



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108779551 A

(43)申请公布日 2018.11.09

(21)申请号 201680069889.6

(22)申请日 2016.12.16

(30)优先权数据

1562857 2015.12.18 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.05.30

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2016/053525 2016.12.16

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/103537 FR 2017.06.22

(71)申请人 依视路国际公司

地址 法国沙朗通勒蓬

申请人 蒙特利尔综合理工学院公司

(72)发明人 S·基亚罗托

J·克莱伯格-赛皮哈 M·卡朗

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘娜 张振军

(51)Int.Cl.

G23C 14/06(2006.01)

C03C 17/00(2006.01)

G02B 1/111(2006.01)

G02B 1/115(2006.01)

G23C 14/24(2006.01)

权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

包含具有低折射率的有机-无机层的制品

(57)摘要

本发明涉及一种包括基材的制品,所述基材具有至少一个主表面,所述主表面涂覆有通过共蒸发而真空沉积至少一种选自碱土金属的氟化物的金属化合物A和至少一种有机硅化合物B获得的材料M的层L,材料M在632.8nm的波长下具有在从1.38至1.47范围内的折射率。根据本发明:—有机化合物B包含有机硅酸盐化合物或有机硅酸盐化合物的混合物;并且—化合物B以气态形式在离子轰击的存在下沉积。

1. 一种包括基材的制品,所述基材具有至少一个主表面,所述主表面涂覆有通过共蒸发而真空沉积至少一种选自碱土金属氟化物的金属化合物A和至少一种有机化合物B获得的至少一种材料M的至少一个层L,所述材料M在632.8nm的波长下具有在从1.38至1.47范围内的折射率,其特征在于:

-所述有机化合物B包含有机硅化合物或有机硅化合物的混合物;并且

-所述化合物B的呈气态形式的沉积在离子轰击的存在下进行。

2. 如权利要求1所述的制品,其特征在于,所述有机化合物B不包含任何氟碳化合物。

3. 如权利要求1或2所述的制品,其特征在于,所述离子轰击使用离子枪进行。

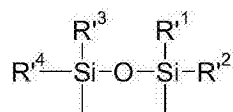
4. 如权利要求1至3之一所述的制品,其特征在于,所述有机硅化合物B在离子轰击下的沉积是在选自氧气、稀有气体、氮气和这些气体中的两种或更多种的混合物的存在下进行的。

5. 如权利要求1至4之一所述的制品,其特征在于,所述金属化合物A的蒸发使用电子枪进行。

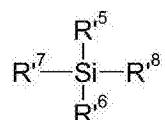
6. 如权利要求1至5中任一项所述的制品,其特征在于,所述金属化合物A是MgF₂。

7. 如权利要求1至6中任一项所述的制品,其特征在于,所述有机硅化合物B包含至少一个Si-C键。

8. 如前述权利要求之一所述的制品,其特征在于,所述有机硅化合物B包含至少一个具有下式的二价基团:



其中R¹至R⁴独立地表示烷基、乙烯基、芳基或羟基或可水解基团,或者其特征在于,所述化合物B对应于以下式:



其中R⁵、R⁶、R⁷和R⁸独立地表示羟基或可水解基团,例如OR基团,其中R是烷基。

9. 如前述权利要求中任一项所述的制品,其特征在于,所述化合物B选自八甲基环四硅氧烷、2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷、十甲基四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷、十二甲基五硅氧烷或六甲基二硅氧烷。

10. 如前述权利要求中任一项所述的制品,其特征在于,所述有机硅化合物B的这个或这些硅原子不包含任何可水解基团或羟基。

11. 如前述权利要求中任一项所述的制品,其特征在于,所述层L构成多层式干涉涂层的至少一个层。

12. 如权利要求11所述的制品,其特征在于,所述层L构成所述干涉涂层的距所述基材最远的层,并且在所述层L上沉积薄的有机-无机层,具有1至20nm的厚度的所述有机-无机层已通过沉积呈气态形式的有机硅化合物或有机硅化合物的混合物,在离子轰击的存在下和不存在矿物前体的情况下获得。

13. 如权利要求11或12所述的制品,其特征在于,所述干涉涂层是减反射涂层。

14. 如前述权利要求中任一项所述的制品,其特征在于,所述制品是光学镜片,优选地是眼科镜片。

15. 如前述权利要求中任一项所述的制品,其特征在于,所述制品具有大于或等于70℃的临界温度。

16. 一种用于制造如前述权利要求中任一项所述的制品的方法,所述方法至少包括以下阶段:

- 供应制品,所述制品包括具有至少一个主表面的基材;
- 在所述基材的所述主表面上沉积材料M的层L,所述材料M在632.8nm的波长下具有在从1.38至1.47范围内的折射率,
- 回收包括具有涂覆有层L的主表面的基材的制品,

所述层L已通过共蒸发而沉积至少一种选自碱土金属氟化物的金属化合物A和至少一种有机硅化合物B获得,所述有机硅化合物B的呈气态形式的沉积在离子轰击的存在下进行。

包含具有低折射率的有机-无机层的制品

[0001] 本发明总体上涉及一种具有有机/无机性质并且具有低折射率的层的制品、优选光学制品、特别地眼科镜片,并且还涉及一种用于制备此种制品的方法。

[0002] 已知用干涉涂层处理眼科镜片。

[0003] 具体地,无论眼科眼镜是无机或有机的,已知的是处理眼科镜片以防止形成对镜片的佩戴者以及与它们相互作用的人是损害的寄生反射。然后所述镜片配备有总体上由矿物材料制造的单层或多层式减反射涂层,在第二种情况下,所述减反射涂层具有高折射率层和低折射率层的交替。

[0004] 反射涂层产生了相反的作用,即,它增加了光线的反射。例如,使用此种类型的涂层以获得太阳镜镜片中的镜像效应。

[0005] 还已知使用干涉涂层来过滤对眼睛有害的某些波长,例如蓝光范围内的波长。也可以使用在一个或多个选定的波长范围内也具有过滤功能的减反射涂层。

[0006] 在配镜师的实践下对镜片进行修边和装配过程中,镜片经受机械变形,这可能在矿物反射或减反射干涉涂层中产生裂纹,特别是当操作不是小心进行时。同样,热应力(框架的加热)可能在干涉涂层中产生裂纹。取决于裂纹的数目和尺寸,后者可能干涉佩戴者的视野并妨碍镜片被售出。此外,当处理过的有机镜片被佩戴时,可能出现刮痕。在矿物干涉涂层中,一些刮痕导致开裂,使得刮痕由于光的散射而更加可见。

[0007] 本发明的一个目的是获得一种涂层,特别是一种干涉涂层并且尤其一种减反射涂层,所述涂层具有改进的热机械特性、同时保留低折射率、优选地具有良好的粘附特性。本发明特别针对具有改进的临界温度的制品,即,当它们经受温度增加时展现了良好的抗裂性。本发明的另一个目的是提供一种用于制造干涉涂层的方法,所述方法简单、易于进行并且可再现。

