

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510091710.0

[51] Int. Cl.

C03C 17/34 (2006.01)

C23C 14/08 (2006.01)

G02B 1/11 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 3 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 100465117C

[22] 申请日 2001.9.19

[21] 申请号 200510091710.0

分案原申请号 01819172.X

[30] 优先权

[32] 2000.9.20 [33] FR [31] 00/11959

[73] 专利权人 法国圣戈班玻璃厂

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 N·纳道 X·塔尔佩尔特

V·隆多

[56] 参考文献

US 6037289 A 2000.3.14

EP 0901991 A2 1999.3.17

CN 1260767 A 2000.7.19

WO 0027771 A1 2000.5.18

审查员 欧阳雪宇

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 段晓玲

权利要求书 4 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

具有光催化涂层的底材

[57] 摘要

本发明涉及由阴极溅射沉积具有光催化性能的涂层的方法,该光催化涂层包含在透明或半透明的载体底材、比如玻璃、玻璃陶瓷或塑料上至少部分以锐钛矿形式结晶的氧化钛。在至少 2Pa 的压力下对底材进行溅射。本发明还涉及所得到的涂覆底材,其中所述底材构成一系列薄的防闪光层的顶层。

1. 一种透明或半透明的玻璃、玻璃-陶瓷或塑料的底材，其至少一个表面的至少一部分上提供有具有光催化性能的涂层，该涂层包含至少部分结晶的氧化钛，其特征在于所述涂层通过溅射制备，其具有大于或等于 2.30 的折射率，并且它构成了由薄“抗反射”层组成的多层的最后一层，所述多层由具有高折射率和低折射率的层交替组成，其中具有高折射率的层的折射率至少为 1.9，具有低折射率的层的折射率在 1.45-1.65 之间。

2. 如权利要求 1 所述的底材，其特征在于所述涂层包含锐钛矿形式的氧化钛。

3. 如权利要求 1 所述的底材，其特征在于具有光催化性能的涂层其折射率是在 2.35-2.50 之间。

4. 如权利要求 1 所述的底材，其特征在于具有光催化性能的涂层其光学厚度在 200-350nm 之间。

5. 如权利要求 4 所述的底材，其特征在于具有光催化性能的涂层其光学厚度在 210-310nm 之间。

6. 如权利要求 1 所述的底材，其特征在于具有光催化性能的涂层其光学厚度小于 50nm。

7. 如权利要求 6 所述的底材，其特征在于具有光催化性能的涂层其光学厚度在 25-45nm 之间。

8. 如权利要求 1 所述的底材，其特征在于具有光催化性能的涂层其几何厚度在 80-120nm 之间。

9. 如权利要求 8 所述的底材，其特征在于具有光催化性能的涂层其几何厚度在 90-110nm 之间。

10. 如权利要求 1 所述的底材，其特征在于具有光催化性能的涂层其几何厚度在 10-25nm 之间。

11. 如权利要求 1 所述的底材，其特征在于具有光催化性能的涂层包含尺寸小于或等于 50nm 的氧化钛微晶。

12. 如权利要求 11 所述的底材，其特征在于具有光催化性能的涂层包含尺寸小于或等于 40nm 的氧化钛微晶。

13. 如权利要求 12 所述的底材，其特征在于具有光催化性能的涂层包含尺寸在 15-30nm 之间的氧化钛微晶。

14. 如权利要求 11 所述的底材, 其特征在于具有光催化性能的涂层包含尺寸在 20 - 40nm 之间的氧化钛微晶。

15. 如权利要求 11 所述的底材, 其特征在于具有光催化性能的涂层包含尺寸在 30 - 50nm 之间的氧化钛微晶。

16. 如权利要求 1-15 之一所述的底材, 其特征在于抗反射多层包括至少三层, 即依次是具有高折射率的第一层、具有低折射率的第二层和具有光催化性能的涂层, 该涂层与或不与至少一个具有高折射率的其它层结合。

