(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106574982 B
(45)授权公告日 2019.09.17

(21)申请号 201480078533.X

(22)申请日 2014.04.28

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106574982 A

(43)申请公布日 2017.04.19

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.10.28

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/FR2014/051016 2014.04.28

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2015/166144 FR 2015.11.05

(73)专利权人 蒙特利尔综合理工学院公司
地址 加拿大魁北克
专利权人 依视路国际公司

(72)发明人 O·扎贝达 T·施密特 J·萨皮哈 L·马丁努 K·谢勒

(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.
G02B 1/111(2015.01)

(56)对比文件
US 2004124531 A1,2004.07.01,说明书第0044-0054段、0072-0080段以及表2.
CN 101283067 A,2008.10.08,全文.
EP 1176434 B1,2006.09.06,全文.

审查员 赵美华

权利要求书2页 说明书15页

(54)发明名称

具有优化的热机械特性、包括钛-有机性质的层的物品

(57)摘要

本发明涉及一种物品，该物品包括具有至少一个主表面的基底，该至少一个主表面涂覆有通过至少一种氧化钛和至少一种有机硅酸盐化合物B的离子束辅助的真空沉积获得的材料的层A，所述材料具有在550nm下高于或等于1.8的折射率、在550nm下低于或等于0.02的消光系数k以及高于或等于0.046的H:E比，其中H和E分别指代该材料的硬度和该材料的弹性系数。

CN 106574982 B

1.一种物品，该物品包括具有至少一个主表面的基底，该至少一个主表面涂覆有通过至少一种氧化钛和至少一种有机硅化合物B的由离子源辅助的真空沉积获得的材料的层A，其中所述材料展现了：

-在550nm下大于或等于1.8的折射率，

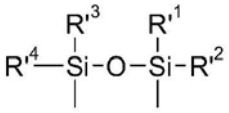
-在550nm下小于或等于0.02的消光系数k，

-大于或等于0.046的H/E比，其中H和E分别表示该材料的硬度和该材料的弹性模量。

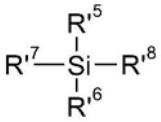
2.如权利要求1所述的物品，其中该由离子源辅助的沉积是离子轰击。

3.如权利要求1或2所述的物品，其中该化合物B包含至少一个Si-C键。

4.如权利要求1或2所述的物品，其中该化合物B包含至少一个具有下式的二价基团：



其中R'^{1}至R'^{4}独立地表示烷基、乙烯基、芳基或羟基或可水解基团，或者其中该化合物B对应于以下式：



其中R'^{5}、R'^{6}、R'^{7}和R'^{8}独立地表示羟基或可水解基团。

5.如权利要求1或2所述的物品，其中该化合物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、十甲基环戊硅氧烷、十二甲基五硅氧烷或六甲基二硅氧烷。

6.如权利要求1或2所述的物品，其中该化合物B的一个或多个硅原子不包含任何可水解基团或羟基。

7.如权利要求1或2所述的物品，其中该氧化钛是亚化学计量的氧化钛。

8.如权利要求1或2所述的物品，其中该层A具有范围从20至150nm的厚度。

9.如权利要求1或2所述的物品，其中该层A构成多层式干涉涂层的层。

10.如权利要求9所述的物品，其中该干涉涂层是减反射涂层。

11.如权利要求1或2所述的物品，进一步被定义为光学镜片。

12.如权利要求1或2所述的物品，进一步被定义为眼科镜片。

13.如权利要求1或2所述的物品，其中该层A的应力从-350至+150MPa变化。

14.如权利要求1或2所述的物品，其中该层A具有大于或等于70°的与水的静态接触角。

15.如权利要求1或2所述的物品，进一步被定义为具有大于或等于70℃的临界温度。

16.如权利要求4所述的物品，其中该可水解基团为OR基团，其中R是烷基。

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

-提供一种物品，该物品包括具有至少一个主表面的基底，

-将一种材料的层A沉积在该基底的所述主表面上，该材料具有大于或等于1.8的折射率、在550nm下小于或等于0.02的消光系数k以及大于或等于0.046的H/E比，其中H和E分别表示该材料的硬度和该材料的弹性模量，

-回收一种包括具有涂覆有层A的主表面的基底的物品，

所述层A是通过至少一种氧化钛和至少一种有机硅化合物B在离子轰击下的真空沉积获得的。

具有优化的热机械特性、包括钛-有机性质的层的物品

[0001] 本发明总体上涉及一种具有钛-有机性质的层、结合热机械特性和高折射率的物品、优选光学物品、特别地眼科镜片，并且涉及一种用于制备此种物品的方法。

[0002] 无论眼科眼镜是无机或有机的，已知的是处理眼科眼镜以防止形成对该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。然后该镜片配备有总体上由无机材料制造的单层或多层式减反射涂层，在第二种情况下，该减反射涂层展现了高折射率层和低折射率层的交替。