[0008] 还已知的是通过液体途径沉积薄的有机/无机层。这种沉积技术展现了缺点,例如铺展和聚合这些层而不在有机基材上产生裂纹的困难,以及特别地当其他涂层必须沉积在这些层上时所述方法的持续时间。

[0009] 以本申请人名义的申请W0-2005/024087描述了一种用于在光学基材上进行减反射处理的方法,所述方法包括在真空下物理气相沉积包含二氧化硅或氟化镁和氟聚合物的低折射率层。所获得的层具有对在光学基材上或在光学基材本身上沉积的减反射堆叠体的下面的层的改进的粘附性。沉积不是在离子辅助下进行的。此外,没有设想使用有机硅化合物代替氟聚合物。

[0010] 申请EP-1 123 905描述了一种用于形成具有高或低折射率的光学复合膜的方法,所述方法包括通过反应离子镀在引入了含有氟碳化合物的气态物质的气氛中沉积无机材料,特别是SiO₂和MgF₂(低折射率材料)。所述气氛可以进一步含有有机硅化合物。无机材料和气态物质的离子通过施加射频在腔室中直接形成。有机硅化合物在所述气氛中的存在具有增加所获得的复合膜的稳定性的结果。氟碳化合物是所述方法的必要成分。

[0011] 仍然需要用于干涉堆叠体的低折射率层的新颖材料,这些材料具有改善的热机械特性同时具有低折射率。

[0012] 所制备的制品应优选具有对浸渍在热水中、然后是表面的机械应力的良好耐受性,并且没有光学缺陷。

[0013] 因此,诸位发明人已经开发了一种可用于干涉滤光片中的透明低折射率层材料,所述材料使得能够满足所设定的目的。这种材料可用于替代干涉涂层中的常规的低折射率材料,如二氧化硅和氟化镁。

[0014] 根据本发明,低折射率材料的层是通过从具有有机性质的前体材料和具有无机性质的前体材料获得的呈气态形式的活化物种的离子束辅助真空沉积形成的,所述离子束优选由离子枪产生。它具有改进的热机械特性,同时展现低折射率和高透明度。

[0015] 所设定的目的因此是根据本发明通过一种包括基材的制品实现的,所述基材具有至少一个主表面,所述主表面涂覆有通过共蒸发而真空沉积至少一种选自碱土金属氟化物的金属化合物A和至少一种有机化合物B获得的材料M的层L,所述材料M在632.8nm的波长下具有在从1.38至1.45范围内的折射率,其特征在于:

[0016] -所述有机化合物B是有机硅化合物或有机硅化合物的混合物,并且

[0017] -所述化合物B的呈气态形式的沉积在离子轰击的存在下进行,优选使用离子枪。

[0018] 优选地,有机化合物B不包含任何氟碳化合物。还更好地,有机化合物B仅由有机硅化合物或有机硅化合物的混合物形成。

[0019] 优选地,有机硅化合物B的离子轰击是在选自氧气、稀有气体、氮气和这些气体中的两种或更多种的混合物,特别是氧气或氧气和氩气和/或氮气的混合物的存在下进行的。更优选地,金属化合物A的共蒸发使用电子枪进行。

[0020] 在本发明的一个推荐实施例中,当层L构成干涉涂层的距基材最远的层时,在这个层L上沉积厚度为1至20nm的薄有机-无机层,这个有机-无机层是通过在离子轰击的存在下和在不存在矿物前体的情况下沉积呈气态形式的有机硅化合物或有机硅化合物的混合物获得的。

[0021] 优选地,这个薄有机-无机层仅通过沉积有机硅化合物或有机硅化合物的混合物获得。

[0022] 出人意料地,在层L上沉积此种薄有机-无机层增加层L对于干涉涂层的粘附性。

[0023] 用于这个薄有机-无机层的有机-无机化合物与可用于形成层L的那些化合物相同。这个薄有机-无机层的沉积条件也类似于用于沉积根据本发明的层L的那些沉积条件。然而,薄有机-无机层的沉积是在不存在任何矿物前体如二氧化硅、金属氧化物和卤化物,尤其是金属氟化物并且特别是SiO₂和MgF₂的情况下进行的。优选地,通过单独沉积有机硅化合物来获得薄有机-无机层的沉积。

[0024] 层L和薄有机-无机层的组合在632.8nm的波长下具有在从1.38至1.47范围内的折射率。

[0025] 本发明还涉及一种用于制造此种制品的方法,所述方法至少包括以下阶段:

[0026] -供应制品,所述制品包括具有至少一个主表面的基材;

[0027] -在所述基材的所述主表面上沉积在632.8nm的波长下具有在从1.38至1.47范围内的折射率的材料层L,并且任选地在这个层L上沉积厚度为1至20nm的薄有机-无机层,

[0028] -回收包括具有涂覆有层L的主表面的基材的制品,

[0029] 所述层L已通过共蒸发而真空沉积至少一种选自碱土金属氟化物的金属化合物A

和包含至少一种有机硅化合物的化合物B获得,所述化合物B的呈气态形式的沉积是在离子轰击的存在下、优选使用离子枪进行的,并且任选的薄有机-无机层的沉积是通过在不存在矿物前体的情况下沉积有机硅化合物或有机硅化合物的混合物获得的。优选地,金属化合物A的共蒸发使用电子枪进行。

[0030] 在本申请中,当制品在其表面处包括一个或多个涂层时,表述“在所述制品上沉积层或涂层”是指将层或涂层沉积在所述制品的外涂层的未覆盖的(暴露的)表面上,即其距所述基材最远的涂层。

[0031] 在基材“上”或已沉积在基材“上”的涂层被定义为以下涂层:(i)被放置在所述基材上方,(ii)不一定与所述基材接触(虽然所述涂层优选地与所述基材接触),即一个或多个中间涂层可以被放置在基材与所讨论的涂层之间,以及(iii)不一定完全覆盖所述基材(尽管所述涂层优选地覆盖所述基材)。当“层1位于层2之下”时,应理解,层2比层1距所述基材更远。

[0032] 根据本发明制备的制品包括基材,优选透明基材,所述基材具有正面和背面主面,所述主面中的至少一个且优选地两个主面包括至少一个层L,所述至少一个层可以被结合在干涉涂层中。

[0033] 所述基材的“背面”(背面通常是凹的)应理解为是指当制品被使用时,最接近佩戴者的眼睛的面。相反,所述基材的“正面”(正面通常是凸的)应理解为是指当制品被使用时,最远离佩戴者的眼睛的面。

[0034] 尽管根据本发明的制品可以是任何制品,例如屏幕、玻璃装配单元、可以特别用于工作环境的一副防护眼镜、镜子或在电子器件中使用的制品,它优选构成光学制品,还更好地光学镜片并且甚至还更好地用于一副眼镜的眼科镜片,或光学或眼科镜片毛坯,例如半成品光学镜片,特别是眼镜片。镜片可能具有光学、渐变或多焦点焦度,或者没有焦度(平光)。镜片可以是偏振的或着色的镜片或光致变色或电致变色的镜片。优选地,根据本发明的眼科镜片展现出高透射率。

