



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 99806575.7

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1213959C

[22] 申请日 1999.5.26 [21] 申请号 99806575.7
[30] 优先权
[32] 1998.5.27 [33] DE [31] 19823732.4
[86] 国际申请 PCT/EP1999/003621 1999.5.26
[87] 国际公布 WO1999/061383 德 1999.12.2
[85] 进入国家阶段日期 2000.11.24
[71] 专利权人 新材料公共服务公司研究所
地址 德国萨尔布吕肯
[72] 发明人 马丁·门宁 彼得·W·奥利韦拉
赫尔穆特·施米特
审查员 张 亮

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 范明娥

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 2 页

[54] 发明名称 多层光学系统的生产方法
[57] 摘要

本发明涉及生产多层光学系统的方法，包含下列步骤：a) 将含有有可聚合/或缩聚有机表面基团的固体、无机纳米粒子的流动性化合物涂在玻璃基质上；b) 固体粒子的表面基团的聚合和/或缩聚反应，导致有机交联层的形成；c) 按 a) 将另一化合物涂在有机交联层上以产生与已有化合物不同的折射率；d) 固体粒子的表面基团的聚合和或缩聚反应，导致另一有机交联层的形成；e) 可重复步骤 c) 和 d) 一次或更多次，导致在已有的有机交联层和/或基质的其它表面上形成另外的有机交联层；和 f) 热致密化层系统并烧掉留在其中的有机组分。这样生产的多层光学系统适于用作干涉滤波器和抗反射系统。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种生产多层光学系统的方法，其特征在于下列步骤：
 - a)把包含含有可聚合和/或可缩聚有机表面基团的纳米无机固体粒子的流动性组合物涂到玻璃基质上；
 - b)固体颗粒的表面基团进行聚合和/或缩聚作用以形成有机交联层；
 - c)按照 a)将另外组合物涂到有机交联层上以产生与已有组合物不同的折射率；
 - d)固体粒子的表面基团进行聚合和/或缩聚作用以形成另外的有机交联层；
 - e)如有必要，在已有的有机交联层和/或在基质的其它表面上重复步骤 c)和 d)一次或多次以形成另外的有机交联层；和
 - f)通过焙烧一步去除所存在的有机组分并使多层系统热致密化。
2. 按照权利要求 1 所述的方法，其中所述步骤 d)，或者在进行步骤 e)时的最后一步，采用作为步骤 f)一部分的焙烧进行。
3. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，有机交联层(多层)的形成是在 10-50℃时进行的。
4. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，有机交联层(多层)的形成是在 10-30℃时进行的。
5. 按照权利要求 1-4 中任一项所述的方法，其特征在于，有机交联层(多层)的形成是通过光化学聚合和/或缩聚反应而实施的。
6. 按照权利要求 1-5 中任一项所述的方法，其特征在于，一步焙烧去除和致密化是在 400-800℃的温度范围内进行的。
7. 按照权利要求 1-5 中任一项所述的方法，其特征在于，一步焙烧去除和致密化是在 400-600℃的温度范围内进行的。
8. 按照权利要求 1-7 中任一项所述的方法，其特征在于，一步焙烧去除和致密化是以从外部沿着基质的方向向内加热多层系统的方式而实施的。
9. 按照权利要求 8 所述的方法，其特征在于，涂层(多层)的加热速度至少为 100°K/min。
10. 按照权利要求 1-9 中任一项所述的方法，其特征在于，纳米粒子选

自金属的氧化物及其混合物。

11. 按照权利要求 1-10 中任一项所述的方法, 其特征在于, 纳米粒子选自 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 Ta_2O_5 、 SnO_2 和 Al_2O_3 的纳米粒子及其混合物。