[0003] 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。

[0004] 在配镜师的实践下对眼镜进行磨边和装配过程中，眼镜经受机械变形，这可能在无机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眼镜被售出。此外，当处理过的有机眼镜被佩戴时，可能出现刮痕。在无机干涉涂层中，一些刮痕导致开裂，使得刮痕由于光的散射而更加可见。

[0005] 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，该涂层具有改进的热机械特性、同时保留高折射率、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物品，即，当它们经受温度上的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，该方法简单、易于进行并且可再现。

[0006] 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底上产生裂纹的困难，以及特别地当其他涂层必须沉积在这些层上时该方法的持续时间。

[0007] 以本申请人的名义的申请WO 2013/098531描述了一种物品，该物品具有改进的热机械性能、包括具有至少一个涂覆有多层式干涉涂层的主表面的基底，所述涂层包括不由无机前体化合物形成的层A，该层A具有小于或等于1.55的折射率，构成：

[0008] o该干涉涂层的外层，

[0009] o或者直接地与该干涉涂层的外层接触的中间层，在此第二种情况下，该干涉涂层的这个外层是具有小于或等于1.55的折射率的附加层，所述层A已经通过在离子束下沉积来源于至少一种前体化合物C的活化实体而获得，该至少一种前体化合物C呈硅-有机性质的气态形式，例如八甲基环四硅氧烷(OMCTS)。

[0010] 申请EP 1 324 078描述了一种涂覆有多层式减反射涂层的镜片，该多层式减反射涂层包括高和低折射率的层的交替，该多层式减反射涂层的外层是由混杂层组成的低折射率(1.42-1.48)的层，该混杂层是通过有机化合物(例如，聚乙二醇缩水甘油醚、聚乙二醇单丙烯酸酯或N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)葡糖酰胺)和至少一种无机化合物(二氧化硅或二氧化硅和氧化铝)的同时地离子辅助的真空沉积(即，通过这些不同成分的共蒸发)获得的。

[0011] 专利US 6 919 134描述了一种包括减反射涂层的光学物品，该减反射涂层包括至

少一个通过有机化合物和无机化合物(SiO_2、$SiO_2+Al_2O_3$、Nb_2O_5、Ta_2O_5、TiO_2、ZrO_2或Y_2O_3)的共蒸发获得的被称为“混杂物”的层,该至少一个层赋予该光学物品更好的粘附性、更好的耐热性和更好的耐磨性。此层通常是通过典型地二氧化硅和改性硅油的离子辅助的共蒸发而沉积的。

[0012] 申请JP 2007-078780和JP 05-323103描述了其他多层式光学堆叠体,这些堆叠体包括混杂的有机-无机层。

[0013] 诸位发明人已经发现这些干涉堆叠体的高折射率的层的材料比低折射率的材料更弱并且具有低得多的耐热性。因此,诸位发明人已经开发了一种用于高折射率的层的透明材料,该透明材料可以用于干涉滤光片中,使得能够满足所设定的目的。这种材料可以用于替换干涉涂层中的高折射率的常规材料,例如二氧化钛。

[0014] 根据本发明,该高折射率的材料的层是通过从有机性质的前体材料和从无机性质的前体材料获得的呈气态形式的活化实体在离子源辅助下、优选地在离子束(还更好地来源于离子枪)下沉积形成的。它具有改进的热机械特性,同时展现高折射率和高透明度。

[0015] 因此根据本发明通过一种物品实现了设定目标,该物品包括具有至少一个主表面的基底,该至少一个主表面涂覆有通过至少一种氧化钛和至少一种有机硅化合物B的由离子源辅助的真空沉积获得的材料的层A,这种辅助优选地是离子轰击,所述材料展现了:

[0016] -在550nm下大于或等于1.8的折射率,

[0017] -在550nm下小于或等于0.02的消光系数k,

[0018] -大于或等于0.046的H/E比,其中H和E分别表示该材料的硬度和该材料的弹性模量。

[0019] 用于测量H和E的方案描述于实验部分中。

[0020] 有可能的是涉及标准NF EN ISO 14577(如果需要的话)。

[0021] H和E以相同的单位(例如MPa或GPa)表示。

[0022] 本发明还涉及一种用于制造此种物品的方法,该方法至少包括以下阶段:

[0023] -供应一种物品,该物品包括具有至少一个主表面的基底,

[0024] -将一种材料的层A沉积在该基底的所述主表面上,该材料具有大于或等于1.8的折射率、在550nm下小于或等于0.02的消光系数k以及大于或等于0.046的H/E比,其中H和E具有以上指明的含义,

[0025] -回收一种包括具有涂覆有层A的主表面的基底的物品,

[0026] 所述层A已经通过至少一种氧化钛和至少一种有机硅化合物B的在离子源、优选离子轰击的辅助下的真空沉积获得。

[0027] 在本专利申请中,当物品在其表面处包括一个或多个涂层时,表述“在该物品上沉积层或涂层”是指将层或涂层沉积在该物品的外涂层的未覆盖的(暴露的)表面上,即其距该基底最远的涂层。