[0035] 根据本发明的层L可以形成于裸基材(即,未涂覆的基材)的至少一个主面上,或形成于已涂覆了一个或多个功能性涂层的基材的至少一个主面上。

[0036] 根据本发明的制品的基材优选地是有机镜片,例如由热塑性或热固性塑料制成。此基材可以选自在应用W0-2008/062142或W0 2008/109154中提到的基材,例如通过(共)聚合二乙二醇双(烯丙基碳酸酯)获得的基材、由聚(硫代)尿烷制造的基材、由聚丙烯酸酯制造的基材、由聚环硫化物制造的基材或由(热塑性的)双酚A聚碳酸酯(表示为PC)制造的基材、或由PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)制造的基材。

[0037] 在层L沉积在所述基底(任选地涂覆有,例如耐磨和/或耐刮擦的涂层)上之前,常见的是使所述任选涂覆的基底的表面经受旨在增加层L粘附性的物理或化学活化处理。这种预处理通常在真空下进行。它可以是用高能和/或反应性物种(例如离子束(离子预清洗或IPC)或电子束)的轰击、电晕放电处理、辉光放电处理、UV处理或通过真空等离子体(通常是氧或氩等离子体)处理。它还可以是酸性或碱性表面处理和/或用溶剂(水或有机溶剂)的表面处理。这些处理中的若干种可以组合。凭借这些清洁处理,优化了所述基材表面的清洁度和反应性。

[0038] 高能(和/或反应性)物种特别应理解为是指具有优选地范围从1至300eV、优先地

从1至150eV、还更好地从10至150eV并且甚至还更好地从40至150eV的能量的离子物种。这些高能物种可以是化学物种如离子或基团,或如光子或电子的物种。

[0039] 基材表面的优选预处理是借助于离子枪进行的离子轰击处理,这些离子是由一个或多个电子被剥离的气体原子组成的粒子。在通常范围从50至200V的加速电压下、通常在活化表面上在10与100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 之间的电流密度下、以及通常在范围可以是 8×10^{-5} 毫巴至 5×10^{-4} 毫巴的真空室中的残余压力下,优选地使用氩气(Ar^+ 离子)、但是也使用氧气或其混合物作为电离气体。

[0040] 根据本发明的制品包括层L,所述层优选地构成多层式干涉涂层(其特别是减反射的)的低折射率层。优选地,此种多层式(干涉)涂层的外层(即,按堆叠的顺序距所述基材最远的(干涉)涂层的层)是根据本发明的层L。在优选的实施例中,层L构成按堆叠的顺序所述多层式(干涉)涂层的最后一层并且被发现直接与下面的高折射率层接触。

[0041] 层L或所述多层式(干涉)涂层优选地在耐磨涂层上形成。优选的耐磨涂层是基于包含至少两个、优选至少三个键合到硅原子上的可水解基团的环氧硅烷水解产物的涂层。优选的可水解基团是烷氧基硅烷基团。

[0042] 所述干涉涂层可以是常规地在光学、特别是眼科光学的领域中使用的任何干涉涂层,除了它包括根据本发明的层L之外。所述干涉涂层可以是,没有限制,减反射涂层或反射(镜像)涂层,优选减反射涂层。

[0043] 减反射涂层被定义为在制品表面处沉积的涂层,它改善了最终制品的减反射特性。这使得有可能在相对宽的可见光谱部分上降低制品-空气界面处的光反射。

[0044] 如众所周知的,干涉涂层(优选减反射涂层)常规地包括介电材料的单层或多层式堆叠体。这些优选地是包括高折射率(HI)层和低折射率(LI)层的多层式涂层。

[0045] 在本申请中,当干涉涂层的层的折射率大于1.55、优选地大于或等于1.6、还更好地大于或等于1.8并且甚至还更好地大于或等于2.0时,它被称为高折射率层。当干涉涂层的层的折射率小于或等于1.55、优选地小于或等于1.50并且还更好地小于或等于1.45时,它被称为低折射率层。除非另外指明,否则在本发明中提及的折射率是在25 $^{\circ}\text{C}$ 下对于550nm的波长来表达的。

[0046] 这些HI层是本领域中众所周知的常规高折射率层。它们通常包含一种或多种无机氧化物,如,没有限制,氧化锆(ZrO_2)、二氧化钛(TiO_2)、五氧化二钽(Ta_2O_5)、氧化钕(Nd_2O_3)、氧化铪(HfO_2)、氧化镨(Pr_2O_3)、钛酸镨(PrTiO_3)、 La_2O_3 、 Nb_2O_5 、 Y_2O_3 、氧化铟(In_2O_3)、或氧化锡(SnO_2)。优选的材料是 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 PrTiO_3 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 In_2O_3 以及它们的混合物。

[0047] 这些LI层也是众所周知的并且可以包含(不限于) SiO_2 、 MgF_2 、 ZrF_4 、小比例的氧化铝(Al_2O_3)、 AlF_3 以及它们的混合物,优选 SiO_2 。还可以使用 SiOF (氟掺杂的 SiO_2)层。

[0048] 总体上,这些HI层具有从10至120nm变化的物理厚度并且这些LI层具有从10至120nm、优选地从10至110nm变化的物理厚度。

[0049] 所述干涉涂层的总厚度优选地小于1微米、还更好地小于或等于800nm并且甚至还更好地小于或等于500nm。所述干涉涂层的总厚度总体上是大于100nm、优选大于150nm。

[0050] 更优选地,所述干涉涂层(优选是减反射涂层)包括至少两个低折射率(LI)层和至少两个高折射率(HI)层。所述干涉涂层中层的总数目优选地小于或等于8并且还更好地小于或等于6。

[0051] 这些HI和LI层没有必要在所述干涉涂层中交替,尽管根据本发明的一个实施例它们可以是交替的。两个(或更多个)HI层可以沉积于彼此上,就像两个(或更多个)LI层可以沉积于彼此上。

[0052] 根据本发明,层L通常构成低折射率层。根据本发明的干涉涂层可以包含一个或多个层L。根据本发明的一个实施例,层L构成干涉涂层的所有低折射率层。

[0053] 在第一实施例中,干涉涂层的所有低折射率层是层L。

[0054] 在本发明的另一个实施例中,根据本发明的干涉涂层的所有低折射率层具有无机性质,除了层L(即,干涉涂层的其他低折射率层优选不包含有机化合物)。

[0055] 优选地,除了层L之外,根据本发明的干涉涂层的所有层具有无机性质,这意味着层L优选地构成本发明的干涉涂层的唯一有机-无机性质的层(干涉涂层的其他层优选地不包含有机化合物)。