5 12. 按照权利要求 1-11 中任一项所述的方法, 其特征在于, 可聚合和/或可缩聚表面基团选自含有(甲基)丙烯酰基、乙烯基、烯丙基或环氧基的有机基团。

13. 按照权利要求 1-12 中任一项所述的方法, 其特征在于, 所用固体粒子是通过用相应的表面基团进行纳米固体粒子的表面改性而产生的。

10 14. 按照权利要求 1-13 中任一项所述的方法, 其特征在于, 所用固体粒子是使用含有相应可聚合/可缩聚基团的至少一种化合物而产生的。

15. 按照权利要求 1-14 中任一项所述的方法, 其特征在于, 无机固体粒子是由溶胶-凝胶法产生的。

15 16. 按照权利要求 1-15 中任一项所述的方法, 其特征在于所述流动性组合物具有 3-8 范围内的 pH。

17. 通过权利要求 1-16 中的任一项所述的方法获得的多层光学系统。

18. 按权利要求 17 所述的多层光学系统作为干涉滤光器或抗反射系统的应用。

多层光学系统的生产方法

5 本发明涉及采用一步焙烧法(“叠层焙烧”)而生产多层光学系统的方法。

具有光学效应的多层系统, 可通过所谓的溶胶-凝胶法在玻璃上生产; 参见例如 Dislich 等人的 DE 1941191。这种生产方法的原理在于通过浸涂法在相应的玻璃基质上涂上溶胶, 在提高的温度下进行干燥, 并且为了使其致密化而进行焙烧。在 $>100^{\circ}\text{C}$ 的温度下预干燥后, 还可能通过浸涂而涂上另外的一层, 并在一个步骤中对两层进行焙烧。为了提供具有足够化学稳定性的第一层, 在提高的温度下进行预干燥是必要的, 因为否则它会部分或全部被新的涂层溶胶所溶解。就许多层来说, 所能达到的层厚度, 在各单独层未经烧结致密化之前约为 $0.5\mu\text{m}$, 因为否则它会出现开裂。出现开裂的原因是由于多孔层系统的三维交联已牢固, 因为加热时出现的收缩不再因应力的释放而消失。此外, 该方法也复杂, 因为在各涂层涂覆之后必须进行热处理并且在多层的情况下, 在 $400-500^{\circ}\text{C}$ 温度下进行焙烧也是必不可少。因在特定的光学应用领域(宽波段抗反射涂层、透热镜等)的需要, 使多层系统的生产成为劳力特别密集而价格昂贵。

20 尽管在 WO93/24424 中已经表明结合松弛机理能同样生产密集层, 但是, 不能用以获得光学效应, 因为它们不能满足四分之一波长($\lambda/4$)层的条件。

本发明的目的在于生产多层光学系统, 以产生以后所要求的光学效应的方式, 而尽可能没有复杂的中间加热步骤。

25 根据本发明这一目的是通过生产多层光学系统的方法而实现的, 该方法包括下列步骤:

a) 把包含纳米无机固体粒子的流动性组合物涂到玻璃基质上, 所述粒子含有可聚合和/或缩聚的有机表面基团;

b) 固体颗粒的表面基团进行聚合和缩聚作用以形成有机交联层;

30 c) 按照 a) 将另外组合物涂到有机交联层上以产生与已有组合物不同的折射率;

d) 固体粒子的表面基团进行聚合和/或缩聚作用以形成另外有机交联层;

e)如有必要,在已有的有机交联层和/或在基质的其它表面上重复步骤c)和d)一次或多次以形成另外的有机交联层;和

f)多层系统的一步热致密化和通过焙烧去除所存在的有机组分。

使用涂覆可聚合的和/或缩聚基团的纳米粒子,即使在很低的温度下也具有产生化学稳定层的可能性,例如,经光聚合反应,并且通过同样的方法涂覆另外的涂层。完全意外的是,发现了这些多层可以致密化而无裂纹,甚至在具有多达10层或更多单独层的情况下,它们的光学效应可以预先准确地计算。优选的是,涂层(多层)的加热速度至少为 $100^{\circ}\text{K}/\text{min}$ 。这一点可通过相应涂层系统中的无机成分的含量、所涂覆的量(层厚)和最终热致密化后所获得的折射率而得到。

在本发明的说明书和所附权利要求书中,所用术语“纳米无机固体粒子”表示具有不大于200nm,优选不大于100nm,尤其是不大于70nm平均粒径(平均粒子直径)的粒子。特别好的粒径范围是5-50nm。

纳米无机固体粒子可由任何物质组成,但是优选由金属特别是金属化合物组成,例如“任选水合的”氧化物,如ZnO、CdO、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 La_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Cu_2O 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 V_2O_5 、 MoO_3 或 WO_3 ;硫属化合物,例如硫化物(例如CdS、ZnS、PbS和 Ag_2S)、硒化物(例如GaSe、CdSe和ZnSe)和碲化物(例如ZnTe或CdTe)、卤化物,如AgCl、AgBr、AgI、CuCl、CuBr、 CdI_2 和 PbI_2 ;碳化物,如 CdC_2 或SiC;砷化物,如AlAs、GaAs和GeAs;锑化物,如InSb;氮化物,如BN、AlN、 Si_3N_4 和 Ti_3N_4 ;磷化物,如GaP、InP、 Zn_3P_2 和 Cd_3P_2 ;磷酸盐、硅酸盐、锆酸盐、铝酸盐、锡酸盐和相应的混合氧化物(例如那些具有钙钛矿结构,如 BaTiO_3 和 PbTiO_3 的化合物)。

用于本发明方法中的纳米无机固体粒子优选是金属氧化物、硫化物、硒化物和碲化物的粒子及其混合物。根据本发明,特别优选的是 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、ZnO、 Ta_2O_5 、 SnO_2 和 Al_2O_3 (在所有的改进方案中,尤其是以勃姆石、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 的形式)的纳米粒子及其混合物。

