃的雾度

值分别为 2 和 2.5。

[0053] 实施例 3

[0054] 制备磷酸化合物处理溶液。将 1 重量份的磷酸铵 $[(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4]$ 溶解在 200 重量份的纯水中,并将得到的溶液静置约 2 天。将得到的透明溶液用作磷酸化合物处理溶液 2。

[0055] 将含有 11% 的 Na_2O 、折射率 1.81 的两块光学玻璃用作基底材料并在真空中使用钨加热器对两块光学玻璃提供铝的蒸气沉积膜。将得到的每一块玻璃基板均放到不锈钢夹具中并浸入到沸水中 1 小时,然后在 100°C 下加热 1 小时。将两块玻璃基板中的一块浸入到磷酸化合物处理液 2 中,然后以 3mm/sec 的速度提起。将该玻璃基板在 60°C 下加热 1 小时以得到玻璃 3。

[0056] 在上述耐久性测试条件(温度 60°C ,相对湿度 90%)下对玻璃 3 进行耐久性试验。确认在耐久性试验期间外观没有发生变化。用分光光度计测得的透射率为 98.4%,用雾度计测得的雾度值为 0.11,这与耐久性试验之前的值类似。此外,用电子显微镜观察样品的横截面,发现样品具有厚度约 155nm 的由板状颗粒构成的具有凹凸结构的层。发现这些测定值与耐久性试验之前的值类似。

[0057] 比较例 3

[0058] 对实施例 3 中未用磷酸铵处理过的玻璃基板进行耐久性测试。发现该玻璃基板变得不透明,用雾度计测得的雾度值增加到 1.2。

[0059] 实施例 4

[0060] 在 3mm/sec 的提起速度、相对湿度 50% 下,采用浸涂法用实施例 1 的无定形氧化铝涂布溶液涂布厚度 1mm、折射率 1.58 的两块光学硼硅酸盐玻璃($\text{Na}_2\text{O}:9\text{wt}\%$, $\text{K}_2\text{O}:9\text{wt}\%$)。然后,将该玻璃在空气中干燥 30 分钟,随后在 300°C 下进行 1 小时热处理。重复上述程序,将涂布进行两次以得到每一块都提供有无定形氧化铝层的玻璃基板。用热水处理得到的玻璃基板以形成氧化铝的微细凹凸。将每一块玻璃基板放到不锈钢夹具中并浸入到 80°C 的纯水中 30 分钟,然后在 100°C 下干燥。将两块玻璃基板中的一块浸入到磷酸化合物处理液 1 中,然后以 3mm/sec 的速度提起。将该玻璃基板在 60°C 下加热 1 小时以得到玻璃 4。

[0061] 在上述耐久性测试条件(温度 60°C ,相对湿度 90%)下对玻璃 4 进行耐久性试验。确认在耐久性试验期间外观没有发生变化。用分光光度计测得的透射率为 99.6%,用雾度计测得的雾度值为 0.09,这些值与耐久性试验之前的值类似。此外,用电子显微镜观察样品的横截面,发现样品具有厚度 27nm 的无定形层和厚度约 370nm 的由板状颗粒构成的具有凹凸结构的层。因此,确认这些测定值与耐久性试验之前的值类似。

[0062] 实施例 5

[0063] 制备磷酸化合物处理溶液。将 1 重量份的磷酸二氢钙 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}]$ 溶解在 100 重量份的纯水中,并将得到的溶液静置约 2 天。将该得到的透明溶液用作磷酸化合物处理溶液 3。

[0064] 在 3mm/sec 的提起速度、相对湿度 50% 下,采用浸涂法用实施例 1 的无定形氧化铝涂布溶液涂布厚度 1mm 的钠钙硅玻璃($\text{Na}_2\text{O}:17\text{wt}\%$)。然后,将该玻璃在空气中干燥 30 分钟,随后在 300°C 下进行 1 小时热处理。重复上述程序,将涂布进行两次以得到提供有无定形氧化铝层的玻璃基板。用热水处理得到的玻璃基板以形成氧化铝的微细凹凸。将玻璃基板放到不锈钢夹具中并浸入到 80°C 的纯水中 30 分钟,然后在 100°C 下干燥。将该玻璃基板

