[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1134555A

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95120169.7

[51]Int.Cl[6]
G02B 1/11

[43]公开日 1996 年 10 月 30 日

[22]申请日 95.12.26

[30]优先权

[32]94.12.27[33]US[31]364,148

[71]申请人 PPG工业公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72]发明人 G·A·纽曼

[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

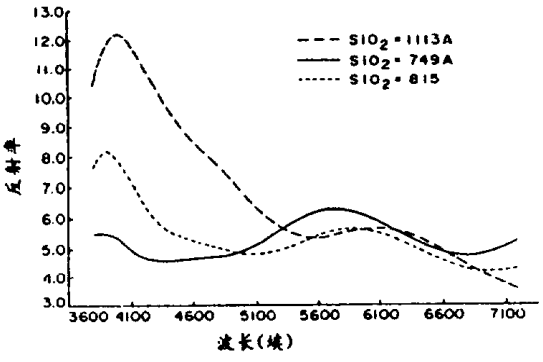
代理人 徐汝巽

权利要求书 3 页 说明书 10 页 附图页数 6 页

[54]发明名称 具有梯度基层的多层抗反射涂层

[57]摘要

本发明公开了一种抗反射涂层，该涂层包括组成在整个层厚度上变化从而使该梯度层的折射率从在该梯度层和该基体的界面处的与该基体的折射率大约相匹配的低折射率变化到在与该基体的界面相对的该梯度层的表面处的较高折射率的第一层和基本上均匀的第二层，该第二层的组成被选择成使其折射率约等于在较高数值下的该梯度层的折射率在与该第二层和该梯度层的界面相对的第二层表面处的入射介质的折射率的积的平方根。该反射层的光学厚度至少为所选择的设计波长的四分之一。



权 利 要 求 书

1. 一种低反射的涂层制品，它由从其表面具有可见光反射的基体和在至少部分所说的基体表面上的涂层组成，该涂层降低了所说基体表面的可见光反射，它包括下列部分：

a. 可变组成的第一梯度层，从而使在该第一层和基体表面的界面处的层的折射率接近该基体的折射率，而该梯度层的折射率随着该组成而变化，结果在与该梯度层和该基体的界面相对的梯度层的表面处具有较高的折射率；以及

b. 在所说的第一梯度层上的第二层，该层具有基本均匀的组成，其折射率约为该梯度层的较高折射率与和所说的第二层的表面（与朝着该梯度层的表面相对的）接触的介质的折射率的积的平方根，其光学厚度约为所选定的设计波长的四分之一。

2. 根据权利要求 1 的低反射涂层制品，其中该基体是玻璃。

3. 根据权利要求 2 的低反射涂层制品，其中该第二层是氧化硅。

4. 根据权利要求 3 的低反射涂层制品，其中该第一梯度层由氧化物的混合物组成。

5. 根据权利要求 4 的低反射涂层制品，其中梯度层由硅和锡的氧化物组成。

6. 根据权利要求 5 的制品，它在该梯度层和第二层之间还有一中间层，它具有较高的折射率，其光学厚度约为设计波长的一

半。

7. 根据权利要求 6 的制品，其中该梯度层的厚度约为 500—3000 埃。

8. 根据权利要求 7 的制品，其中该梯度层的厚度约为 700—1500 埃。

9. 根据权利要求 8 的制品，其中该氧化硅层的厚度约为 400—2000 埃。

10. 根据权利要求 9 的制品，其中该氧化硅层的厚度约为 700—1400 埃。

11. 一种低反射的涂层制品，它由从其表面具有 4—40%可见光反射的基体和在至少部分所说的基体表面上的涂层组成，该涂层降低了所说基体表面的可见光反射，它包括下列部分：

a. 可变组成的第一梯度层，从而使在该第一层和基体表面的界面处的层的折射率接近该基体的折射率，而该梯度层的折射率随着该组成而变化，结果在与该梯度层和该基体的界面相对的梯度层的表面处具有较高的折射率；以及

b. 在所说的第一梯度层上的第二层，该层具有基本均匀的组成，其折射率约为该梯度层的较高折射率与和所说的第二层的表面（与朝着该梯度层的表面相对的）接触的介质的折射率的积的平方根，其光学厚度约为所选定的设计波长的四分之一。