[0056] 优选地,层L构成干涉涂层的外层。

[0057] 根据本发明的一个实施例,干涉涂层包括底层。在这种情况下通常,所述底层构成(按这些层的沉积顺序)这种干涉涂层的第一层,即与下面的涂层(通常是耐磨和/或耐刮擦的涂层)或与基材(当干涉涂层直接沉积在基材上时)接触的干涉涂层的层。

[0058] “干涉涂层的底层”应理解为是指以改进所述涂层的耐磨损性和/或耐刮擦性为目标和/或用于促进所述涂层对基材或下面的涂层的粘附性而使用的相对厚的涂层。根据本发明的底层可以选自在应用W0-2010/109154中所描述的底层。优选地,底层具有100至500nm的厚度。在本发明的另一个实施例中,所述底层具有150至400nm、优选150至300nm的厚度。它优先地具有唯一地矿物/无机性质并且优先地由二氧化硅SiO₂形成。

[0059] 可以借助于将至少一个导电层优选结合至干涉涂层内而使本发明的制品是抗静电的。“抗静电的”应理解为是指不保留和/或形成相当可观的静电荷的特性。当制品的表面之一在已用适当的布摩擦之后不吸引且不保留灰尘和小颗粒时,所述制品总体上被视为具有可接受的抗静电特性。

[0060] 可以用于本发明中的导电层在堆叠体中的性质和位置更详细地描述于应用W0-2013/098531中。它优选地是具有1至20nm的厚度、优选地包含至少一种选自铟锡氧化物(In₂O₃:Sn,锡掺杂的氧化铟,表示为ITO)、氧化铟(In₂O₃)和氧化锡(SnO₂)中的金属氧化物的层。

[0061] 除了所述一个或多个层L之外,干涉涂层的各层(任选的抗静电层L形成其一部分)优选地是根据以下技术之一通过真空沉积来沉积的:i)通过蒸发,任选地离子束辅助的蒸发,ii)通过离子束溅射,iii)通过阴极溅射或iv)通过等离子体增强的化学气相沉积。这些不同的技术分别在以下著作中进行描述:“Thin Film Processes[薄膜工艺]”和“Thin Film Processes II[薄膜工艺II]”,Vossen和Kern编著,学术出版社[Academic Press],1978和1991。特别推荐的技术是真空蒸发技术。优选地,所述干涉涂层的各层是通过真空蒸发沉积的。

[0062] 层L总体上构成在本发明含义内的低折射率层(由于其小于或等于1.47的折射率)。优选地,根据本发明的实施例,层L的折射率从1.38到1.47变化。应该注意的是,在T=20°C-25°C的温度下,在632.8nm的波长下测量层L的折射率。

[0063] 对应于本发明的其他实施例的折射率范围是以下范围:

[0064] 1.38至1.45;1.38至1.44;1.38至1.43;1.38至1.42。

[0065] 层L由通过共蒸发而真空沉积至少一种碱土金属氟化物(优选 MgF_2)和至少一种有机硅化合物B获得的材料形成。

[0066] 优选地,所述沉积是在包括导向待涂覆的基材的离子枪的真空室中进行的,所述离子枪朝向所述基材发射由在所述离子枪内的等离子体中产生的正离子束。优选地,来源于所述离子枪的离子是由气体原子组成的粒子,一个或多个电子已经从这些气体原子中剥离并且这些气体原子是由稀有气体、氧气、氮气或者这些气体中的两种或更多种的混合物形成的。

[0067] 有机硅化合物B的前体在真空室中以气态引入或变成气态。它们优选地在离子束的方向上传送并且在离子枪的作用下活化。

[0068] 这种使用离子枪和气态前体的沉积技术,有时由“离子束沉积”表示,特别地描述(仅仅具有有机前体)于专利US 5 508 368中。

[0069] 根据本发明,优选地,所述室中产生等离子体的唯一地方是离子枪。

[0070] 如果需要的话,离子在离开离子枪之前可以成为中性的。在这种情况下,轰击将仍然被认为是离子轰击。离子轰击引起正在被沉积的层中的原子重排和所述正在被沉积的层的致密化,这使得有可能在其形成过程中时将其压实。

[0071] 在根据本发明的方法的实施过程中,待处理的表面优选通过离子轰击,所述离子轰击在活化的表面上使用通常在20与 $1000\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 之间、优选地在30与 $500\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 之间并且还更好地在30与 $200\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 之间的电流密度,并且是在通常范围可以从 6×10^{-5} 毫巴至 5×10^{-4} 毫巴并且优选地从 8×10^{-5} 毫巴至 5×10^{-4} 毫巴的真空室中的残余压力下。优选使用氧离子、氟离子、氮离子或这些气体中的两种或更多种的混合物的离子的束。当使用氩气和氧气的混合物时, Ar/O_2 摩尔比优选 ≤ 1 、还更好地 ≤ 0.75 并且甚至还更好地 ≤ 0.5 。这个比率可通过调节在离子枪内的气体流速来控制。气体的流量优选从0到30sccm变化。

[0072] 在层L的沉积过程中使用的离子束的离子(优先地来源于离子枪)优选地具有范围从5eV至1000eV、还更好地从5至500eV、优先地从75至150eV、优先地从80至140eV并且还更好地从90至110eV的能量。所形成的活化物种典型地是自由基或离子。

[0073] 在所述沉积过程中的离子轰击的情况下,有可能进行层L的等离子体处理,伴随着或不伴随在离子束下的沉积。在另一个实施例中,在基材水平下,所述层优选地在没有等离子体辅助下沉积。

[0074] 当前体化合物B不含有(或不含有足够的)氧原子时并且当希望的是层L含有一定比例的氧时,所述层L在氧源的存在下沉积。同样地,当前体化合物B不含有(或不含有足够的)氮原子时并且当希望的是层L含有一定比例的氮时,所述层L在氮源的存在下沉积。

[0075] 总体上,优选的是引入氧气与(如果适当的话)低含量的氮气,优选地在不存在氮气下。

[0076] 除了层L之外,干涉涂层的其他层可以在如以上描述的离子轰击下沉积,即通过使用正在形成的层的借助于离子束的轰击,所述束优选地通过离子枪发射。

[0077] 在真空下进行的、用于层L的前体材料的汽化的优选方法是物理气相沉积、特别是真空蒸发,通常与有待蒸发的化合物的加热组合。它可以通过使用用于这些液体或固体前体的像焦耳效应热源(焦耳效应是电阻的热表现)或电子枪的不同蒸发系统来部署,也可能

使用本领域技术人员已知的任何其他装置。

[0078] 优选地将层L的前体化合物B以气态形式引入到其中制备根据本发明的制品的真空室内,同时控制其流速。这是指它优选地不在真空室内部汽化(与碱土金属氟化物相比)。层L的前体化合物B的进料是位于距离子枪出口优选从30至50cm变化的距离处。