由于根据本发明所用纳米粒子涉及的折射率范围很宽,所以能通过适当选择这些纳米粒子的方便方式,对涂层(多)的折射率设定所要求的值。

按照本发明所用的纳米固体粒子,可用常规的方法,例如,火焰热解法、等离子体法、气相凝聚法、胶体技术、沉淀技术、溶胶-凝胶法、控制成核和生长法、MOCVD法和(微)乳化法进行生产。这些方法详细地描述在文献

中。尤其是，有可能使用例如金属(例如沉淀法还原之后)、陶瓷氧化系统(由溶液沉淀)，也可使用盐状的或多成分的系统。盐状的或多成分系统还可包括半导体系统。

生产具备能为本发明使用的具有可聚合和/或缩聚的有机表面基团的纳米无机固体粒子，原则上可通过两种不同的方法实施，即其一是对预先产生的纳米无机固体粒子进行表面改性，其二是使用一种或多种含有这种类型的可聚合和/或缩聚基团的化合物生产这些无机纳米固体粒子。对这两种方法将在下面和实施例中予以更加详细地说明。

有机可聚合和/或缩聚表面基团可以是本领域一般技术人员所了解的任何基团，它们能进行游离基、阳离子或阴离子、热或光化学聚合或热或光化学缩聚(若有必要，可有合适的引发剂或催化剂存在下)。根据本发明，优先选择含有(甲基)烯丙酰基、烯丙基、乙烯基或环氧基的表面基团，尤其优选的是(甲基)烯丙酰基和环氧基的表面基团。就能进行缩聚反应的基团而言，应当提到的，特别是羟基、羧基和氨基，借助于这些基团可以在纳米粒子间获得醚、酯和酰胺键。

根据本发明，纳米粒子表面上存在的有机基团，包括可聚合和/或缩聚基团，具有较低分子量的基团是优选的。尤其是，基团(纯有机的)分子量不超过500，优选不超过300，特别优选不超过200。当然，这不包括含有这些基团的化合物(分子)的明显高的分子量(例如1000或以上)。

正如早已提到的，聚合/缩聚表面基团原则上可提供两种方法。若预制纳米粒子的表面改性已进行，则为此目的的合适化合物是下述全部的(优选低分子量的)化合物，其一它们具有能与纳米固体粒子表面上存在的官能团(如在氧化物的情况下为OH基团)反应或至少相互作用的一个或多个基团，其二，化合物具有至少一个可聚合/缩聚基团。这样，相应的化合物就能与纳米固体粒子的表面上形成例如共价和离子(盐状)或配位(络合物)键，然而通过实施例提到的纯相互作用是偶极-偶极间的相互作用，氢桥和范德瓦尔斯间的相互作用。优先选择形成共价和/或配位键。能用于纳米无机固体粒子表面改性的有机化合物的具体实例是，例如，不饱和羧酸，例如丙烯酸和甲基丙烯酸、含有可聚合双键的 β -二羧基化合物(例如 β -二酮或 β -羧基羧酸类)、烯键式不饱和醇和胺、氨基酸、环氧化合物等。按照本发明特别优选的这类化合物是，尤其是在氧化的粒子的情况下，至少含(且优选)一个非水解基团的水解缩合

硅烷, 所述基团含有可聚合的碳-碳双键或环氧环。这类的硅烷优选具有通式 (I)



- 其中 X 是 $\text{CH}_2=\text{CR}^3\text{-COO}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}$ 或缩水甘油氧基, R^3 是氢或甲基, R^1 是具有 1-10 个, 优选 1-6 个碳原子的二价烃基团, 其任选含有一个或多个杂原子(例如 O、S 或 NH), 它把相邻的碳原子彼此分开, 基团 R^2 , 彼此可相同或不同, 选自烷氧基、芳氧基、酰氧基和烷基羰基以及卤原子(尤其是 F、Cl 和/或 Br)。

- 基团 R^2 优选是同样的且选自卤原子、 C_{1-4} 烷氧基(例如甲氧基、乙氧基、正-丙氧基、异-丙氧基和丁氧基), C_{6-10} 芳氧基(例如苯氧基)、 C_{1-4} 酰氧基(例如乙酰氧基和丙酰氧基)和 C_{2-10} 烷基羰基(例如乙酰基)。

特别好的基团 R^2 是 C_{1-4} 烷氧基, 尤其是甲氧基和乙氧基。

基团 R^1 优选是亚烷基, 尤其是具有 1-6 个碳原子的如乙烯、丙烯、丁烯或己烯。若 X 是 $\text{CH}_2=\text{CH}$, 则 R^1 优选是亚甲基且在这种情况下也是单键。

- X 优选是 $\text{CH}_2=\text{CR}^3\text{-COO}$ (其中 R^3 优选是 CH_3)或缩水甘油氧基。由此, 通式(I)的优选硅烷是(甲基)丙烯酰氧基烷基三烷氧基硅烷, 例如, 3-甲基丙烯酰氧基丙基三(甲)乙氧基硅烷和缩水甘油氧基烷基三烷氧基硅烷, 例如 3-缩水甘油氧基丙基三(甲)乙氧基硅烷。