17. 如权利要求 1 所述的底材, 其特征在于高折射率层具有在 1.9-2.3 之间的折射率。

18. 如权利要求 17 所述的底材, 其特征在于高折射率层具有在 1.9-2.2 之间的折射率。

19. 如权利要求 1 所述的底材, 其特征在于高折射率层是基于氧化锡、氧化锌、氧化锆、氮化铝或氮化硅或基于这些化合物中的至少两种的混合物的层。

20. 如权利要求 16 所述的底材, 其特征在于高折射率的第一层的光学厚度在 48-68nm 之间。

21. 如权利要求 20 所述的底材, 其特征在于高折射率的第一层的光学厚度在 53-63nm 之间。

22. 如权利要求 16 所述的底材, 其特征在于高折射率的第一层的光学厚度在 20-48nm 之间。

23. 如权利要求 16 所述的底材, 其特征在于高折射率的第一层的几何厚度在 20-40nm 之间。

24. 如权利要求 23 所述的底材, 其特征在于高折射率的第一层的几何厚度在 25-35nm 之间。

25. 如权利要求 16 所述的底材, 其特征在于高折射率的第一层的几何厚度在 10-20nm 之间。

26. 如权利要求 1 所述的底材, 其特征在于具有低折射率的层的折射率在 1.45-1.55 之间。

27. 如权利要求 1 所述的底材, 其特征在于具有低折射率的层是基于氧化硅、氧化铝或二者的混合物的层。

28. 如权利要求 1 所述的底材, 其特征在于具有低折射率的层的光学

厚度在 20-79nm 之间。

29. 如权利要求 1-15 之一所述的底材, 其特征在于具有低折射率的层的几何厚度在 12-50nm 之间。

30. 如权利要求 29 所述的底材, 其特征在于具有低折射率的层的几何厚度在 15-30nm 之间。

31. 如权利要求 16 所述的底材, 其特征在于用具有中间折射率、即折射率大于 1.65 并且小于 1.9 的层来替换高折射率层和低折射率层。

32. 如权利要求 31 所述的底材, 其特征在于用具有中间折射率、即折射率在 1.75-1.85 之间的层来替换高折射率层和低折射率层。

33. 如权利要求 31 所述的底材, 其特征在于中间折射率层是基于氮氧化硅和/或氮氧化铝或基于氧化硅和至少一种其它氧化物的混合物, 该其它氧化物选自氧化锡、氧化锆、氧化钛和氧化锌。

34. 如权利要求 31 所述的底材, 其特征在于中间折射率层的光学厚度在 120-150nm 之间。

35. 如权利要求 34 所述的底材, 其特征在于中间折射率层的光学厚度在 125-135nm 之间。

36. 如权利要求 34 所述的底材, 其特征在于中间折射率层的几何厚度在 65-80nm 之间。

37. 如权利要求 34 所述的底材, 其特征在于中间折射率层的几何厚度在 68-76nm 之间。

38. 如权利要求 1-15 之一所述的底材, 其特征在于在所述底材和抗反射多层之间插入阻挡层, 以阻挡易于扩散出底材的碱金属物质。

39. 如权利要求 38 所述的底材, 其特征在于阻挡层基于含有或不含有 Al、C 或 N 的氧化硅。

40. 如权利要求 39 所述的底材, 其特征在于阻挡层厚度至少是 50nm。

41. 如权利要求 40 所述的底材, 其特征在于所述阻挡层的厚度在 60 至 200nm 之间。

42. 如权利要求 41 所述的底材, 其特征在于所述阻挡层的厚度在 80nm 至 200nm 之间。

43. 玻璃制品, 其特征在于包括至少一种如权利要求 1-42 任一项所述的底材。

44. 权利要求 43 所述的玻璃制品, 其特征在于所述玻璃制品是单层玻

璃、层压玻璃制品或双层玻璃型的多重玻璃制品。

45. 权利要求 43 所述的玻璃制品，其特征在于其多层侧的光反射值 R_L 为至多 20%。

46. 权利要求 45 所述的玻璃制品，其特征在于其多层侧的光反射值 R_L 为至多 18%。

47. 权利要求 43-46 任一项所述的玻璃制品，其特征在于在其多层侧有蓝或绿的光反射，在 (L、 a^* 、 b^*) 色度体系中具有负的 a^* 和 b^* 值。

48. 权利要求 47 所述的玻璃制品，其特征在于所述 a^* 和 b^* 值的绝对值小于 3。

49. 权利要求 48 所述的玻璃制品，其特征在于所述 a^* 和 b^* 值的绝对值小于 2.5。

50. 权利要求 43 或 44 所述的玻璃制品，其特征在于它还包括至少一个其它的功能涂层，或具有光催化性能的第二涂层。

51. 权利要求 50 所述的玻璃制品，其特征在于所述功能涂层是防污涂层、太阳防护涂层、低辐射涂层、热涂层、疏水涂层、亲水涂层、抗反射或抗静电涂层。

具有光催化涂层的底材

本申请是申请日为2001年9月19日、申请号为01819172.X、发明名称为“具有光催化涂层的底材”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

本发明涉及通常为透明或半透明的底材，该底材尤其是由玻璃、塑料或玻璃陶瓷制成，并且提供有具有光催化性能、从而赋予其防污功能或更确切地说是自清洁功能的涂层。

这些底材的重要应用涉及可用于各种用途的玻璃制品、比如实用的玻璃制品、用于家电的玻璃制品、车窗和建筑物的窗户。

该底材也适用于镜面型（住所用镜或车用后视镜）的反光玻璃和前护墙或幕墙型的乳化玻璃。

类似地，本发明也适用于不透明底材，比如陶瓷底材或任何其它尤其可用作建材（金属、瓷砖等）的底材。无论底材的性质如何，优选将本发明应用于基本上为平面或轻度弯曲的底材。