[0079] 优选地,将碱土金属氟化物、特别是MgF₂预热,以便处于熔融状态,然后蒸发。氧化钛优选地通过真空蒸发使用电子枪以引起其汽化而沉积。

[0080] 前体化合物B和金属化合物A(典型地MgF₂) 优选伴随地(例如通过共蒸发)或部分伴随地(即具有两种前体的沉积的阶段的重叠)沉积。在后一情况下,这两种前体之一的沉积在另一前体沉积之前开始,第二前体的沉积在第一前体的沉积结束之前开始。

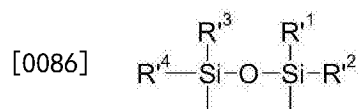
[0081] 有机硅化合物B(层L的前体)具有有机性质并且在其结构中包含至少一个硅原子和至少一个碳原子。它优选地包含至少一个Si-C键并且优选地包含至少一个氢原子。根据一个实施例,化合物B包含至少一个氮原子和/或至少一个氧原子、优选地至少一个氧原子。

[0082] 每种化学元素(Ti、Si、O、C、H、N等)在层L中的浓度可以使用RBS(卢瑟福背散射谱法)技术和ERDA(弹性反冲探测分析)来确定。

[0083] 以下化合物是环状或非环状的有机化合物B的非限制性实例:八甲基环四硅氧烷(OMCTS)、十甲基环五硅氧烷、十二甲基环六硅氧烷、六甲基环三硅氧烷、六甲基二硅氧烷(HMDSO)、八甲基三硅氧烷、十甲基四硅氧烷(DMTS)、十二甲基五硅氧烷、四乙氧基硅烷、乙烯基三甲基硅烷、六甲基二硅氮烷、六甲基二硅烷、六甲基环三硅氮烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、二乙烯基四甲基二硅氧烷、四甲基二硅氧烷、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚苯基甲基硅氧烷(PPMS)或四烷基硅烷例如四甲基硅烷。

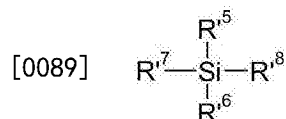
[0084] 优选地,化合物B包含至少一个带有至少一个烷基、优选C₁-C₄烷基的硅原子,还更好地至少一个带有一个或两个相同或不同的烷基、优选C₁-C₄烷基(例如甲基)的硅原子。

[0085] 层L的优选的前体化合物B包含Si-O-Si基团,还更好地具有式(3)的二价基团:



[0087] 其中R¹至R⁴独立地表示直链或支链的烷基或乙烯基、优选C₁-C₄基团(例如甲基),单环的或多环的芳基,羟基或可水解基团。可水解基团的非限制性实例是以下基团:H、卤素(氯、溴、碘等)、烷氧基、芳氧基、酰氧基、-NR¹R²(其中R¹和R²独立地表示氢原子、烷基或芳基)、以及-N(R³)-Si(其中R³表示氢原子,直链或支链的烷基,优选C₁-C₄烷基,或单环的或多环的芳基,优选单环的芳基)。包含Si-O-Si链成员的基团不被认为是在本发明的含义内的“可水解基团”。优选的可水解基团是氢原子。

[0088] 根据另一个实施例,层L的前体化合物B对应于以下式:



[0090] 其中R⁵、R⁶、R⁷和R⁸独立地表示羟基或可水解基团,例如OR基团,其中R是烷基。

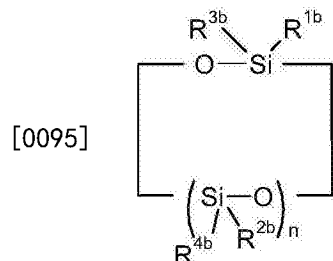
[0091] 根据第一实施例,化合物B包含至少一个带有两个相同或不同的烷基(优选C₁-C₄烷基)的硅原子。根据这个第一实施例,化合物B优选地是具有式(3)的化合物,其中R¹至R⁴独

立地表示烷基,优选 C_1 - C_4 烷基,例如甲基。

[0092] 优选地,在这个实施例中,化合物B的这个或这些硅原子不包含任何可水解基团或羟基。

[0093] 层L的前体化合物B的这个或这些硅原子优选唯一地键合到烷基和/或包含-O-Si或-NH-Si链成员的基团上,以便形成Si-O-Si或Si-NH-Si基团。层L的优选的前体化合物是DMTS、OMCTS和HMDSO。

[0094] 它优选地是具有式(4)的环状聚硅氧烷:



[0096] 其中 n 指代范围从2至20、优选从3至8的整数,并且 R^{1b} 至 R^{4b} 独立地代表直链或支链的烷基(优选 C_1 - C_4 烷基(例如甲基))、乙烯基、芳基或可水解基团。属于此组的优选的成员是八烷基环四硅氧烷($n=3$),优选八甲基环四硅氧烷(OMCTS)。在一些情况下,层L由一定数量的具有式(4)的化合物的混合物产生,其中 n 可以在以上指明的限制内变化。

[0097] 根据第二实施例,化合物B在其结构中包含至少一个Si-X'基团,其中X'是羟基或可水解基团,所述可水解基团可以选自(没有限制)以下基团:H、卤素、烷氧基、芳氧基、酰氧基、 $-NR^1R^2$ (其中 R^1 和 R^2 独立地表示氢原子、烷基或芳基)、以及 $-N(R^3)-Si$ (其中 R^3 表示氢原子、烷基或芳基)。

[0098] 根据本发明的这个第二实施例,化合物B在其结构中优选地包含至少一个Si-H基团,即,构成硅氢化物。优选地,Si-X'基团的硅原子不键合至多于两个不可水解的基团,例如烷基或芳基。

[0099] 在这些X'基团之中,这些酰氧基优选地具有式 $-O-C(O)R^4$,其中 R^4 是芳基,优选 C_6 - C_{12} 芳基,任选地被一个或多个官能团取代,或者烷基,优选直链或支链的 C_1 - C_6 烷基,任选地被一个或多个官能团取代并且附加地能够包含一个或多个双键,例如苯基、甲基或乙基,这些芳氧基和烷氧基具有式 $-OR^5$,其中 R^5 是芳基,优选 C_6 - C_{12} 芳基,任选地被一个或多个官能团取代,或者烷基,优选直链或支链的 C_1 - C_6 烷基,任选地被一个或多个官能团取代并且附加地能够包含一个或多个双键,例如苯基、甲基或乙基,这些卤素优选地是F、Cl、Br或I,具有式 $-NR^1R^2$ 的X'基团可以表示氨基 NH_2 、烷基氨基、芳基氨基、二烷基氨基或二芳基氨基, R^1 和 R^2 独立地表示氢原子,芳基,优选 C_6 - C_{12} 芳基,任选地被一个或多个官能团取代,或者烷基,优选直链或支链的 C_1 - C_6 烷基,任选地被一个或多个官能团取代并且附加地能够包含一个或多个双键,例如苯基、甲基或乙基,具有式 $-N(R^3)-Si$ 的X'基团通过它们的氮原子附接到硅原子上并且它们的硅原子天然地包含三个其他取代基,其中 R^3 表示氢原子,芳基,优选 C_6 - C_{12} 芳基,任选地被一个或多个官能团取代,或者烷基,优选直链或支链的 C_1 - C_6 烷基,任选地被一个或多个官能团取代并且附加地能够包含一个或多个双键,例如苯基、甲基或乙基。