[0028] 在基底“上”或已沉积在基底“上”的涂层被定义为以下涂层:(i)被放置在该基底上方,(ii)不一定与该基底接触(虽然该涂层优选地接触),即一个或多个中间涂层可以被放置在基底与所讨论的涂层之间,以及(iii)不一定完全覆盖该基底(尽管该涂层优选地覆盖该基底)。当“层1位于层2之下”时,应理解,该层2比该层1距该基底更远。

[0029] 根据本发明制备的物品包括基底,优选透明基底,该基底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A，该至少一个层A可以被结合在干涉涂层中。

[0030] 该基底的“背面”(背面通常是凹的)应理解为是指当物品被使用时，最接近佩戴者的眼睛的面。相反，该基底的“正面”(正面通常是凸的)应理解为是指当物品被使用时，最远离佩戴者的眼睛的面。

[0031] 尽管根据本发明的物品可以是任何物品，例如屏幕、玻璃装配单元、特别地可以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物品，它优选构成光学物品，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示高透射率。

[0032] 根据本发明的层A可以形成于裸基底(即，未涂覆的基底)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底的至少一个主面上。

[0033] 根据本发明的物品的基底优选地是有机玻璃，例如由热塑性或热固性塑料制成。此基底可以选自在申请WO 2008/062142中提到的基底，例如通过(共)聚合二乙二醇双(烯丙基碳酸酯)获得的基底、由聚(硫代)尿烷制造的基底或由(热塑性的)双酚A聚碳酸酯(表示为PC)制造的基底、或由PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)制造的基底。

[0034] 在层A沉积在该基底(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A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/或反应性实体(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)处理的问题。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)的表面处理的问题。这些处理中的若干种可以组合。凭借这些清洁处理，优化了该基底表面的清洁度和反应性。

[0035] 高能(和/或反应性)实体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的能量的离子实体。这些高能实体可以是化学实体，例如离子或自由基，或者例如光子或电子等实体。

[0036] 该基底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颗粒。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100μA/cm^2之间的电流密度下、以及通常在范围可以是从8×10^{-5}毫巴至2×10^{-4}毫巴的真空室中的残余压力下，优选地使用氩气(Ar^+离子)、但是也使用氧气或它们的混合物作为电离气体。

[0037] 根据本发明的物品包括层A，该层A优选地构成多层式干涉涂层、优先地特别是减反射的多层式干涉涂层的高折射率层。优选地，此种多层式(干涉)涂层的外层(即，按堆叠的顺序距该基底最远的(干涉)涂层的层)不是根据本发明的层A。在优选的实施例中，层A构成按堆叠的顺序该多层式(干涉)涂层的倒数第二层并且被发现直接与低折射率的外层接触。

[0038] 层A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。

[0039] 该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A之外。该干涉涂层可以是，没有限制，减反射涂层或反射(镜像)涂层，优选减反射涂层。

[0040] 减反射涂层被定义为在物品表面处沉积的涂层，它改善了最终物品的减反射特性。这使得有可能在相对宽的可见光谱部分上降低物品/空气界面处的光反射。

[0041] 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。这些优选地为包括高折射率(HI)的层和低折射率(LI)的层的多层式涂层。

[0042] 在本专利申请中，当该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，它被称为高折射率的层。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，它被称为低折射率的层。除非另外指明，否则在本发明中提及的折射率是在25℃下针对550nm的波长表示的。

[0043] 这些HI层是本领域中众所周知的常规高折射率的层。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_5)、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。

[0044] 这些LI层也是众所周知的层并且可以包含，没有限制，SiO_2、MgF_2、ZrF_4、小部分的氧化铝(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。理想地，本发明的干涉涂层不包括包含二氧化硅和氧化铝的混合物的任何层。

[0045] 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。

[0046] 该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。该干涉涂层的总厚度总体上是大于100nm、优选大于150nm。

[0047] 优选地再次，该干涉涂层(优选是减反射涂层)包含至少两个低折射率(LI)层和至少两个高折射率(HI)层。该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。

[0048] 对于这些HI和LI层不必要的是在该干涉涂层中交替，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。

[0049] 根据本发明，这些层A总体上构成高折射率的层。根据本发明的干涉涂层可以包括一个或多个层A。

[0050] 在第一实施例中，该干涉涂层的所有高折射率层是层A。

[0051] 在本发明的另一个实施例中，除了层A之外，根据本发明的干涉涂层的所有高折射率层具有无机性质，即，该干涉涂层的其他高折射率层优选地不包含有机化合物。

[0052] 优选地，除了层A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A优选地构成本发明的干涉涂层的唯一有机-无机性质的层(该干涉涂层的其他层优选地不包含有机化合物)。

[0053] 根据本发明的一个实施例，该干涉涂层包括底层。在这种情况下通常，该底层构成(按这些层的沉积顺序)这种干涉涂层的第一层，即与底层涂层(通常是耐磨和/或耐刮擦的