已研究了光催化涂层，特别是那些基于以锐钛矿形式结晶的氧化钛的涂层。它们在UV辐射作用下降低有机源或微生物污染的能力是非常有益的。它们通常也具有亲水特性，这使得通过喷水、或为外窗户时可由雨水来除去无机污染物。

背景技术

具有防污、杀菌和杀藻性能的所述类型的涂层已有描述，尤其是在专利W097/10186中描述了制备所述涂层的几种方法。

发明内容

因此，本发明的目的是改进沉积该类涂层的技术，尤其是简化该技术。同时，本发明的目的还在于改进涂层的外观，尤其是改进所提供的底材的光学性能。

本发明的主题首先是一种通过溅射来沉积具有光催化性能的涂层的工艺，所述涂层含有至少部分以锐钛矿形式结晶于透明或半透明的载体底材上的氧化钛。本发明的特征包括在至少2帕斯卡的沉积压力下在底材上进行溅射。优选最多在6.67Pa并且特别是至少2.67Pa（也就是说至少15毫托，特别是在20-50毫托之间）。

事实上，由上述专利W097/10186可知，该类型的涂层可通过溅射沉积。这是一种真空技术，其尤其使得各沉积层的厚度和化学计量可被精细地调整。一般通过磁场增进溅射沉积以获得更高的效力。溅射可能是反应性的：此时使用基本上是金属的靶材，这里是基于钛的靶材（可能与其它一种金属或硅合金化），并且在氧化气氛、通常为Ar/O₂混合气

氛下进行溅射。溅射也可能是非反应性的：此时使用被称为陶瓷靶材的靶材，该靶材已经是钛（可能被合金化）的氧化形式。

但是，由此类技术得到的层一般为非晶形，而本发明涂层的功能与其必须大量结晶这一事实直接关联。这就是上述专利建议通过例如有必要在至少 400°C 下进行约 30 分钟至几小时热处理来使该层结晶（或增加结晶度）的原因。

本发明已表明高至该值的压力特别有利于所述层的结晶，并且有利于使密度/粗糙度水平，其对该涂层的光催化性能水平有显著的影响。有时也可选择退火。具体地说，一般用于金属氧化物的沉积压力通常在 2-8 毫托（即 0.27-1.07Pa）范围内：因此本发明使用的压力明显不同于本领域所用的压力。

在本发明范围内，已表明通过不是在室温而是在热的底材上、尤其是加热至至少 100°C 的底材上溅射该层可能会消除沉积后处理步骤，或至少使其成为任选的步骤（和/或在时间或温度上受限）。在沉积过程中的这种加热是选择性的，或是上述所用高压力的附加特征。

这种加热至少有五个优点：

→ 制造过程中节省了能源；

→ 使得使用不能经受 400 或 500°C 温度下热处理的底材成为可能，至少不会劣化；

→ 如果退火需要在底材和光催化涂层之间插入阻止成分自底材（当由玻璃制成时为碱金属型）扩散的阻挡层，则可能会使用较薄的阻挡层，或甚至完全不用阻挡层，因为本发明热处理的内蚀性远低于退火操作；

→ 更短的制造周期（因为底材的热处理被显著缩短并且在显著较低的温度下进行）；

→ 消除了待退火“半成品”的存储要求。

但是，该层与沉积并且接着退火得到的涂层的光催化水平非常相似。

但是，这并非是预料中的结果，因为迄今为止人们设想的可能是：延长的退火操作对于非晶形氧化物基质中晶种的生长是必不可少的。一直以来情况并不是这样：热沉积有利于至少部分结晶的层的直接沉积。

由此“热”沉积的涂层以锐钛矿形式结晶优先于以金红石形式（氧化钛的锐钛矿形式比金红石或板钛矿形式光催化性能好的多）结晶也是

非显而易见的。

可由各种选择性途径来实施本发明，这尤其取决于可利用的溅射设备的类型。因此，可以在实际沉积之前在真空室以外加热底材。当沉积室配有特别的加热设备时，也可以在沉积过程中加热底材。因此，可在溅射层之前和/或溅射的同时加热底材，也可在沉积过程中逐步加热，或也可只加热沉积层厚度的一部分（例如上部）。

当溅射该层时，底材温度为 150°C - 350°C 、优选至少 200°C 并且特别在 210°C - 280°C 是有优势的。令人惊讶的是，因此可能会得到充分结晶的层，而无需加热底材至通常用于进行退火操作的温度，即至少 400°C - 500°C 。