- 假如已用一种或多种含可聚合/缩聚基团的化合物制备出纳米无机固体粒子, 随后的表面改性可以省略(虽然, 这当然可作为另外的措施)。

- 就地生产含有可聚合/缩聚表面基团的纳米无机固体粒子, 将在下面使用 SiO_2 粒子的实施例予以阐述。为此, SiO_2 粒子例如可使用至少一种含有至少一种可聚合/缩聚基团的水解缩聚硅烷通过溶胶-凝胶法而进行生产。这种适当的硅烷是例如上面早已说明的通式(I)的硅烷。这些硅烷优选可单独使用也可与通式(II)的合适硅烷组合使用, 所述通式(II)为



其中 R^2 如上定义。上面通式(II)的优选硅烷是四甲氧基硅烷和四乙氧基硅烷。

- 另外, 当然也有可能添加或者作为通式(II)的硅烷的替换物使用其它的硅烷, 例如, 那些含有(非水解的)烃基而无任何官能团的硅烷, 例如, 甲基-或苯基三烷氧基硅烷。

- 用于本发明方法中的组合物是以仍具流动性(悬浮液)的材料的形式存在。这种材料的液体成分是由例如水和/或(优选与水可溶混)有机溶剂和/或在生产纳米粒子或其表面改性过程中所使用或形成的化合物(例如,在烷氧基硅烷的情况下的醇)。另外可使用的任何适当有机溶剂是例如醇类、醚类、酮类、酯类、酰胺类等。然而,流动性材料的(另外)组分也可以是,例如,至少一种含有至少一个能与纳米粒子表面上存在的可聚合/缩聚基团反应(聚合/缩聚反应)的基团的单体或低聚物。可以提到的这一类材料的实例是含有可聚合双键的单体例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、醋酸乙烯酯和氯乙烯。含有多于一个可聚合键的优选单体化合物是,尤其是具有下列通式(III)的化合物,其通式是:



其中

$n=2, 3$ 或 4 , 优选 2 或 3 , 特别是 2 ;

$Z=\text{O}$ 或 NH , 优选为 O ;

- 15 $\text{R}^3=\text{H}$ 或 CH_3 ;

A =具有 $2-30$ 个, 特别是 $2-20$ 个碳原子的 n -化合价烃基团, 它含有一个或多个杂原子基团, 各位于两个相邻碳原子之间(这样的杂原子的实例是 O 、 S 、 NH 、 NR (R =烃基团, 优选 O)。

- 另外, 烃基团 A 还可带有一个或多个取代基, 该取代基优先选自卤素(特别是 F 、 Cl 和/或 Br)、烷氧基(特别是 C_{1-4} -烷氧基)、羟基、任选取代的氨基、 NO_2 、 OCOR^5 、 COR^5 ($\text{R}^5=\text{C}_{1-6}$ -烷基或苯基)。然而, 基团 A 优选是不被取代的或被卤素和/或羟基取代的。

在本发明的一个实施方案中, A 是由脂族二醇、亚烷基二醇、聚亚烷基二醇或任选烷氧基化(例如乙氧基化)的双酚(例如双酚 A)衍生的。

- 25 含有一个以上双键的其它合适化合物是例如(甲基)丙烯酸烯丙基酯、二乙烯基苯和磷苯二甲酸二烯丙基酯。同样例如也有可使用含有两个或更多个环氧基的化合物(在使用含环氧化物的表面基团的情况下), 例如双酚 A 二环氧甘油醚或另外的含有环氧基的可水解硅烷的(低聚的)预缩合物(例如缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷)。

- 30 在本发明使用的涂料组合物中, 有机成分的比例, 基于固体含量, 优选不大于 20% (重量)。例如, 对于高折射率的涂层来说, 为 5% (重量), 而对于

低折射率涂层来说为 15%(重量)。

按本发明使用的涂层组合物优选具有 > 3 的 pH，特别好的是 > 4 。在中性区的 pH 高达约 8，优选高到约 7.5。

在本发明方法的步骤 a) 中，把涂料组合物涂到玻璃基质上，为的是全部或部分涂覆。适用于此目的合适的涂覆方法是本领域技术人员所熟知的常规方法。其实施例是浸涂、喷涂、刮涂、散涂、刷涂或旋涂。

在涂覆基质之前，可使流动性材料固定到适宜的粘度，例如，通过添加溶剂或蒸发挥发性的组分(特别是早已存在的溶剂)。

在流动性材料涂覆之前，如有必要，可对基质进行预处理(例如，清洗、脱脂等)。

在本发明方法的步骤 b) 中，要完成纳米无机固体粒子的可聚合/缩聚表面基团(和，必要时，可使用另外单体或低聚物的可聚合/缩聚基团)的聚合和/或缩聚反应。实施该聚合/缩聚反应是以本领域技术人员熟悉的通用方法。合适方法的实例是热法。光化学法(例如使用 UV 照射)、电子束固化、激光固化、室温固化等。如有必要，这种聚合/缩聚反应可在有合适的催化剂或引发剂存在的情况下进行，催化剂或引发剂最迟在其涂覆基质之前立刻加到流动性材料中。