涂层)或与该基底(当该干涉涂层直接沉积在该基底上时)接触的该干涉涂层的层。

[0054] “该干涉涂层的底层”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/或促进该涂层对该基底或底层涂层的粘附性而使用的相对大厚度的涂层。根据本发明的底层可以选自在申请WO 2010/109154中所描述的底层。优选地,该底层具有100至200nm的厚度。它优选地本质上是完全矿物/无机的并且优选地由二氧化硅SiO_2构成。

[0055] 可以借助于优选地将至少一个导电层结合至该干涉涂层内而使本发明的物品是抗静电的。“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。当物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,该物品总体上被视为具有可接受的抗静电特性。

[0056] 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申请WO 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(In_2O_3:Sn,掺杂有锡的氧化铟,表示为ITO)、氧化铟(In_2O_3)和氧化锡(SnO_2)的金属氧化物的层。

[0057] 除了该一个或多个层A之外,该干涉涂层的各层(其中该任选的抗静电层形成一部分)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。在由福森(Vossen)和柯恩(Kern)编辑的作品“薄膜工艺(Thin Film Processes)”和“薄膜工艺II(Thin Film Processes II)”,学术出版社(Academic Press),1978和1991中分别描述了这些不同的技术。特别推荐的技术是真空蒸发技术。优选地,该干涉涂层的各层是通过真空蒸发沉积的。

[0058] 层A总体上构成在本发明的含义内高折射率的层(由于其大于或等于1.8的折射率)。优选地,根据本发明的实施例,层A的折射率大于或等于1.9、还更好地大于或等于2.0、甚至还更好地大于或等于2.05并且理想地大于或等于2.1。

[0059] 层A是由通过两种类别的前体的由离子源辅助(优选地在离子轰击下)的真空沉积、特别地通过至少一种氧化钛和至少一种有机硅化合物B的共蒸发获得的材料形成的。在离子束下的这种沉积技术使得有可能获得来源于至少一种有机硅化合物B和至少一种氧化钛的、呈气态形式的活化实体。

[0060] 优选地,该沉积是在包括导向待涂覆的基底的离子枪的真空室中进行的,该离子枪朝向所述基底发射由在该离子枪内的等离子体中产生的正离子束。优选地,来源于该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被剥离并且这些气体原子是由稀有气体、氧气或者这些气体中的两种或更多种的混合物形成的。

[0061] 前体(硅-有机化合物B和氧化钛)被引入或进入该真空室中的气态内。它们优选地在该离子束的方向上传送并且在离子枪的作用下活化。

[0062] 不希望受任何一种理论的限制,诸位发明人相信该离子枪包括前体化合物B和前体氧化钛的活化/解离,这将形成Ti-O-Si-CH_x键。

[0063] 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。

[0064] 根据本发明,优选地,该室中产生等离子体的唯一地方是离子枪。

[0065] 如果适当的话,离子在离开离子枪之前可以被中和。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该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。

[0066] 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，该离子轰击在活化的表面上使用通常在20与1000μA/cm^2之间、优选地在30与500μA/cm^2之间并且还更好地在30与200μA/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2×10^{-4}毫巴并且优选地从8×10^{-5}毫巴至2×10^{-4}毫巴的真空室中的残余压力下。氩和/或氧离子束是优选使用的。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。氩气流速优选地从0至30sccm变化。氧气O_2流速优选从5至30sccm变化，并且随着层A的前体化合物的流速增加成比例上升。

[0067] 在层A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。所形成的活化实体典型地是自由基或离子。

[0068] 在该沉积过程中的离子轰击的情况下，有可能进行层A的等离子体处理，伴随着或不伴随在离子束下的沉积。在基底水平下，该层优选地在没有等离子体辅助下沉积。

[0069] 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A含有一定比例的氧时，所述层A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A含有一定比例的氮时，所述层A在氮源的存在下沉积。

[0070] 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。

[0071] 除了层A之外，该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，这些离子优选地通过离子枪发射。

[0072] 在真空下进行的、用于层A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。

[0073] 优选地将层A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物品真空室内，同时控制其流速。这是指它优选地不在该真空室内部汽化(与前体氧化钛相比)。层A的前体化合物B的进料是位于距该离子枪出口优选从30至50cm变化的距离处。

[0074] 优选地，将氧化钛预热，以便以熔融态发现，并且然后蒸发。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。

[0075] 前体化合物B和前体氧化钛优选地伴随地(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，该第二前体的沉积在该第一前体的沉积结束之前开始。

[0076] 有机硅化合物B(层A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。

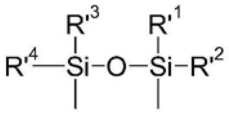
[0077] 每种化学元素(Ti、Si、O、C、H、N等)在层A中的浓度可以使用RBS(卢瑟福背散射光谱)技术和ERDA(弹性反冲探测分析)来确定。