一般地，当涂层基本上基于氧化钛 (TiO_2) 并且通过溅射（“热”或于室温）沉积时，其具有相当高的折射率—大于 2 或大于 2.1 或大于 2.15 或 2.2。通常为 2.15-2.35 或 2.35-2.50（可稍微低于化学计量），特别是 2.40-2.45。这是该类沉积的一个相当特殊的特征，因为利用其它技术、例如通过溶胶-凝胶技术沉积的相同类型的涂层趋于更为多孔并且具有明显更低的折射率（低于 2 并且甚至低于 1.8 或 1.7）。本发明通过溅射可得到孔隙度和/或粗糙度（特别是 RMS 粗糙度）在 2.5-10nm 之间的层，从而提高了光催化性能。因此，它们可具有约 2.15 或 2.35 的折射率，小于通常通过溅射得到的值，这是其多孔性的间接证据。从光学的角度出发这是优点，因为对于一定厚度的层，折射率低的层其外观反射少。

已发现“冷”沉积和接着退火或“热”沉积的事实影响涂层的晶体结构。因此，非常意外的是，“热”和/或高压沉积的本发明涂层一般具有通常小于或等于 50 或 40 或 30nm、特别是在 15-30nm 之间或 20-40nm 之间的 TiO_2 平均微晶大小。当用标准沉积压力时，以标准方式沉积的涂层、特别是“冷”沉积并随后退火得到的涂层趋于含有较大尺寸的微晶，即至少 30 或 40nm 并且一般在 40-50nm 之间。

另一方面，按照本发明的一个变化，如果在室温但是在高压下沉积该层，并且接着进行退火操作，则该微晶的尺寸比无论在高压或低压热沉积涂层的微晶小（20-40nm）。

在室温高压下沉积并且接着退火的层其光催化活性比室温低压下沉积并且接着退火的涂层好得多：其它的情况都相同，很明显沉积压力对

涂层的性能、尤其是“冷”沉积情况下的涂层性能具有显著的影响。

该层生长的同时进行加热导致形成微结构，其有助于对光催化性能有利的粗糙度和/或孔隙度。在某种程度上这与利用高沉积压力时的情况（例如，用“冷沉积后接着进行退火操作”）相同。

以2微米间距在相同的表面上由原子力显微镜方法测量，本发明的工艺（通过热和/或高压沉积）可能会使得到的涂层具有的RMS粗糙度（均方根）为：

- 至少2nm，特别是至少2.5nm并且优选在2.8nm-4.6nm之间，此时在室温和本发明所述范围的高压（2-5pa）下沉积，接着进行退火操作；

- 至少4nm，特别是至少5nm并且优选在5.5nm-6.0nm之间，此时是以高压或低压热沉积（在约250℃）但不退火。

通过比较，在室温和标准压力下（特别是 2×10^{-3} 毫巴，即0.2pa）沉积并且接着退火的涂层其粗糙度最多仅2nm：这证实了利用高压可能实现溅射沉积层令人惊讶的高粗糙度，由此改进了涂层的光催化性能。

该涂层具有小于150nm、特别是80-120nm或10-25nm的几何厚度是有优势的。结果是，即使当该涂层非常薄也具有充足的光催化性能（至少对于一些应用而言），而且另外具有几乎不反射的光学优点。

由以上可知，涂层的溅射可以是反应性或非反应性的溅射。两种情况下待溅射的靶材均可掺杂、特别是可掺杂至少一种金属。这可以是选自Nb、Ta、Fe、Bi、Co、Ni、Cu、Ru、Ce、Mo、Al的一种或多种金属。

本发明的沉积方法可以在沉积一个或多个薄层、特别是具有光学、抗静电、反色、抗反射、亲水或防护功能或提高具有光催化性能的涂层粗糙度的薄层的一个或多个步骤之前或之后。因此，已发现可能有优势的是例如通过高温分解或溶胶-凝胶沉积（至少）一层以使其特别粗糙，然后接着沉积光催化涂层；则该涂层趋于“效仿”底层的粗糙度，并且事实上也具有明显的粗糙度，而通过溅射沉积的层趋于不太粗糙。因此，可能形成多层，其具有通过化学气相沉积（CVD）的 SiO_2 、 SiOC 或 SiON 型下层（例如具有至少5或10nm的粗糙度），然后是溅射的光催化层。

因此，本发明包括通过溅射沉积一层或多层（至少包括光催化层）和通过包括热分解、特别是高温分解（在液相、气相或粉末相中）或溶胶-凝胶技术沉积多层的其它层的任意组合。

由以上可知， TiO_2 基光催化涂层具有高的折射率。这意味着它们具

有反射性，并且赋予它们的载体底材通常被视为美感上不太引人的反射外观。除了该光亮特性以外，反射的颜色也不理想。不容易改善该反射的外观，因为光催化功能施加了限制 - 该涂层一般必须与外在环境接触以接受 UV 辐射并且降低外在的污染。因此不能覆盖低折射率层（除非该层非常薄和 / 或多孔）。为了充分有效还必须要有特殊的最低厚度。