[0100] 优选的酰氧基是乙酰氧基。优选的芳氧基是苯氧基。优选的卤素基团是Cl基团。优选的烷氧基是甲氧基和乙氧基。

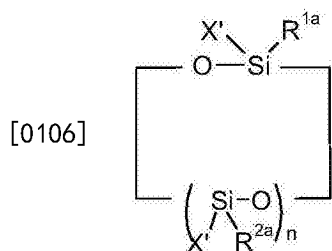
[0101] 在所述第二实施例中,化合物B优选地包含至少一个带有至少一个烷基、优选直链或支链的C₁-C₄烷基的硅原子,还更好地至少一个带有一个或两个相同或不同的烷基、优选C₁-C₄烷基的硅原子,以及直接键合到所述硅原子上的X'基团(优选氢原子),X'具有以上指明的含义。优选的烷基是甲基。也可使用乙烯基代替烷基。优选地,Si-X'基团的硅原子直接被键合到至少一个碳原子上。

[0102] 优选地,化合物B的每个硅原子不直接键合到多于两个X'基团上,还更好地不直接键合到多于一个X'基团(优选氢原子)上,并且还更好地,化合物B的每个硅原子直接键合到单个X'基团(优选氢原子)上。优选地,化合物B包含等于1的Si/O原子比。优选地,化合物B包含<2、优选地≤1.8、还更好地≤1.6以及甚至还更好地≤1.5、≤1.3并且最佳等于1的C/Si原子比。再次优选地,化合物B包含等于1的C/O原子比。根据一个实施例,化合物B不包含Si-N基团并且还更好地不包含氮原子。

[0103] 层L的前体化合物B的这个或这些硅原子优选唯一地键合到烷基或氢基团和/或包含-O-Si或-NH-Si链成员的基团上,以便形成Si-O-Si或Si-NH-Si基团。在一个实施例中,化合物B包含至少一个Si-O-Si-X'基团或至少一个Si-NH-Si-X'基团,X'具有以上指明的含义并且优选地代表氢原子。

[0104] 根据这个第二实施例,化合物B优选地是具有式(3)的化合物,其中R'¹至R'⁴中的至少一个表示X'基团(优选氢原子),X'具有以上指明的含义。

[0105] 根据这个第二实施例,化合物B优选地是具有式(5)的环状聚硅氧烷:

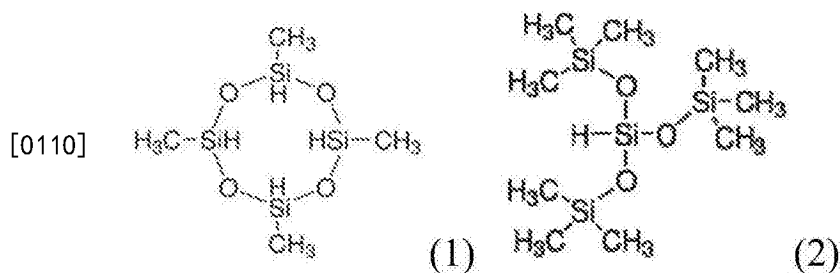


[0107] 其中X'具有以上指明的含义并且优选地代表氢原子,n指代范围从2至20、优选从3至8的整数,并且R^{1a}和R^{2a}独立地代表烷基(优选C₁-C₄烷基(例如甲基))、乙烯基、芳基或可水解基团。可水解X'基团的非限制性实例是氯、溴、烷氧基、酰氧基、芳氧基和H基团。属于此组的最常见的成员是四-、五-和六-烷基环四硅氧烷,优选四-、五-和六-甲基环四硅氧烷,2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷(TMCTS)是优选的化合物。在一些情况下,层L由一定数量的具有以上式的化合物的混合物产生,其中n可以在以上指明的限制内变化。

[0108] 根据另一个实施例,化合物B是直链烷基氢化硅氧烷,还更好地直链甲基氢化硅氧烷,例如像1,1,1,3,5,7,7,7-八甲基四硅氧烷、1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷或1,1,3,3,5,5-六甲基三硅氧烷。

[0109] 以下化合物是根据所述第二实施例的层L的环状或非环状有机前体化合物B的非限制性实例:2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷(具有式(1)的TMCTS)、2,4,6,8-四乙基环四硅氧烷、2,4,6,8-四苯基环四硅氧烷、2,4,6,8-四辛基环四硅氧烷、2,2,4,6,6,8-六甲基环四硅氧烷、2,4,6-三甲基环三硅氧烷、环四硅氧烷、1,3,5,7,9-五甲基环五硅氧烷、2,4,6,8,10-六甲基环六硅氧烷、1,1,1,3,5,7,7,7-八甲基四硅氧烷、1,1,3,3,5,5-六甲基三硅氧烷、四甲基二硅氧烷、四乙氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、六甲基环三硅氮烷(例如3,4,5,

6-六甲基环三硅氮烷或2,2,4,4,6,6-六甲基环三硅氮烷)、1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷、三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷(具有式(2))、1,1,3,3-四甲基二硅氮烷、1,2,3,4,5,6,7,8-八甲基环四硅氮烷、九甲基三硅氮烷、三(二甲基甲硅烷基)胺或六甲基二硅氮烷。



[0111] 层L的碱土金属氟化物优选为氟化镁 MgF_2 。

[0112] 使用至少一种化合物B(其特别地包含Si-C和任选地Si-O键)形成层L使得有可能相对于常规的低折射率材料(例如 SiO_2 或 MgF_2)，得益于改进的热机械特性；特别地，涂覆有根据本发明的层L的基材的耐热性和耐刮擦性使得有可能实现迄今由常规技术(例如纯无机层的离子辅助沉积)难以达到的水平。

[0113] 根据本发明的一个实施例，相对于层L的总重量，层L包含按重量计大于80%、优选地按重量计大于90%的根据本发明的来源于化合物B和碱土金属氟化物的化合物。根据一个实施例，层L仅仅通过在离子轰击下真空沉积至少一种碱土金属氟化物和至少一种有机硅化合物B形成，其中排除任何其他前体。

[0114] 优选地，层L不包含单独的金属氧化物相。因为层L是通过真空沉积形成的，它不包含有机硅化合物水解产物并且因此不同于通过液体途径获得的溶胶-凝胶涂层。

[0115] 沉积过程的持续时间、流速和压力被调节以获得所希望的涂层厚度。

[0116] 层L具有在最高达300nm、并且优选从20至150nm、还更好地从25至120nm、并且甚至还更好地从60至100nm的范围内的厚度。

[0117] 所使用的化合物的性质、它们对应的量(可以通过调节蒸发的流进行调整)以及所述沉积的持续时间是本领域的技术人员将知道如何改变(特别地在本申请的实例的帮助下)以得到具有所希望特性的涂层的参数的实例。