[0078] 钛原子在层A中的原子百分比优选地从10％至30％变化。碳原子在层A中的原子百分比优选地从10％至20％变化。氢原子在层A中的原子百分比优选地从10％至30％变化。硅原子在层A中的原子百分比优选地从10％至20％变化。氧原子在层A中的原子百分比优选地从20％至40％变化。

[0079] 以下化合物是环状和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、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。

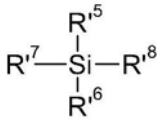
[0080] 优选地，化合物B包含至少一个携带至少一个烷基、优选C_1-C_4烷基的硅原子，还更好地至少一个携带一个或两个相同或不同的烷基、优选C_1-C_4烷基(例如甲基)的硅原子。

[0081] 层A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：

[0082] 

[0083] 其中R'^1至R'^4独立地表示直链或支链的烷基或乙烯基、优选C_1-C_4烷基(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、$-NR^1R^2$(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，直链或支链的烷基，优选C_1-C_4烷基，或单环的或多环的芳基，优选单环的芳基)。包含Si-O-Si链成员的基团在本发明的含义内不被认为是“可水解基团”。优选的可水解基团是氢原子。

[0084] 根据另一个实施例，层A的前体化合物B对应于以下式：

[0085] 

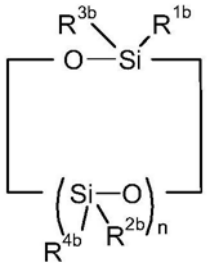
[0086] 其中R'^5、R'^6、R'^7和R'^8独立地表示羟基或可水解基团，例如OR基团，其中R是烷基。

[0087] 根据第一实施例，化合物B包含至少一个携带两个相同或不同的烷基(优选C_1-C_4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R'^1至R'^4独立地表示烷基，优选C_1-C_4烷基，例如甲基。

[0088] 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。

[0089] 层A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A的优选的前体化合物是OMCTS和HMDSO。

[0090] 它优选地涉及具有式(4)的环状聚硅氧烷：

[0091] 

[0092] 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A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。

[0093] 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，该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)。

[0094] 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。

[0095] 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-O-R^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被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。

[0096] 优选的酰氧基是乙酰氧基。优选的芳氧基是苯氧基。优选的卤素是Cl基团。优选的烷氧基是甲氧基和乙氧基。

[0097] 在该第二实施例中，化合物B优选地包含至少一个携带至少一个直链或支链的烷基、优选C_1-C_4烷基的硅原子，还更好地至少一个携带一个或两个相同或不同的烷基、优选C_1-C_4烷基的硅原子，以及直接键合到该硅原子上的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，该Si-X'基团的硅原子直接被键合到至少一个碳原子上。

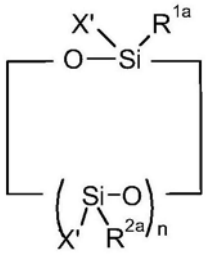
[0098] 优选地，化合物B的每个硅原子不直接键合到多于两个X'基团上，还更好地不直接键合到多于一个X'基团(优选氢原子)上，并且还更好地，化合物B的每个硅原子直接键合到

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。优选地再次,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。

[0099] 层A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。

[0100] 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。

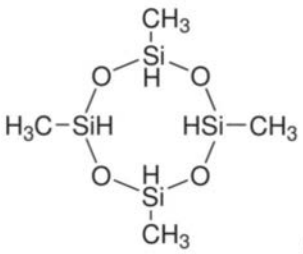
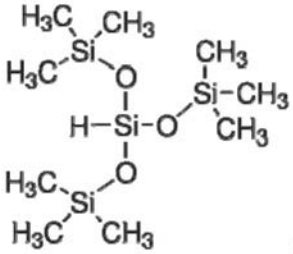
[0101] 根据这个第二实施例,化合物B优选地是具有式(5)的环状聚硅氧烷:

[0102] 

[0103] 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C_1-C_4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A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。

[0104] 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。

[0105] 以下化合物是根据该第二实施例的层A的环状和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、2,4,6,8,10,12-六甲基环六硅氧烷、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1,2,3,4,5,6-六甲基环三硅氮烷或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。

[0106]  (1)  (2)

[0107] 层A的氧化钛前体可以是二氧化钛TiO_2或具有式TiO_x的亚化学计量的氧化钛，其中x<2，x优选地从0.2至1.2变化。本发明的氧化钛优选地不包含氮。

[0108] 根据优选的实施例，氧化钛是亚化学计量的氧化钛。它特别地可以涉及TiO、Ti_2O_3或Ti_3O_5。如上所述，层A可以从一种或多种氧化钛，例如TiO和Ti_2O_3的混合物，特别地通过共蒸发这些化合物而形成。优选地，TiO在该TiO和Ti_2O_3的混合物中的按重量计的比例是至少50％、优选至少60％并且还更好地至少70％。

[0109] 由于这种金属氧化物的高折射率，氧化钛的使用是有利的。呈金红石形式的TiO_2的折射率有效地具有在550nm下2.65的数量级。因此，层A可以保持高折射率(≥1.8)，即使氧化钛与低折射率的有机硅化合物B混合。