12. 根据权利要求 11 的低反射涂层制品，其中该基体是从其表面具有 4—10%可见光反射和折射率为 1.5—1.7 的玻璃。

13. 根据权利要求 12 的低反射涂层制品，其中该第二层是折射率为 1.4—1.5 的氧化硅。

14. 根据权利要求 13 的低反射涂层制品，其中该梯度层在该梯度层和该基体的界面处具有 1.4—1.65 的折射率。

15. 根据权利要求 14 的低反射涂层制品，其中该梯度层在与该梯度层和该基体的界面相对的该梯度层的表面处具有约 1.7—2.8 的折射率。

16. 根据权利要求 15 的低反射涂层制品，其中该梯度层由组成可变的硅和锡的氧化物组成，从在该玻璃界面处主要是氧化硅变化到在离该玻璃界面最远的该梯度层的表面附近主要为氧化锡。

17. 根据权利要求 16 的低反射涂层制品，它在该梯度层和第二层之间还有一中间层，它具有较高的折射率，其光学厚度约为设计波长的一半。

18. 根据权利要求 17 的低反射涂层制品，其中该涂层表面的平均反射率为 0.01—1.5%。

19. 根据权利要求 18 的低反射涂层制品，其中该光反射 Y 为 0.01—1.5%。

20. 根据权利要求 19 的低反射涂层制品，其中平均反射率为 0.1—1.5%，光反射 Y 为 0.01—1.5%。

说　明　书

具有梯度基层的多层抗反射涂层

本发明涉及抗反射涂层领域，更进一步地说，涉及在玻璃上的多层抗反射涂层领域。

Zaromb 的美国专利 3378396 公开了一种使位于金属氧化物和玻璃基体之间的折射率差衰减的方法，其中通过在氧化气氛，如空气中同时将氯化锡溶液和氯化硅溶液的独立喷涂物导向静止的经过加热的玻璃基体上而对玻璃基体进行涂覆。该玻璃基体上的热量将该金属氯化物热转变成它们的金属氧化物。这些喷涂物相互之间的比例逐渐变化，从而改变了该涂层中的金属氧化物的重量百分比的比例。所产生的涂层在其厚度上具有连续变化的组成，例如在靠近玻璃—涂层界面处，该涂层主要是二氧化硅，而远离该玻璃—涂层界面的涂层表面则主要是氧化锡，在这些表面之间，该涂层则由不同重量百分比的氧化硅和氧化锡组成。

美国专利 4206252 和 4440882 指出在如上所说的梯度涂层上沉积由掺氟的氧化锡组成的第二层涂层。

本发明涉及用多层抗反射涂层涂覆基体的方法，该多层抗反射涂层由随着离该玻璃—涂层界面的距离的增加具有连续变化的化学组成以及相应的连续变化的折射率的第一层和相对均匀的第二层组成，该第二层的折射率和厚度选择成能产生抗反射性。该第一层（本文称为梯度层）的折射率在该基体表面处差不多与该基体的

折射率相匹配，而后逐渐变化到在离开该涂层和基体的界面处的该梯度层表面处的较高值。放在该梯度层上面的第二层在本文中称为抗反射层。对在该梯度层的较高数值下的近似折射率进行选择，从而使选择用于该抗反射层的组合物的折射率约等于入射介质的折射率与在较高数值下的该梯度层的折射率的积的平方根。该反射层以设计波长，即选择用于最佳抗反射性的波长的四分之一的光学厚度涂覆。因此举例来说，在垂直入射时，如果在较高数值下该梯度层的折射率为 2.1，而入射介质为折射率为 1.0 的空气，则该抗反射层的折射率约为 1.45，对于设计波长 5000 埃来说，其物理厚度约为 900 埃。通过在该梯度层和抗反射层之间设置具有相当高的折射率和光学厚度约为设计波长二分之一的中间层，可以将本发明的抗反射涂层的性能扩展到更宽的反射波长范围。

图 1*a* 表示在 65°观察角下具有最小光反射 Y 的涂层的折射率曲线，它表示了作为离该基体表面、穿过该梯度层以及随后的均匀层的距离的函数的折射率，此时梯度层的厚度为 1189 埃，该二氧化硅层的厚度为 1121 埃。图 1*b* 表示在离垂直观察角 65°下作为在可见光谱上的波长的函数的反射率，此时光反射 Y 为 5.5%，平均反射率为 8%。