合适的引发剂/引发剂系统是所有常规的引发剂/引发剂系统，这些是本领域技术人员所知晓的，包括游离基光引发剂、游离基热引发剂、阳离子光引发剂、阳离子热引发剂及其任意的组合物。

可以使用的游离基光引发剂的具体实例是 Irgacure[®] 184 (1-羟基环己基苯基酮)、Irgacure[®] 500(1-羟基环己基苯基酮、二苯酮)和其它的由 Ciba-Geigy 获得的 Irgacure[®] 型的光引发剂;Darocur[®]1173、1116、1398、1174 和 1020(从 Merck 得到的);二苯酮、2-氯硫代咕吨酮、2-甲基硫代咕吨酮、2-异丙基硫代咕吨酮、苯偶姻、4，4'-二甲氧基苯偶姻、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚、偶苯酰二甲基缩酮、1，1，1-三氯乙酰苯、二乙氧基乙酰苯和二苯并环庚酮。

游离基热引发剂的实例是，尤其是以二乙酰过氧化物、过氧化二碳酸酯、烷基过酸酯、烷基过氧化物、过缩酮、酮过氧化物和烷基氢过氧化物，另外还有偶氮化合物形式的有机过氧化物。在此可以提到的具体实例是，尤其是，过氧化二苯甲酰、叔-丁基过苯甲酸酯和偶氮双异丁腈。

阳离子光引发剂的实例是 Cyracure®UVI-6974, 而优选的阳离子热引发剂是 1-甲基咪唑。

5 这些引发剂以本领域技术人员知晓的通用量使用(基于涂料组合物的总固体含量, 优选 0.01-5%(重量), 尤其是 0.1-2%(重量))。当然, 在某些情况下, 也可完全省略引发剂, 例如, 在电子束或激光固化的情况下。

在本发明方法的步骤 b)中的聚合/缩聚反应优先用热法或用幅照(特别是使用 UV 光)来进行。特别优先的方法是光化学聚合和/或缩聚反应法或热的和光化学的聚合/缩聚反应的组合方法。

10 在聚合/缩聚反应之前, 从涂到基质上的涂层上除去另外的挥发性的、非聚合/非缩聚的化合物。然而, 挥发性组分的去除, 也可在聚合/缩聚阶段中或之后, 进行实施。

通过实施例、规定值范围和具有一般有效性的程序(不管其具体所用的材料), 将在下文对本发明的典型的方法进行概述。

15 把例如 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO 或其它氧化的或硫化材料的纳米粒子(粒径从 30-100nm, 优选从 40-70nm)分散在溶剂中(例如低级醇中, 如甲醇、乙醇或丙醇), 其浓度为 1-20%(重量), 优选 5-15%(重量), 再加入含有可聚合/缩聚基团的表面改性剂, 其加入量优选为 2-25%(重量), 尤其是 4-15%(重量)(按总固体含量计)。例如, 在使用硅烷的情况下, 表面改性可在室温下搅拌若干小时而进行。之后, 如有必要, 可加入含有与表面改性剂或表面基团相

20 容的可聚合/缩聚基团的单体或低聚材料, 其量例如高达 20%(重量), 优选为 4-15%(重量)(按总固体含量计)。

通过添加或去除溶剂而调整粘度后, 加入一种或多种合适的引发剂(按总固体含量计, 在所有的情况下为例如 0.01-5%(重量)), 如有必要, 还可以加入其它的常规添加剂。

25 然后, 依据所要求的折射率和涂覆面积, 通常在选定的涂覆速度情况下, 且以层厚能达到 50-200nm 范围内, 优选在 100-150nm 的范围内, 将涂料组合物涂在基质上。

随后在较低的温度下进行聚合/缩聚反应(交联), 优选在 10-50℃的温度范围内, 特别是在 10-30℃, 最佳温度范围是室温。

30 为了把反应时间降至最低, 优先使用光聚合反应;在这种情况下, 任何光源都可以使用, 尤其是 UV 光发射源(例如汞汽灯、氙灯或激光)。

以所述方式把一种或更多种涂层涂到所得到的有机交联涂层上,直到获得所要求的多层系统。在最后(外层)的涂层情况下,单独的交联步骤不再需要,而以直接的随后的热致密化和焙烧步骤 f)中进行而代替。

在步骤 f)中,在温度为 400-800℃下,优选在 400-600℃下,尤其是在 5 400-500℃下加热多层系统,并且在该温度下保持例如 1 分钟到 1 小时。以不发生裂纹或其它缺陷的方式,进行有机(含碳的)组分的完全去除。