因此，本发明的另一部分在于改进底材的反射外观而不会影响该涂层的光催化活性，特别是通过尽可能地降低其光反射和 / 或尽可能地使其反射非彩色的颜色。

因此，本发明的主题也是定义如上的透明或半透明的底材，其至少一个表面的至少一部分上具有光催化涂层，该光催化涂层包括至少部分结晶为锐钛矿的氧化钛，该涂层具有至少 2 或 2.1 或 2.2 的高折射率。根据本发明，该涂层被视为是形成包含抗反射薄层的多层的一部分，该涂层是最后层（也就是说该层离载体底材最远）。抗反射多层由交替的高折射率和低折射率层构成，因此在本发明的情况下最终层为具有高的光催化指标的层。出于方便使用术语“抗反射”：一般用于当希望得到的光反射小于底材本身所具有的值时。在本发明范围内，限制由于利用含氧化钛涂层而产生的光反射增加更成问题。

在本发明范围内，术语“层”理解为是指单层或叠加层。如果是叠加层，则其总厚度被认为是每层厚度之和，并且总折射率被认为是所述各层所有折射率的平均值。这也适用于光催化涂层。也可适用于其它高折射率层。

在本发明范围内并且如上所述，术语“抗反射”理解为是指可降低涂覆底材光反射值的功能和 / 或削弱其反射颜色、特别是从而使得颜色尽可能淡或非彩色的功能，即尽可能有美学吸引力（此时也可说为是“反色”效果）。

这是对常规抗反射多层完全独立和出乎意料的改变。这是因为在已知方式中，这些多层交替有高折射率和低折射率层，并且最后用低折射率层（折射率尽可能与空气的折射率（等于 1）接近）完成，而且通常是基于 SiO_2 、 MgF_2 等的层。但是，在本发明中，多层是最后用高折射率层完成，这相当反常。然而，通过适当选择各层的特性，该特别的抗反射多层能够明显削弱高折射率 TiO_2 的内在反射特性，并且赋予底材可接受的反射色（非彩色、避免红或其它注定不太有美学吸引力的暖色的灰色

调、偏于灰、蓝或特别是绿)。

光催化涂层的折射率大于或等于 2.30、特别是在 2.35-2.50 之间或在 2.40-2.45 之间(由以上可知,也可能沉积使其具有仅为 2.10-2.30 的折射率)是有优势的。优选通过溅射沉积,有利地选择其光学厚度以及多层的其它层厚度以减少底材的光反射。已表明最佳的光学厚度优选在 $\lambda/2$ 区域,其中 λ 约为 580nm。这相应于光学厚度在 250-350nm 之间、特别是在 270-310nm 之间,并且几何厚度在 80-120nm 之间、特别是在 90-110nm 之间。已证实该几何厚度范围足以得到被认为是足够的光催化活性(事实上光催化活性取决于许多参数,包括厚度以及表面粗糙度、层的结晶形态、其孔隙度等)。也可能利用基本上较薄的层,特别是几何厚度在 10-25nm 之间的层。

通过“热”溅射还是通过室温下冷溅射然后退火沉积该涂层决定了其含有的微晶如上所述的尺寸变化(由以上可知,当“热”溅射时通常小于 30nm,而当在室温和标准压力下溅射时约 30-50nm 或更大)。

在本发明最简单的实施方式中,抗反射多层包括三层,这些依次是高折射率层、低折射率层和高折射率光催化层。

除光催化涂层以外的多层的高折射率层一般具有至少 1.9 的折射率,特别是在 1.9-2.3 之间或 1.9-2.2 之间。所述层可由氧化锌、氧化锡、氧化锆、氧化铝或氮化硅制成。也可由这些化合物中的至少两种的混合物制成。

选择得到这些高折射率层的光学厚度。它们的最佳光学厚度优选在 $\lambda/10$ 区域,其中 λ 约为 580nm。这相应于光学厚度在 48-68nm 之间、特别是在 53-63nm 之间,并且几何厚度在 20-40nm 之间、特别是在 25-35nm 之间。也可选择更小的厚度,特别是在 20-48nm 之间的厚度。

低折射率层的折射率一般在 1.4-1.75 之间,特别是在 1.45-1.65 之间。例如,它们可基于氧化硅、氧化铝或这两种的混合物。这些低折射率层光学厚度的选择是:它们的最佳光学厚度优选在 $\lambda/20$ 区域,其中 λ 约为 580nm。这相应于光学厚度在 20-79nm 之间、特别是在 19-39nm 之间、特别是在 25-35nm 之间,并且几何厚度在 12-50nm 之间、特别是在 15-30nm 之间、例如在 20-28nm 之间。

在上述三层的多层中,根据其它变化形式,可能用折射率“居中”、也就是说其折射率优选大于 1.65 并且小于 1.9 的层来替换高折射率层/

低折射率层序列。其折射率的优选范围在 1.75-1.85 之间。该层可基于氮氧化硅和/或氮氧化铝。其也可基于低折射率氧化物比如 SiO_2 和至少一种折射率较高的氧化物比如 SnO_2 、 ZnO 、 ZrO_2 、 TiO_2 的混合物（氧化物之间的相对比例使得折射率可调节）。