浸入到磷酸化合物处理溶液 3 中,然后以 3mm/sec 的速度提起。将该玻璃基板在 60℃ 下加热 1 小时以得到玻璃 5。

[0065] 在上述耐久性测试条件(温度 60℃,相对湿度 90%)下对玻璃 5 进行耐久性试验,并确认在耐久性试验期间外观没有发生变化。用分光光度计测得的透射率为 98.2%,用雾度计测得的雾度值为 0.10。此外,用电子显微镜观察样品的横截面,发现样品具有厚度 15nm 的无定形层和厚度约 390nm 的由板状颗粒构成的具有凹凸结构的层。该磷酸化合物处理溶液含有钙,其为碱土金属。但是,其形态不同于基底材料中含有的碱土金属的形态。当将具有氧化铝层的基底浸渍于磷酸化合物处理溶液中时,该磷酸化合物与氧化铝成分反应以形成含有磷酸钙和磷酸铝的水不溶性复合材料层。该层防止水分侵入到玻璃基底材料中。此外,由于钙本身以磷酸盐的形式被紧紧地束缚,因此由钙原子在氧化铝层迁移引起的光学性能的变化不会发生。

[0066] 实施例 6

[0067] 使用 0.5% 的磷酸二氢锌 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$ 水溶液(处理溶液 4)作为磷酸化合物处理溶液。制备 0.5% 的磷酸二氢锌 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$ 水溶液(处理溶液 4)。将 1 重量份的磷酸二氢锌 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$ 溶解在 200 重量份的纯水中。

[0068] 在 3mm/sec 的提起速度、相对湿度 50% 下,采用浸涂法用实施例 1 的无定形氧化铝涂布溶液涂布厚度 1mm 的钠钙硅玻璃(Na_2O :17wt%)。然后,将该玻璃在空气中干燥 30 分钟,随后在 300℃ 下进行 1 小时热处理。重复上述程序,将涂布进行两次以得到提供有无定形氧化铝层的玻璃基板。用热水处理得到的玻璃基板以形成氧化铝的微细凹凸。将玻璃基板放到不锈钢夹具中并浸入到 80℃ 的纯水中 30 分钟,然后在 100℃ 下干燥。将该玻璃基板浸入到磷酸化合物处理溶液 4 中,然后以 3mm/sec 的速度提起。将该玻璃基板在 60℃ 下加热 1 小时以得到玻璃 6。

[0069] 在上述耐久性测试条件(温度 60℃,相对湿度 90%)下对玻璃 6 进行耐久性试验,并确定在耐久性试验期间外观没有发生变化。用分光光度计测得的透射率为 98.5%,用雾度计测得的雾度值为 0.11。此外,用电子显微镜观察样品的横截面,发现该样品具有厚度 35nm 的无定形层和厚度约 400nm 的由板状颗粒构成的具有凹凸结构的层。

[0070] 实施例 7

[0071] 使用厚度 1mm、含有 11wt% 的 Na_2O 、折射率 1.81 的光学玻璃作为基底材料。

[0072] 将四乙氧基硅烷(TEOS)溶解在乙醇(EtOH)中,并且以 $\text{TEOS}:\text{EtOH}:\text{HCl}(\text{aq})=1:40:2$ 的摩尔比将 0.01M HCl 水溶液加入其中作为催化剂。将得到的混合物搅拌 6 小时。单独地,将正丁氧基钛(TBOT)溶解在乙醇中,并且将乙酰乙酸乙酯加入其中作为稳定成分,以摩尔比为 $\text{TBOT}:\text{EtOH}:\text{EAcAc}=1:20:1$ 。在室温下将得到的混合物搅拌 3 小时。以摩尔比为 $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2=70:30$ 将该 TiO_2 溶胶溶液加入到上述 SiO_2 溶胶溶液中。在室温下将得到的混合物搅拌 2 小时以得到用于 SiO_2 - TiO_2 中间膜的涂布溶液。