为此目的,优先以这样的方式,即,从外部沿着基质的方向向内加热多层系统,以在步骤 f)中实施致密化和焙烧。这样就有可能使系统内部所存在的有机组分,通过预热的外层而放出。基于同样的理由,涂层优选以至少 10 100°K/min.的加热速度进行加热。

按本发明生产的多层光学系统,例如,作为干涉和抗反射系统是合适的,可用于下列的用途:

15 滤光器:眼镜工业、显示器、显示屏、半导体激光器、微距镜涂层、太阳能电池、抗损激光涂层、带通滤波器、抗反射过滤器、吸收滤光片和分光镜领域内的抗反射和反射滤光器。

全息涂层:光偏转系统、信息存储、激光耦合器、波导器、装饰和建筑。

压纹涂层:无反射系统(bloom system)、检测器领域的聚焦、平板显示屏的照明、光复印机中的成象、光导纤维(光的引入)。

20 平板印刷:生产显微光学元件,例如波导器、光栅、针孔、衍射光栅(网点光栅)以及在显示技术、纤维-芯片耦合和成象光学领域内的元件。

下面的实施例用来进一步说明本发明而不具有限制的特性。

涂料溶胶的制备

实施例 1

合成用于生产高折射率涂层的溶胶

25 100g 的异丙醇与 18g 的甲基丙烯酸和 1.348g 的二次蒸馏 H₂O 混合。在该混合物搅拌 10 分钟后,在搅拌下缓慢滴加 13.813g 的原钛酸四异丙基酯。混合物经搅拌 15 分钟后,添加 10g 的 2-异丙氧基乙醇。随后使混合物在 25℃下搅拌 24 小时。获得表面改性的 TiO₂ 纳米粒子的透明、无团聚物的溶胶。

30 把 0.08g Irgacure 184(Ciba-Geigy)与 0.02g 1-甲基咪唑加到溶胶中;剧烈搅拌后,过滤混合物,然后可作为涂料使用。

实施例 2

合成用于生产低折射率涂层的溶胶

31.388g TEOS 与 20.264g 乙醇混合。同时, 把 20.264g 乙醇, 0.9ml 4M 的 HCl 和 22.275g 二次蒸馏 H₂O 混合。把两种混合物合并。在大约 10 分钟后, 使用 TEOS 溶胶。在搅拌下加入 12.1g 甲基丙烯酸。于 25 °C 下, 搅拌反应混合物 2 小时。获得表面改性的 SiO₂ 纳米粒子透明的、无团聚物的溶胶。

按所要求的 SiO₂ 或 TiO₂ 固体含量, 把两种溶胶进行混合, 用异丙醇进行选定的稀释。此外, 把总重量 0.45% 的流动控制剂(ByK 306)加到混合物中。再把 0.08g Irgacure 184(Ciba-Geigy)和 0.02g 的 1-甲基咪唑加到溶胶中。剧烈搅拌之后, 过滤混合物, 然后可作为涂料使用。

实施例 3

合成用于生产高折射率涂层的溶胶

把 0.663g 磷酸三丁酯加到按实施例 1 所述制备的 28.95g 的 TiO₂ 溶胶中, 再把混合物搅拌 3 小时。随后于 100 °C 下往溶胶中滴加在 30g 的 2-异丙氧基乙醇中的 0.4g 蒸馏过的 γ -缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷(GPTS)的溶液。1 小时后, 该配料混合物被冷却至室温, 再加入 0.3g 水解的 GPTS。为了进行 GPTS 的水解, 把 2.70g 0.1N 的 HCl 加到 23.63g 的 GPTS 中(蒸馏过的), 并且搅拌该混合物 24 小时。接着, 通过在 3 mbar 和 25 °C 下蒸馏除去低分子量的反应产物。混合物在搅拌 15 分钟后, 在 3mba 的减压下进行配料混合物的蒸馏, 随后用 120g 的 2-异丙氧基乙醇稀释。获得透明、无团聚物的溶胶。

实施例 4

合成用于生产低折射率涂层的溶胶

把 0.96g 的 0.1N 的 HCl 加到 11.81g 的 GPTS(蒸馏过的)和 4.15g 四乙氧基硅烷(TEOS)的混合物中以进行水解和缩合反应。反应混合物于 20 °C 下搅拌 24 小时, 此后, 在 3 mbar 下用真空蒸馏法汽提低分子量的组分。剩余的反应产物接着用 22g 作为溶剂的异丙氧基乙醇稀释。往溶胶中加 0.08g 的 Irgacure 184(Ciba-Geigy)和 0.02g 的 1-甲基咪唑。剧烈搅拌后, 使混合物过滤然后可作为涂料材料使用。

干涉涂层外壳的生产

实施例 5

玻璃上 2-层抗反射涂膜(四分之一波 TiO₂ 和四分之一波 SiO₂)的生产

清洗玻璃片,再通过浸涂法涂上实施例1的溶胶(拉伸速度为2.5mm/s),随后以2m/min的带速度和450mW/cm²的UV辐照功率下,通过UV干燥器(Belltron)进行干燥。接着,使所得到的片以3.2mm/s的拉伸速度浸涂来自实施例2的溶胶。