也可能利用这一居中层来替换第一序列的高折射率层/低折射率层，成为例如含不是三层而是五层或七层的多层。

选择这些折射率居中层的光学厚度。它们的最佳光学厚度优选在 $\lambda/4$ 区域，其中 λ 约为 580nm。这相应于光学厚度在 120-150nm 之间、特别是在 125-135nm 之间，并且几何厚度在 65-80nm 之间、特别是在 68-76nm 之间。

如上所述，这些各种光学厚度的选择考虑到了底材反射的整体外观：不仅尽力降低光反射值 R_t 而且赋予其如今被视为具有美学吸引力的色调（也就是说，冷色而不是黄或红），并且具有尽可能最小的强度。因此必须找到最好的折中以使整体上底材反射外观更好。基于应用可更优选降低 R_t 值[sic]或更优选选择特定的反射色度响应（例如由 L 、 a^* 、 b^* 色度体系的 a^* 和 b^* 值量化，或由与色纯度有关的主波长来量化）。

有利的是，在相同的生产线上一个接一个地溅射沉积抗反射多层的所有层。

根据本发明的任意的变化形式，可能在底材和抗反射多层之间插入阻挡层，以阻挡易于扩散出底材的物质。当底材由玻璃制成时，这些阻挡层尤其是碱金属。例如，阻挡层基于氧化硅（或碳氧化硅）：可通过溅射沉积 SiO_2 ，并且以已知的方式通过化学气相沉积(CVD)来沉积 SiOC 。其厚度优选至少是 50nm，例如在 80-200nm 之间。当选择该类折射率相对低（约 1.45-1.55）的材料时，基于光学观点其事实上一般是相当“非彩色的”。氧化硅可含有少量特别是选自 Al、C、N 的元素。

本发明也涉及玻璃制品 (glazing)，特别是单层玻璃（刚性底材）、层压玻璃制品和双层玻璃型的多种玻璃制品，它包括至少一种以上述方式涂覆的底材。

由于本发明的抗反射效果，优选所述玻璃制品的光反射值 R_t （在多层侧）保持至多 20%，特别是至多 18%。优选该光反射具有令人愉悦的蓝或绿色调，它们在 (L 、 a^* 、 b^*) 色度体系具有负的 a^* 和 b^* 值并且特别是其绝对值小于 3 或 2.5。因此，该色调的颜色既悦目而且是低强度的淡

色。

该玻璃制品也可包括一个或多个其它的功能涂层（通过溅射或高温分解或溶胶-凝胶沉积），该层或在提供光催化涂层的底材的相同表面，或在该底材的对面，或在玻璃制品组件（双层玻璃型或层压玻璃制品）中与第一底材结合的另一底材的表面。也可能获得玻璃/充气孔隙/玻璃型双层玻璃组件，其在窗玻璃外表面上有光催化涂层，并在内表面（朝向充气孔隙）上有含一个或多个银层的多层。相同类型的构型适用于层压玻璃制品。

其它的功能涂层尤其可以是防污涂层、太阳防护涂层、低辐射涂层、热涂层、疏水涂层、亲水涂层、抗反射涂层或抗静电涂层或其它光催化涂层等。特别要提及的是由一个或多个银层、或镍-铬层、或氮化钛或氮化锆层组成的太阳防护或低辐射的多层。对于基于金属氮化物的层可利用 CVD 技术。

将利用非限制的解释性实施例来详细描述本发明。

具体实施方案

实施例 1 和对比例 1 是关于光催化 TiO_2 层的溅射热沉积。

实施例 1

将下列沉积在 4mm 厚的透明石英-钠-钙玻璃上：通过 CVD 沉积的 80-nm SiO_2 第一层，接着是 90-nm TiO_2 光催化第二层（也可以用通过掺 Al 的 Si 靶材的反应性溅射得到的 Al : SiO_2 层来代替 SiO_2 层。）

用磁场增强的溅射来沉积 TiO_2 层。这是在氧存在下自钛靶材的反应性溅射。将玻璃预热至约 220°C - 250°C 的温度。在溅射该层的过程中，利用置于靶材对面的加热器将该温度恒定保持在 5°C 的波动范围内。

得到的 TiO_2 层具有 2.44 的折射率。它以锐钛矿形式结晶（也可包括非晶形区），其平均微晶尺寸小于 25nm。

利用棕榈酸测试量化了光催化活性：这包括在光催化涂层上沉积一定厚度的棕榈酸，在整个测试过程中，将该层暴露于表面能量密度为约 50W /m²、以 365nm 为中心的 UV 辐射，并且接着根据以下方程测量棕榈酸的消失速率：

$$V (\text{nm/h}) = [(\text{棕榈酸厚度 nm})] / [2t_{1/2 \text{ 消失}} (\text{h})]$$

利用该计算式得到的本发明层的光催化活性至少是 10nm/h，特别是至少为 20nm/h，尤其是在 20-100nm/h 之间，这取决于压力和温度型沉

积参数的选择。

由此涂覆有这两层的玻璃在 D_{65} 光源下的光反射 R_t 是 23%，并且 (L , a^* , b^*) 色度体系中的 a^* 和 b^* 值分别是约 17 和 18。