[0073] 采用浸涂法通过将该玻璃基板浸入到用于中间膜的涂布溶液中并且以 2mm/sec 的速度、在 50% 的相对湿度下将其提起,在玻璃基板的表面上形成涂层。干燥后,在 300℃ 下对该玻璃基板进行 1 小时热处理,得到涂布有包括钛和硅的透明无定形中间氧化物膜的玻璃基板。

[0074] 在 3mm/sec 的提起速度、相对湿度 50% 下,采用浸涂法用实施例 1 的无定形氧化铝

涂布溶液涂布提供有中间膜的玻璃基板。然后,将该玻璃基板在空气中干燥 30 分钟,随后在 300℃下进行 1 小时热处理。重复上述程序,将涂布进行两次以得到提供有无定形氧化铝层的玻璃基板。用热水处理得到的玻璃基板以在氧化铝上形成勃姆石的微细凹凸。将玻璃基板放到不锈钢夹具中并浸入到 80℃的纯水中 30 分钟,然后在 100℃下干燥。将该玻璃基板浸入到实施例 1 的磷酸化合物处理溶液 1 中,然后以 3mm/sec 的速度提起。将该玻璃基板在 60℃下加热 1 小时以得到玻璃 7。

[0075] 在上述耐久性测试条件(温度 60℃,相对湿度 90%)下对玻璃 7 进行耐久性试验。确认在耐久性试验期间外观没有发生变化。用分光光度计测得的透射率为 99.5%,用雾度计测得的雾度值为 0.11。

[0076] 实施例 8

[0077] 将含 30wt%的 B_2O_3 、折射率 1.77 的光学玻璃用作基底材料。

[0078] 以摩尔比为 $SiO_2:TiO_2=80:20$ 将 TiO_2 溶胶溶液加入到实施例 7 的 SiO_2 溶胶溶液中。在室温下将得到的混合物搅拌 2 小时以得到用于 SiO_2-TiO_2 中间膜的涂布溶液。在 2mm/sec 的提起速度、相对湿度 60%下,采用浸涂法使用用于中间膜的该涂布溶液在玻璃基板的表面上形成涂布膜。在室温下干燥后,在 300℃下将该玻璃基板加热 1 小时以得到提供有透明无定形 SiO_2-TiO_2 膜的玻璃基板。

[0079] 在 3mm/sec 的提起速度、相对湿度 50%下,采用浸涂法用实施例 1 的无定形氧化铝涂布溶液涂布提供有中间膜的玻璃基板。然后,将该玻璃基板在空气中干燥 30 分钟,随后在 300℃下进行 1 小时热处理。重复上述程序,将涂布进行两次以得到提供有无定形氧化铝层的玻璃基板。用热水处理得到的玻璃基板以形成氧化铝的微细凹凸。将玻璃基板放到不锈钢夹具中并浸入到 80℃的纯水中 30 分钟,然后在 100℃下干燥。将该玻璃基板浸入到磷酸化合物处理溶液 1 中,然后以 3mm/sec 的速度提起。将该玻璃基板在 60℃下加热 1 小时以得到玻璃 8。

[0080] 在上述耐久性测试条件(温度 60℃,相对湿度 90%)下对玻璃 8 进行耐久性试验。确认在耐久性试验期间外观没有发生变化。用分光光度计测得的透射率为 99.4%,用雾度计测得的雾度值为 0.09。

[0081] 实施例 9

[0082] 使用含有 7wt%的 Na_2O 、折射率 1.65 的光学玻璃作为基底材料。

[0083] 以摩尔比为 $SiO_2:TiO_2=80:20$ 将 TiO_2 溶胶溶液加入到实施例 7 的 SiO_2 溶胶溶液中。在室温下将得到的混合物搅拌 2 小时以得到用于 SiO_2-TiO_2 中间膜的涂布溶液。在 1.5mm/sec 的提起速度、相对湿度 60%下,采用浸涂法使用用于中间膜的该涂布溶液在玻璃基板的表面上形成涂布膜。在室温下干燥后,在 300℃下将该玻璃基板加热 1 小时以得到提供有透明无定形 SiO_2-TiO_2 膜的玻璃基板。