- 5 把双层涂覆片直接放入已预热到450℃的炉中,在此放置10分钟。最后,把片从炉内取出并在空气内冷却至室温。所得片具有图1所示反射谱的抗反射涂膜。在波长为560nm下具有0%的反射最小值的V-滤光片是明显的。

实施例6

10 玻璃上3-层抗反射涂膜的生产

- 来自实施例1的涂料溶胶与来自实施例2的涂料溶胶,以1:0.7的比值(重量,固体)充分混合。通过以2.7mm/s拉伸速度的浸涂法,使玻璃片涂上这种溶胶混合物,并用类似于实施例5的UV光固化。为了制备第二层所用的涂料溶胶,使来自实施例1的溶胶与来自于实施例2的溶胶混合,其混合比为1:0.85(重量,固体),该片再于2.85mm/s拉伸速度下进行浸涂,随后用与实施例5相类似的UV光固化。在下一步骤中,使玻片以3.6mm/s拉伸速度浸涂来自实施例2的溶胶。
- 15

- 把三层涂覆片直接放入预热至450℃的炉中,放置10分钟。最后,从炉内取出片,在空气内冷却至室温。该片此时具有图2所示的反射谱图的抗反射涂膜。可以看出在暴露于UV光后,反射谱具有W滤光片形状,这种形状是3-层结构的典型。一步焙烧会在380-610nm光谱区内产生反射最小值,其残留反射≤2%。在450-560nm的范围内,反射低于1%,而在500nm下反射为0%。所测曲线与经模拟计算的曲线相吻合。
- 20

实施例7

25 生产5-层抗反射膜

- 玻璃片用通常的方法进行清洗,然后,先以1.2mm/s的拉伸速度浸涂自实施例1的溶胶并立刻用UV(类似于实施例5)固化。再使玻片以2.45mm/s的拉伸速度,浸涂来自实施例2的溶胶,再次通过UV进行固化。所得玻片再以1.2mm/s的拉伸速度,浸涂来自实施例1的溶胶,之后通过UV进行固化。所得片再以2.45mm/s的拉伸速度,浸涂来自实施例2的溶胶。以1.2mm/s的拉伸速度再次涂覆具有来自实施例1的溶胶的涂层。
- 30

把五层涂覆片直接放入已预热至 450 ℃ 的炉内，并放置 10 分钟。最后，从炉内取出玻片并且在空气内冷却至室温。该玻片相当于在各侧面具有 5 个单独涂层并具有图 3 所示的透射光谱的干涉滤光片。用于波长范围为 620nm-900nm 的带通滤波器是明显的。