[0110] 形成层A的至少一种化合物B(其特别地包含Si-C和任选地Si-O键)的使用使得有可能相对于高折射率的常规材料(例如TiO_2或ZrO_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A的基底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。

[0111] 根据本发明的一个实施例，相对于层A的总重量，层A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和氧化钛的化合物。根据一个实施例，层A仅仅是通过在离子轰击下真空沉积至少一种氧化钛和至少一种有机硅化合物B形成的，其中排除任何其他前体。优选地，层A不包含氟化的化合物。

[0112] 优选地，层A不包含单独的金属氧化物相。因为层A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。

[0113] 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。

[0114] 层A优选地具有范围从20至150nm、还更好地从25至120nm并且甚至还更好地从60至100nm的厚度。

[0115] 选择沉积条件，特别是化合物B与氧化钛的相对比例，使得在这两种前体的沉积之后，获得层A，该层A展现了：

[0116] -在550nm下大于或等于1.8的折射率，

[0117] -在550nm下小于或等于0.02的消光系数k，其意味着层A是弱吸收的，

[0118] -大于或等于0.046、还更好地大于或等于0.05的H/E比，其中H和E分别指示所表示的材料的硬度和该材料的弹性模量，H和E优选地是以MPa或GPa表示，

[0119] -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°、优选从70°至95°变化的与水的静态接触角，

[0120] -优选地从-350MPa至+150MPa变化的应力。

[0121] 所使用的化合物的性质、它们对应的量(可以通过调节蒸发流进行调整)以及该沉积的持续时间是本领域的技术人员将知道如何改变(特别地在本专利申请的实例的帮助

下)以得到具有所希望特性的涂层的参数的实例。

[0122] 特定物质的消光系数(还被称为衰减系数)(表示为k)测量了穿过这种介质的电磁辐射的能量损失。这是复折射率的虚部。优选地,根据本发明的层A具有对于范围从400至800nm的任何波长的小于或等于0.02的消光系数k。

[0123] 通过仪器控制的透入度试验(压痕)、根据在实验部分详细地描述的方法测量该形成层A的材料的弹性模量E和其硬度H。如果需要的话,将参考标准NF EN ISO 14577。硬度H表征当使材料与在压缩载荷下的硬度计压头接触时,该材料经受永久压痕或变形的能力。弹性模量E(或杨氏模量、或储能模量、或拉伸弹性模量)使得有可能评估该材料在所施加力的作用下变形的能力。H/E比表示抗断裂性(对裂纹传播的抵抗)。

[0124] 根据本发明的层和物品展现了良好的抗断裂性。

[0125] 该形成层A的材料的弹性模量E优选地从60MPa至120MPa变化。

[0126] 在根据本发明的物品(例如包括干涉涂层)的设计过程中有待被考虑在内的其他特性是机械应力。层A的应力优选地从-350MPa至+150MPa、还更好地从-200至-50MPa变化,这意味着该应力低于通过离子辅助的蒸发沉积的纯TiO_2无机层的应力。它是在20℃的温度下并在50%的相对湿度下以在申请WO 2013/098531中描述的方式测量的。本发明的沉积条件使得有可能实现此应力。

[0127] 根据本发明的干涉涂层的应力总体上从0至-400MPa、优选从-50至-300MPa、还更好地从-80至-250MPa、并且甚至还更好地从-100至-200MPa变化。

[0128] 本发明的层A具有比无机层的断裂伸长率更大的断裂伸长率并且可以经受变形而不开裂。由于这个原因,根据本发明的物品具有增加的耐弯曲性。

[0129] 根据本发明的涂覆物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℃。在本专利申请中,物品或涂层的临界温度被定义为是其中在存在于该基底的表面处的堆叠体中观察到裂纹开始出现的温度,这导致该涂层的降解。这种高临界温度是由于层A在该物品表面处的存在,如在实验部分中所展示的。此外,所获得的层A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、结合在或不在干涉涂层中的层A具有优异的随时间的推移它们光学特性的稳定性。

[0130] 由于其改进的热机械特性,形成或不形成干涉涂层的部分的层A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,该温度增加是通过在已经沉积在此背面上的涂层的固化过程中该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。

[0131] 根据优选的实施例,本发明的干涉涂层是减反射涂层,该减反射涂层包含,按在任选涂覆的基底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ZrO_2层、通常从10至40nm厚度并优选从15至35nm厚度的SiO_2层、通常从40至150nm厚度并优选从50至120nm厚度的层A、通常从1至15nm厚度并优选从2至10nm厚度的ITO或SnO_2层、以及通常从50至150nm厚度并优选从60至100nm厚度的SiO_2层。

[0132] 优选地,涂覆有根据本发明的干涉涂层的物品在可见区(400-700nm)内的平均反射系数,表示为R_m,小于2.5%每物品的面、还更好地小于2%每物品的面并且甚至还更好地小于1%每物品的面。在最佳实施例中,该物品包括基底,该基底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。