[0084] 在 3mm/sec 的提起速度、相对湿度 50%下,采用浸涂法用实施例 1 的无定形氧化铝涂布溶液涂布提供有中间膜的玻璃基板。然后,将该玻璃基板在空气中干燥 30 分钟,随后在 300℃下进行 1 小时热处理。重复上述程序,将涂布进行两次以得到提供有无定形氧化铝层的玻璃基板。用热水处理得到的玻璃基板以形成氧化铝的微细凹凸。将玻璃基板放到不锈钢夹具中并浸入到 80℃的纯水中 30 分钟,然后在 100℃下干燥。将该玻璃基板浸入到磷酸化合物处理溶液 1 中,然后以 3mm/sec 的速度提起。将该玻璃基板在 60℃下加热 1 小时

以得到玻璃 9。

[0085] 在上述耐久性测试条件(温度 60℃,相对湿度 90%)下对玻璃 9 进行耐久性试验。确认在耐久性试验期间外观没有发生变化。用分光光度计测得的透射率为 99.6%,用雾度计测得的雾度值为 0.10。

[0086] 参考示例实施方案对本发明进行了说明,但应该理解本发明不局限于公开的示例实施方案。下述权利要求的范围应给予最广义的解释以包含所有修改、等同的结构和功能。

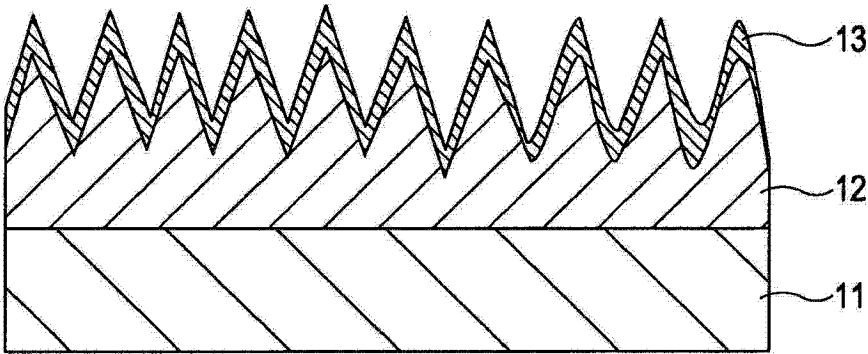


图 1

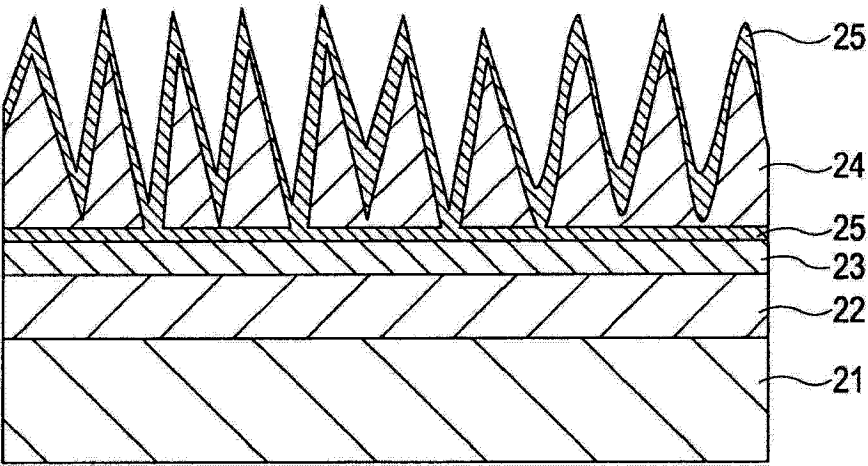


图 2