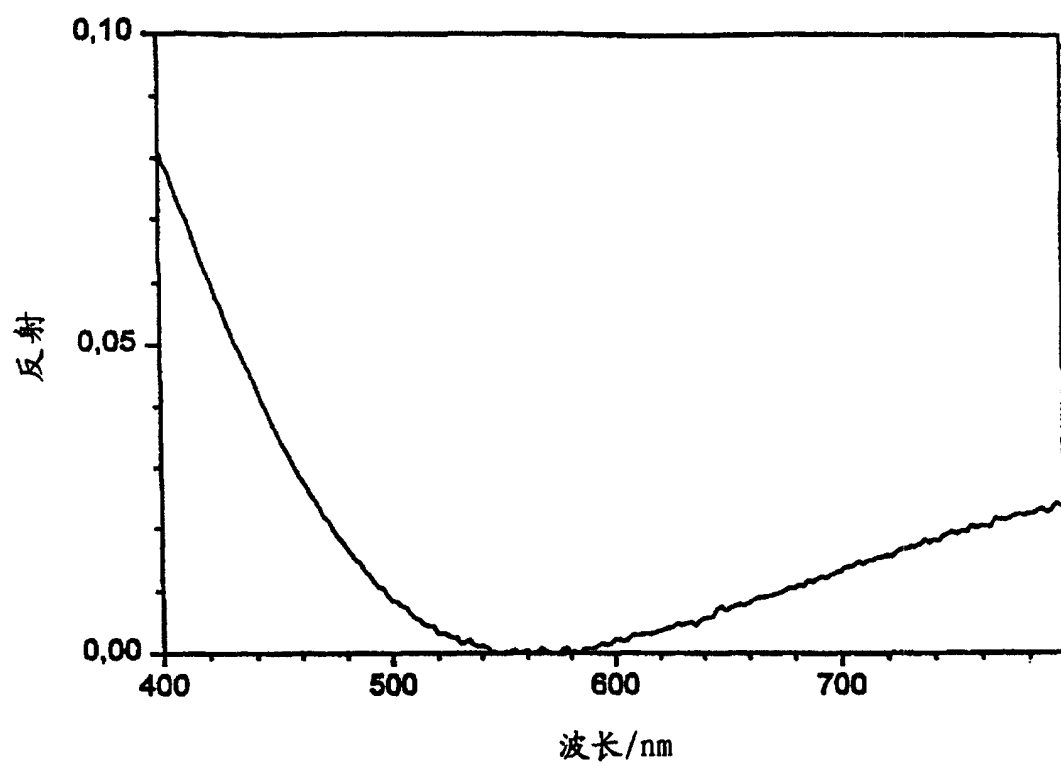


图 1

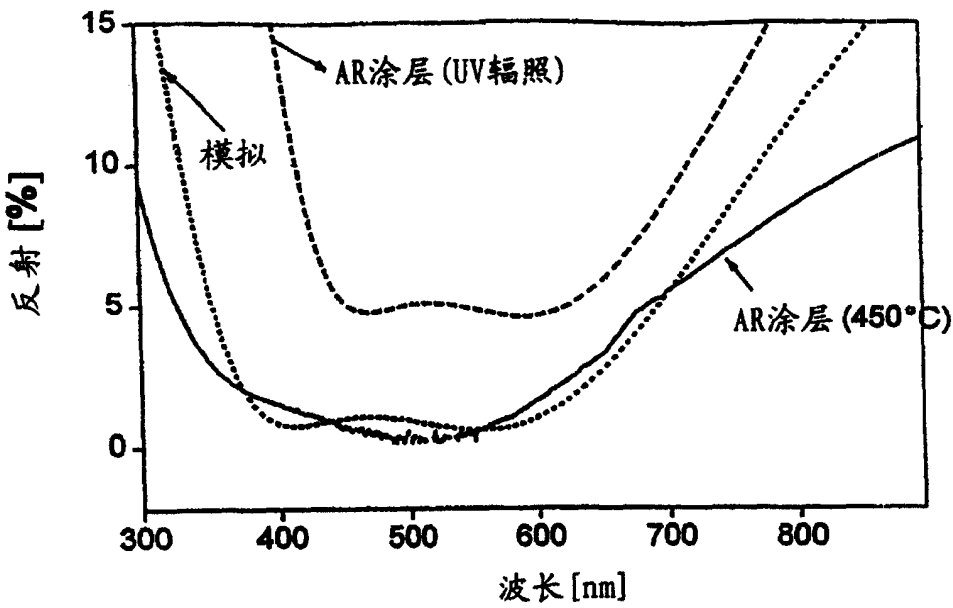


图 2

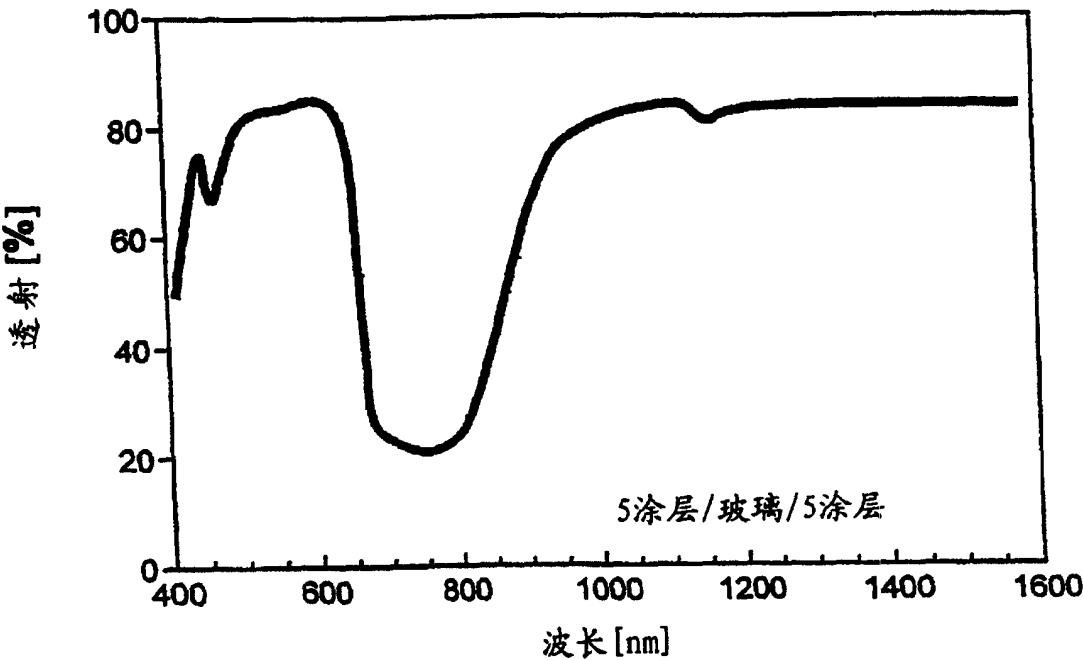


图 3