[0118] 根据本发明的制品展现了良好的抗断裂性。

[0119] 因此，根据本发明的涂覆制品的临界温度优选地大于或等于70℃、还更好地大于或等于80℃并且甚至还更好地大于或等于90℃。在本申请中，制品或涂层的临界温度被定义为是在存在于基材的表面处的堆叠体中开始观察到裂纹出现的温度，这是所述涂层的降解的结果。这种高临界温度是由于层L在所述制品表面处的存在，如在实验部分中所展示的。此外，所获得的层L具有比蒸发的无机层更差的变得负载有水的能力。根据本发明获得的、任选地结合在干涉涂层中的层L具有随时间推移的它们的光学特性的优异稳定性。

[0120] 由于其改进的热机械特性，任选地形成干涉涂层的一部分的层L可以特别地应用于半成品镜片的单个面，通常是它的正面，此镜片的另一面仍然必须进行加工和处理。存在于镜片的正面上的堆叠体将不会因温度增加而降解，所述温度增加是通过在已经沉积在背面上的涂层的固化过程中所述背面将经受的处理或任何其他易于增加镜片温度的动作所产生的。

[0121] 根据优选的实施例，本发明的干涉涂层是减反射涂层，所述减反射涂层包含，按在

任选涂覆的基材的表面上沉积的顺序,通常从10至40nm厚度并优选从15至35nm厚度的ZrO₂层、通常从10至40nm厚度并优选从15至35nm厚度的SiO₂层、通常从40至150nm厚度并优选从50至120nm厚度的层L、通常从1至15nm厚度并优选从2至10nm厚度的ITO或SnO₂层、以及通常从50至150nm厚度并优选从60至100nm厚度的SiO₂层。

[0122] 在本发明的一个实施例中,根据本发明的涂覆有干涉涂层的制品在可见范围(400–700nm)内的平均反射系数,表示为 R_m ,是小于2.5%/制品的每面、还更好地小于2%/制品的每面并且甚至还更好地小于1%/制品的每面。在最佳实施例中,所述制品包括基材,所述基材的两个主表面涂覆有根据本发明的干涉涂层并展现了小于1%的总 R_m 值(由于这两个面的累积反射)。用于实现此类 R_m 值的手段是本领域技术人员已知的。

[0123] 在本发明的另一个实施例中,根据本发明的干涉涂层的光反射系数 R_v 小于2.5%/制品的每面、优选小于2%/制品的每面、还更好地小于1%/制品的每面、还更好地 $\leq 0.75\%$ 并且甚至还更好地 $\leq 0.5\%$ 。

[0124] 在本申请中,“平均反射系数” R_m (在400与700nm之间的整个可见光谱上的平均光谱反射)和光反射系数 R_v 是如在标准ISO 13666:1998中定义的并且是根据标准ISO 8980-4测量的。

[0125] 在一些申请中,优选的是,在层L或包括层L的多层式涂层的沉积之前,用一个或多个功能性涂层涂覆所述基底的主表面。常规地用于光学器件中的这些功能性涂层可以是(没有限制)改进最终产品中的随后层的冲击强度和/或粘附性的底漆层、耐磨和/或耐刮擦的涂层、偏振涂层、光致变色或电致变色涂层或者有色涂层,特别是涂覆有耐磨层和/或耐刮擦层L的底漆层。在申请W0-2008/015364和W0-2010/109154和EP 614 957中更详细地描述了后两种涂层。

[0126] 根据本发明的制品还可包括在层L或包括层L的多层式涂层上形成的、能够改变其表面特性的涂层,例如疏水性和/或疏油性涂层(抗污顶涂层)或抗雾涂层。这些涂层优选地沉积在层L或干涉涂层的外层上。它们的厚度通常小于或等于10nm、优选地厚度从1至10nm并且还更好地厚度从1至5nm。它们分别在申请W0-2009/047426和W0-2011/080472中进行描述。

[0127] 疏水性和/或疏油性涂层被定义为与去离子水的静态接触角大于或等于75°、优选大于或等于90°、并且还更好地大于或等于100°的涂层。在本申请中,静态接触角可以根据液滴法确定,根据所述方法将具有小于2mm的直径的液滴轻轻地沉积在非吸收性的固体表面上并且测量在所述液体与所述固体表面之间的界面处的角度。

[0128] 所述疏水性和/或疏油性涂层优选地是氟硅烷或氟硅氮烷类型的涂层。它可以通过沉积每分子优选地包含至少两个可水解基团的氟硅烷或氟硅氮烷前体来获得。这些氟硅烷前体优选地含有氟聚醚基团并且还更好地全氟聚醚基团。

[0129] 优选地,所述外部疏水性和/或疏油性涂层具有等于或小于14mJ/m²、优选等于或小于13mJ/m²、还更好地等于或小于12mJ/m²的表面能。表面能是使用在文章:“Estimation of the surface force energy of polymers[聚合物的表面力能的估算]”,Owens D.K.和Wendt R.G. (1969), J. Appl. Polym. Sci. [应用聚合物科学期刊], 13, 1741–1747中描述的欧文斯-温特(Owens-Wendt)方法计算的。所使用的液体是水和二碘甲烷。

[0130] 可用于获得此类涂层的化合物在专利JP 2005187936和US 6 183 872中进行描

述。使得有可能制备疏水性和/或疏油性涂层的可商购的组合物是来自信越化学工业 (Shin-Etsu Chemical) 的组合物 **KY130[®]** 或由大金工业 (Daikin Industries) 售出的组合物 **OPTOOL DSX[®]**。

[0131] 优先地,根据本发明的制品包括基材,所述基材依次地涂覆有粘附性和/或耐冲击底漆层、涂覆有耐磨和/或耐刮擦的涂层、涂覆有包括根据本发明的层L的任选的抗静电干扰涂层、并且涂覆有疏水性和/或疏油性涂层。

[0132] 通过以下实例以非限制性方式说明本发明。除非另有说明,折射率是对于632.8nm的波长和T=20℃-25℃给出的。

[0133] 实例

[0134] 1. 一般程序

[0135] 在这些实例中使用的制品包括具有65mm直径、具有-2.00屈光度并且具有1.2mm的厚度的 **Orma[®]Essilor** 镜片基材,在其凹面上涂覆有在申请W0-2010/109154的实验部分中披露的耐冲击底漆涂层以及耐磨且耐刮擦的涂层(硬涂层)、以及根据本发明的层L。

[0136] 在实例4和对比实例编号2中,上述制品另外涂覆有减反射涂层,所述减反射涂层按顺序包含,从耐磨且耐刮擦涂层开始,ZrO₂层(30nm)、SiO₂层(30nm)、ZrO₂层(70nm)和ITO层(5nm),层L或MgF₂层直接沉积在ITO层上,薄有机-无机层任选地沉积在层L上。