[0133] 根据本发明的干涉涂层的光反射系数R_v小于2.5％每物品的面、优选小于2％每物品的面、还更好地小于1％每物品的面、还更好地≤0.75％并且甚至还更好地≤0.5％。

[0134] 在本专利申请中,“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。

[0135] 在一些申请中,优选的是,在层A或包括层A的多层式涂层的沉积之前,用一个或多个功能性涂层涂覆该基底的主表面。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/或耐刮擦层的底漆层。在申请WO 2008/015364和WO 2010/109154中更详细地描述了最后两种涂层。

[0136] 根据本发明的物品还可包括在层A或包括层A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A或干涉涂层的外层上。它们总体上厚度小于或等于10nm、优选厚度从1至10nm并且还更好地厚度从1至5nm。它们分别在申请WO 2009/047426和WO 2011/080472中进行描述。

[0137] 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。在本专利申请中,静态接触角可以根据液滴法确定,根据该方法将具有小于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该液体与该固体表面之间的界面处的角度。

[0138] 该疏水性和/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包含氟聚醚基团并且还更好地全氟聚醚基团。

[0139] 优选地,该疏水性和/或疏油性外涂层具有小于或等于14mJ/m^2、优选地小于或等于13mJ/m^2并且还更好地小于或等于12mJ/m^2的表面能。表面能是根据在参考文件:“聚合物的表面力能的估算(Estimation of the surface force energy of polymers)”,欧文斯D.K.(Owens D.K.)和温特R.G.(Wendt R.G.)(1969),应用聚合物科学期刊(J.Appl.Polym.Sci.),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。

[0140] 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®。

[0141] 典型地,根据本发明的物品包括基底,该基底依次地涂覆有粘附性和/或耐冲击底漆的层、涂覆有耐磨和/或耐刮擦的涂层、涂覆有任选地包括根据本发明的层A的抗静电干扰涂层、并且涂覆有疏水性和/或疏油性涂层。

[0142] 本发明通过以下实例以非限制性的方式说明。除非另有说明，折射率是对于550nm的波长和T＝20℃-25℃给出的。

[0143] 实例

[0144] 1.通用程序

[0145] 在这些实例中使用的物品包括具有65mm直径、具有-2.00屈光度并且具有1.2mm的厚度的Orma® Essilor镜片基底，在其凹面上涂覆有在申请WO 2010/109154的实验部分中披露的耐冲击底漆涂层以及耐刮擦且耐磨的涂层(硬涂层)、以及根据本发明的层A。

[0146] 真空沉积反应器是Leybold Boxer pro装置，该装置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)制备基底的表面的初步阶段以及还用于在离子轰击(IAD)下层A沉积的KRI EH 1000F离子枪(来自考夫曼罗宾逊公司(Kaufman&Robinson Inc.))、以及用于引入液体的系统，当层A的前体化合物在标准温度和压力条件下为液体时(OMCTS的情况)使用该系统。此系统包括含有层A的液体前体化合物的槽、用于加热该槽的电阻加热器、将该液体前体的槽连接至该真空沉积装置的管以及来自MKS的蒸气流量计(MKS1150C)，取决于汽化的OMCTS的流速(优选地从0.01至0.8g/min变化)，该蒸气流量计在其使用过程中达到30℃-120℃的温度(对于OMCTS的0.3g/min的流速，温度是100℃)。

[0147] 该OMCTS蒸气在距离子枪约30cm的距离处从该装置内部的铜管离开。将氧气流和任选地氩气流引入至该离子枪内。优选地，既不将氩气也不将任何其他稀有气体引入至该离子枪内。

[0148] 根据本发明的层A是在由西格玛-奥德里奇公司(Sigma-Aldrich)供应的八甲基环四硅氧烷和由默克公司(Merck)供应的亚化学计量的氧化钛(“稳定化的Ti_3O_5”)的沉积(蒸发源:电子枪)过程中通过由氧离子和任选地氩离子的束辅助的真空蒸发形成的。

[0149] 除非另外指明，提及的厚度为物理厚度。每种眼镜制备了若干个样品。

[0150] 2.程序

[0151] 用于制备根据本发明的光学物品的方法包括:将涂覆有以上定义的底漆涂层和耐磨涂层的基底引入至该真空沉积室内;将该槽、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);通过氩离子束活化该基底的表面的阶段(IPC:1分钟，100V，1A，在该阶段结束时该离子枪保持在运行中)并且然后按以下方式进行层A的气相沉积。

[0152] 离子枪已经用氩气开始，将氧气以程控的流速添加至该离子枪中，所希望的阳极电流(3A)被程控并且任选地停止该氩气流(取决于所希望的沉积条件)。总体上，用引入至该离子枪内的氧气(O_2)、在不存在稀有气体下进行根据本发明的方法。