因此该层的光催化活性是有效的，但其光学外观依旧明显是强反射性的，其色度太强。

应指出的是，在沉积后进行常规的退火操作（在至少 400°C 下进行一个或几个小时）可能会增强该层的光催化活性。

对比例 1

重复进行了实施例 1，但是这次将 TiO_2 层沉积在未加热的底材上并且接着在约 $500^\circ\text{C} - 550^\circ\text{C}$ 下处理四小时。另外，将 SiO_2 下层增厚至 100nm。该层的形貌有一点不同，其平均微晶尺寸一定程度上大于 30nm。

其光催化活性与实施例 1 的未退火层相似，但是如果选择更小的 SiO_2 下层厚度，则其小于实施例 1。

因此，这证实了本发明的“热”沉积可能“省去”通常过长的退火操作并且不会损坏该层的性能。这也证实了本发明的辅助优势：由于热沉积和免去了退火操作，为了得到相同的光催化性能，可能使用更薄的阻挡层底层（因此，再次导致减少了产品的制造成本）。

实施例 2 和下面的实施例涉及将高折射率 TiO_2 光催化层、特别是通过溅射沉积的所述层加入抗反射多层，以改进其光学性能。

实施例 2-（已实现）

将下面的多层叠加沉积在 4mm 厚的石英-钠-钙浮法玻璃上：

玻璃/ $\text{Si}_3\text{N}_4^{(1)}$ / $\text{SiO}_2^{(2)}$ / $\text{TiO}_2^{(3)}$

30nm 22nm 104nm (几何厚度)

在氮存在下通过反应性溅射由掺 Al 的 Si 靶材沉积 Si_3N_4 层 (1)。

在氧存在下通过反应性溅射由掺 Al 的 Si 靶材沉积 SiO_2 层 (2)。

按照实施例 1 所述的方法热沉积光催化 TiO_2 层 (3)。

任选的是，可在玻璃和 Si_3N_4 层之间插入附加层，该层是与上述的其他 SiO_2 层 (2) 类似的约 100nm 的 SiO_2 层。它实际上对底材的光学性能没有影响，并且可作为玻璃的碱金属阻挡层。这是任选的，尤其是由于位于光催化层之下的抗反射涂层，也就是层 (1) 和 (2) 除了其光学性能外，本身还构成了非常令人满意的阻挡层：这两层已形成了 100 - nm

的对易于扩散出玻璃的物质的阻挡层。

层3的光催化活性是80nm/h.

或者,可利用如对比例1所述的方法冷沉积并且接着退火的TiO₂层.

对于这样的多层,其多层侧的反射结果如下:

$$\begin{aligned} R_L(D_{65}\text{光源下}) &= 17.3\% \\ a^*(R_L) &= -2 \\ b^*(R_L) &= -2.8 \\ \lambda_d(\text{光反射的主波长}) &= 494\text{nm} \\ pe(\text{反射色纯度}) &= 2.5\%. \end{aligned}$$

这表明与实施例1相比, R_L 值明显减小并且此时获得蓝绿色的较低强度的颜色. 总之, 因此反射外观得到美观上的并且明显的改进.

实施例3

这与实施例2非常相似, 唯一的变化是稍微减小了TiO₂层的厚度.

此时沉积的层如下:

$$\begin{array}{cccc} \text{玻璃} / & \text{Si}_3\text{N}_4^{(1)} / & \text{SiO}_2^{(2)} / & \text{TiO}_2^{(3)} \\ & 30\text{nm} & 22\text{nm} & 99\text{nm} \end{array} \quad (\text{几何厚度}).$$

其光反射结果如下(与实施例2的规定相同):

$$\begin{aligned} R_L &= 17.9\% \\ a^* &= -0.8 \\ b^* &= -0.7 \\ \lambda_d &= 494\text{nm} \\ pe &= 0.8\%. \end{aligned}$$

因此, 此例中有稍微不同的折中, R_L 值稍微增加而 a^* 和 b^* 值的绝对值稍微减小.

实施例4(模拟)

这与实施例2非常相似, 唯一变化的是Si₃N₄第一层的厚度:

$$\begin{array}{cccc} \text{玻璃} / & \text{Si}_3\text{N}_4^{(1)} / & \text{SiO}_2^{(2)} / & \text{TiO}_2^{(3)} \\ & 25\text{nm} & 22\text{nm} & 104\text{nm} \end{array} \quad (\text{几何厚度}).$$

其光反射结果如下(与实施例2的规定相同):

$$R_L = 15.8\%$$

$a^* =$	0
$b^* =$	-9
$\lambda_d =$	475nm
$\rho_e =$	4.9%.

此时 R_L 值极大地降低, 但是反射色改变了色调.