[0137] 真空沉积反应器是Leybold LH1100+机器,所述机器配备有用于蒸发前体材料的电子枪、热蒸发器、用于通过氩离子(IPC)任选制备基材的表面的初步阶段以及还用于在离子轰击(IAD)下层L沉积的KRI EH 1000F离子枪(来自考夫曼罗宾逊公司(Kaufman & Robinson Inc.))、以及用于引入蒸汽的系统,当层L的前体化合物在标准温度和压力条件下为液体时(DMTS的情况)使用所述系统。所述系统包括容纳层L的液体前体化合物的罐、用于加热储存器的电阻加热器、以及将液体前体的储存器连接至真空沉积机器的管以及来自MKS的蒸气流量计(MKS1150C)。

[0138] DMTS蒸气在距离子枪约30cm的距离从所述机器内的铜管离开。将氧气和/或氩气和/或氮气的流引入离子枪中。

[0139] 根据本发明的层L由在由西格玛-奥德里奇公司(Sigma-Aldrich)供应的十甲基四硅氧烷和氟化镁的沉积(蒸发源:电子枪)期间通过离子束辅助真空蒸发形成。

[0140] 在十甲基四硅氧烷的沉积期间,任选的薄有机-无机层也通过离子束辅助真空蒸发形成。

[0141] 除非另外指明,提及的厚度为物理厚度。每种镜片制备了若干个样品。

[0142] 2. 程序

[0143] 用于制备涂覆有根据本发明的层L的光学制品的方法包括:将涂覆有以上定义的底漆涂层和耐磨涂层(基材编号1)和任选地涂覆有减反射涂层(基材编号2)的基材引入至真空沉积室内;将所述槽、管和蒸气流量计预热至所选择的温度(约15min),初级抽气阶段,然后次级抽气阶段持续400秒,使得有可能获得高真空(约 2×10^{-5} 毫巴,从贝阿德-阿尔珀特(Bayard-Alpert)真空计读取压力),通过氩离子束活化基材的表面的任选阶段(IPC:1分钟,100V,1A,在此阶段结束时离子枪保持在运行中)并且然后按以下方式进行通过层L的蒸发沉积。

[0144] 因为离子枪用氩气开始,将氧气和/或氮气以程控的流速添加至所述离子枪中,所希望的阳极电流(2-3A)被程控并且任选地停止氩气流(取决于所希望的沉积条件)。

[0145] 将氟化镁预热以便处于熔融态并且然后使用电子枪进行蒸发,所述离子枪和所述电子枪的遮板(shutter)是同时打开的。同时,在受控的流速或分压下将DMTS化合物以气态形式引入至所述室内。

[0146] 在类似的条件下沉积薄有机-无机层,但没有共蒸发MgF₂。

[0147] 所沉积的层的厚度借助于石英微量天平实时控制,沉积速率(如果需要的话)通过调节电子枪的电流改变。一旦已经获得所希望的厚度,关闭这两个遮板,关闭离子枪和电子枪并且停止气体流(氧气、氮气、任选地氩气和DMTS蒸气)。

[0148] 最后,进行排气阶段。

[0149] 下面的表I中给出了用于形成层L和薄有机-无机层(根据本发明的实例)和唯一的MgF₂层(对比实例)的精确参数。

[0150] 表I

[0151]

实例	基材	沉积的层			离子辅助			DMTS* 流量 (sccm)	
		层的 性质	厚度 (nm)	沉积 速率 (nm/s)	电流 强度 (A)	气体流量 (sccm)			
						O ₂	Ar	N ₂	
1	编号 1	L	300	2	3	20	0	0	20
2	编号 1	L	300	2	2	0	0	20	20
3	编号 1	L	300	2	3	0	20	20	20
4	编号 2	L	80	2	3	20	0	0	20
		有机-	5	2	3	20	0	0	20

[0152]

		无机 层							
C1	编号 1	MgF ₂	300	2	3	20	10	0	-
C2	编号 2	MgF ₂	80	2	3	20	0	0	-

[0153] *十甲基四硅氧烷

[0154] 3. 表征

[0155] -临界温度

[0156] 制品的临界温度在其制备后24小时或一周按以下方式测量:

[0157] 将涂覆的眼科有机镜片置于恒温保持在50℃的温度T下的烘箱中持续1小时,从烘箱中取出,并且然后在台灯下反射评价制品的视觉外观。如果涂层呈现为完整的,则在温度T+10℃下将眼科有机镜片放回烘箱中持续1小时。一旦涂层呈现出破裂,即停止测试。临界温度对应于裂纹出现温度。

[0158] -折射率

[0159] 除非另外指明,否则通过椭偏测量术在632.8nm的波长下进行折射率测量。更确切地说,折射率是使用配备有双旋转补偿器的椭圆率计(RC2,J.A.Woolam)通过椭圆偏振测量获得的。折射率是从色散关系推导的,所述色散关系模拟了由椭圆偏振角度 Ψ 和 Δ 提供的光学响应。对于介电材料例如 MgF_2 ,本领域技术人员已知的Tauc-Lorentz方程很好地模拟了沉积的这些层的光学特性。所有测量是在 45° 、 55° 、 65° 和 75° 的入射角下在190-1700nm的波长范围中进行的。

[0160] 按照在国际专利申请W0 2010/109154和W0 99/49097中描述的程序,通过“ $n \times 10$ 摩擦”测试,在镜片的凸面上验证粘附到基材上的整个干涉涂层的粘附特性。所述测试包括记录镜片在出现缺陷之前能够经受的循环次数。因此,在 $n \times 10$ 摩擦测试中获得的值越高,干涉涂层对基材的粘附性越好。

[0161] 通过使用申请W0 2008/001011(标准ASTM F 735.81)中所述的方法测定涂覆有减反射涂层的基材的拜耳ASTM(拜尔砂(Bayer sand))值来评估制品的耐磨损性。在拜耳测试中获得的值越高,耐磨损性越高。因此,当拜耳ASTM(拜尔砂)值大于或等于3.4并小于4.5时被认为是良好的,而当值为4.5或以上时为优秀。

[0162] 4.结果

[0163] 在以下表II中呈现了根据本发明或对比的不同制品的光学和机械性能,以及还有用于不同层的沉积的条件。

[0164] 表II

[0165]

实例	632.8 nm 下的 折射率	临界温度 ($^\circ\text{C}$)		拜耳 砂	$n \times 10$ 摩擦测试 Cc/Cx
		T +24h	T +1 周		
1	1.41-1.42	-	120	-	-
2	1.39-1.41	-	110-120	-	-
3	1.37-1.40	-	120	-	-
4	-	70	-	5.5-6.7	13/13
C1	1.37-1.38	-	50	-	-
C2	-	50	-	7.0	13/13

[0166] 相对于仅由 MgF_2 构成的层,根据本发明的制品具有显著改善的临界温度。此外,它们具有类似于 MgF_2 层的耐磨性(实例4)以及还有机械强度特性(拜耳)。

[0167] 根据本发明的混杂层的折射率具有非常接近于仅由 MgF_2 构成的低折射率层的折射率的值。