[0153] 将亚化学计量的氧化钛预热以便处于熔融态并且然后使用电子枪进行蒸发，该离子枪和该电子枪的遮板(shutter)是同时打开的。同时，在受控的流速或分压下将OMCTS化合物以气态形式引入至该室内。

[0154] 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、任选地氩气和OMCTS蒸气)。

[0155] 最后，进行排气阶段。

[0156] 对比实例1与根据本发明的堆叠体的不同之处在于层A被替换为从单一前体Ti_3O_5获得的层。

[0157] 对比实例2与根据本发明的堆叠体的不同之处在于层A被替换为从单一前体ZrO获得的层。

[0158] 对比实例3-5与根据本发明的堆叠体的不同之处在于层A被替换为从前体ZrO和OMCTS获得的层。

[0159] 3.表征

[0160] 物品的临界温度是以在申请WO 2008/001011中指示的方式、在该物品制备之后24小时测量的。

[0161] 折射率n和消光系数k的测量(在申请WO 2005/059603中定义的)是通过椭圆偏振法在550nm波长下进行的。更确切地说,折射率和消光系数是使用配备有双旋转补偿器的椭圆率计(RC2,J.A.Woollam)通过椭圆偏振测量获得的。折射率和消光系数是从色散关系推导的,该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TiO_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。

[0162] 该构成层A的材料的硬度H和弹性模量E是通过纳米压痕测量评估的。这包括使已知几何结构和机械特性的尖头(还被称为硬度计压头),即Berkovich金刚石尖头,在从100μN至10 000μN变化的力下穿透到在“硅片”二氧化硅载体上沉积的具有500nm厚度的材料的层A内,并且记录作为该尖头的透入深度h的函数所施加的力。在加载阶段和卸载阶段过程中连续地测量这两个参数,以便由此推导层A的机械特性。

[0163] 用于计算硬度和弹性模量的模型是由Oliver和Pharr开发的。

[0164] 用于Berkovich硬度计压头的接触面积(A_c)是$A_c=24.56x\ h_c^2$。

[0165] 材料的硬度是通过计算所施加的最大力与所测量的表面面积(在该硬度计压头与该样品之间的接触面积A_c)的比率获得的,

[0166] $$H=\frac{F_{最大}}{A_c} \qquad h_c=h_{最大}-\varepsilon\cdot\frac{F_{最大}}{S}$$

[0167] 并且弹性模量E是从压痕曲线(力-透入曲线)推导的。

[0168] $$S=\frac{\partial F}{\partial h}=\frac{2}{\sqrt{\pi}}.E_r.\sqrt{A_c}$$

[0169] $$\frac{1}{E_r}=\frac{1-\upsilon^2{}_i}{E_i}+\frac{1-\upsilon^2}{E}$$

[0170] E_r是约化模量,E_i是该硬度计压头的模量并且υ是泊松系数。

[0171] 所使用的测量装置是Hysitron品牌的TriboIndenter装置。

[0172] 4.结果

[0173] 在以下表1中呈现了根据本发明或对比的不同物品的光学和机械性能,以及还有用于不同层的沉积的条件。

[0174] 表1

[0175]

实例	无机前体	按重量计的沉积速率[μg/cm²/s]	OMCTS分压[毫托]	氧气/氩气流速[sccm]	阳极电流[A]	550 nm下的折射率	550 nm下的k	临界T[°C]	H/E
1	Ti_3O_5	0.2	0.05	20/0	3	2.09	0.004	90	0.051
2	Ti_3O_5	0.2	0.1	30/0	3	1.9	0.02	70	0.047
3	Ti_3O_5	0.2	0.02	20/0	3	2.13	$<10^{-4}$		0.053
4	Ti_3O_5	0.1	0.05	20/0	4	2.03	$<10^{-4}$		0.062
C1	Ti_3O_5	0.2	0	30/0	3	2.25	$<10^{-4}$	50	0.039
C2	ZrO	20**	0	16/0	0	2.02	0.004	50	0.038
C3	ZrO	20**	0.1*	10/10	3	1.73	0.002		0.057
C4	ZrO	20**	0.2*	10/10	3	1.60	4.10^{-4}		0.054
C5	ZrO	20**	0.5*	10/10	3	1.49	0.003		0.066

[0176] *:以g/min计的OMCTS流速,**:以 Å/s 计的沉积速率(程控值)。

[0177] 根据本发明的物品展现了相对于仅仅由氧化钛组成的层(对比实例C1)显著改进的临界温度和H/E比,同时保留了在550nm下相对低的消光系数和高折射率。

[0178] 当该OMCTS流速增加时,基于高折射率的金属氧化物的混杂层的折射率自然地减小。

[0179] OMCTS和预熔融ZrO的共蒸发导致基于氧化锆的混杂层,这些混杂层由于过度低的折射率不是令人满意的(对比实例C3-C5),甚至对于非常低的OMCTS流速(0.1g/min,对比实例C3)。

[0180] 此外,已经确认了根据本发明的堆叠体耐受暴露于UV辐射,同时保留稳定的光学和机械特性。