实施例 5 (模拟 / 对比)

此时与实施例 2 相比, 所有厚度都改变.

得到:

玻璃 / $\text{Si}_3\text{N}_4^{(1)}$ / $\text{SiO}_2^{(2)}$ / $\text{TiO}_2^{(3)}$
 28nm 30nm 75nm (几何厚度).

其光反射结果如下:

$R_L =$	25.8%
$a^* =$	-0.3
$b^* =$	-0.7
$\lambda_d =$	492nm
$\rho_e =$	0.5%.

尽管底材的反射色令人满意, 但是其 R_L 值确实明显高于 20%, 这太高了: 选择的厚度不是最佳.

实施例 6 (模拟 / 对比)

该实施例的层厚与本发明所推荐的层厚甚至相差更大, 该多层如下:

玻璃 / $\text{Si}_3\text{N}_4^{(1)}$ / $\text{SiO}_2^{(2)}$ / $\text{TiO}_2^{(3)}$
 20nm 20nm 60nm (几何厚度).

其光反射结果如下:

$R_L =$	30%
$a^* =$	2.3
$b^* =$	7.2
$\lambda_d =$	587nm
$\rho_e =$	14%.

该多层既具有很高的 R_L 值, 又具有不令人满意的更强的反射色。因此其反射外观不令人满意。

实施例 7 (已实现)

此时的叠层如下:

玻璃/ $\text{SnO}_2^{(1)}$ / $\text{SiO}_2^{(2)}$ / $\text{TiO}_2^{(3)}$
 30nm 27nm 105nm (几何厚度)。

因此, 用 SnO_2 代替 Si_3N_4 , 在氧存在下通过反应性溅射自锡靶材沉积该 SnO_2 层。

其光反射结果如下:

$R_L =$	17.4 %
$a^* =$	-2.8
$b^* =$	-2.7
$\lambda_d =$	496nm
$\rho_e =$	2.8 %.

其反射外观与实施例 2 得到的结果相似。

实施例 8 (模拟)

此时用折射率为 1.84 的氮氧化硅 SiON 单层代替开始的两层。

因此, 该多层如下:

玻璃/ SiON / TiO_2
 72nm 101nm (几何厚度)。

其光反射结果如下:

$R_L =$	17.4 %
$a^* =$	0
$b^* =$	-1.08
$\lambda_d =$	480nm
$\rho_e =$	1 %.

因此其反射外观是令人满意的。

实施例 9 (模拟)

重复实施例 8, 但是此时所用 SiON 层的折射率为 1.86。

由此反射外观被轻度改进:

$R_L =$	17.8 %
$a^* =$	-1.1
$b^* =$	-1.5
$\lambda_d =$	494nm
$\rho e =$	1.3 %.

实施例 10 (已实施)

多层如下:

玻璃/ $\text{Si}_3\text{N}_4^{(1)}$ / $\text{SiO}_2^{(2)}$ / $\text{TiO}_2^{(3)}$ / $\text{TiO}_2^{(3)}$
 24nm 17.5nm 24nm 92.5nm

因此,最后的高折射率“层”是 Si_3N_4 层和 TiO_2 层的叠合。多层侧的光反射 R_L 在16.5-17.5%之间,并且光催化活性在80nm/h范围。

实施例 11 (已实施)

重复实施例 3 的多层类型,但是厚度不同,此时的多层是:

玻璃/ $\text{Si}_3\text{N}_4^{(1)}$ / $\text{SiO}_2^{(2)}$ / $\text{TiO}_2^{(3)}$
 14.5nm 43nm 14.5nm

多层侧的光反射在13-16%之间。如果叠层每一层变化3%,则由此涂覆的底材其光学变化如下:

$\Delta R_L:$	0.8 %
$\Delta a^* (R_L):$	0.3
$\Delta b^* (R_L):$	1.3.

该实施例表现出约15-20nm/h的光催化活性。

该实施例几个方面很有用:它对厚度变化非常不敏感,并且因此会易于以工业规模制造。即使氧化钛层非常薄,它依旧具有充足的光催化性能。从色度的观点出发它是令人满意的。

总之,本发明开发出了真空沉积含光催化 TiO_2 的层的新方法。也开发了新类型的以高折射率层结束的抗反射/反色多层,所述多层易于以工业规模制造,并且显著削弱了 TiO_2 的反射而不会使其光催化性能降低。可能会得到反射蓝色或淡绿色的玻璃制品,与此同时保持一致的一百纳米级的光催化层厚度。也可能选择显著更薄的12-30nm的光催化层。

本发明的两个方面(产品和工艺)也可以相同的方式适用于不含 TiO_2 的光催化涂层。

因此,本发明建议应“热”沉积这些涂层,或者可选择在室温下沉积接着进行适当的热处理,优选控制特定的沉积压力,以使得到的真空沉积层具有不同寻常的特性,从而导致显著的防污性能。