图 2*a* 表示具有和图 1 相同的梯度涂层但二氧化硅层厚度为 886 埃从而使在垂直入射下的光反射 Y 最佳的涂层的折射率。图 2*b* 表示该涂层相应的反射曲线，平均反射率为 1.3%，光反射 Y 为 0.33%。

图 3*a* 表示带有梯度层的涂层的折射率曲线，该梯度层用于使在垂直入射下的平均反射率最小化达到最佳。梯度层的厚度为

1373 埃，而二氧化硅层的厚度为 911 埃。图 3*b* 是作为该涂层波长的函数的相应的反射率，其平均反射率为 0.8%，光反射 Y 为 0.44%。

图 4*a* 表示用于光反射 Y 最小化的不同的梯度，该梯度层厚度为 1338 埃，二氧化硅层厚度为 934 埃。图 4*b* 为作为该涂层波长的函数的反射率，其平均反射率为 1.02%，光反射 Y 为 0.33%。

图 5*a* 表示与图 4 相同的梯度层的折射率曲线，该梯度层的厚度为 1338 埃，二氧化硅层的厚度选择成使得在 7000 埃波长下的反射率达到最小。该二氧化硅层的厚度为 1200 埃。图 5 *b* 表示作为波长函数的反射率，它在 7000 埃设计波长下的反射率为 0。

图 6*a* 表示与图 4 和 5 中所示相同的梯度层的折射率曲线，它在梯度层和二氧化硅层之间带有半波长厚的二氧化钛层。与图 4 的例子相比，其结果是较宽的带反射阱和较低的光反射 Y。图 6*b* 表示作为波长函数的反射率。

图 7*a* 表示带有梯度层的涂层的折射率曲线，该梯度层用于使半波长厚度的二氧化钛层(用于使光反射 Y 最小)的运用达到最佳。该梯度层为 960 埃，二氧化钛半波层为 1008 埃，二氧化硅层为 908 埃。图 7*b* 表示在整个光谱上的很低的反射率。其平均反射率为 1.4%，光反射 Y 为 0.03%。

图 8*a* 表示对于在硅和锡的混合氧化物的梯度层上不同厚度的二氧化硅的作为波长函数的垂直反射率。图 8*b* 表示在离垂直入射角 65°下的硅和锡的混合氧化物的梯度层上的同样三种氧化硅层厚度的反射率。

本发明的用于沉积梯度层的方法优选地包括将含有金属的母

体，如含有硅的母体和含有锡的母体的汽相涂层组合物导向玻璃带的表面；以第一方向沿着该带表面的第一区域移动该汽相物的第一部分，以及以第二相反的方向沿着第二区域移动该汽相物的第二部分；以及将在第一区域上的第一部分涂层组合物保持比在第二区域上的第二部分涂层组合物更长的时间，从而在该玻璃带上产生随着离涂层—玻璃界面的距离的增加具有不同的金属氧化物组成的涂层。

优选地，本发明涉及透明的基体，如玻璃基体，在该基体上具有由混合金属氧化物，如氧化硅和氧化锡组成的涂层。该涂层组合物随着离玻璃—涂层界面的距离的增加具有连续变化的氧化硅/氧化锡比，例如在玻璃—涂层界面处基本上全部是氧化硅，而在该梯度层的相反表面处则基本上全部是氧化锡。在玻璃—涂层界面和相对涂层表面之间，存在氧化硅/金属氧化物比例固定的层，而且当采用含有磷、硼和/或铝元素的化合物作为加速剂以增加涂层沉积速度并控制涂层形态时，在该涂层中还可分散有少量的磷、硼和/或铝。

根据本发明的制品包括一种基体，如透明的或着色的玻璃，在该基体上具有一种涂层，由于具有连续变化的折射率的第一层和具有特别选定的折射率和厚度的第二层，该涂层具有最小的可见光反射。在该梯度层和抗反射层之间可以沉积半波光学厚度的任选层，从而在较宽的波长光谱上产生改进的抗反射性能。该中间层的折射率比较高，优选地在 1.7—3.0 范围内，更优选地在 1.8—2.8 范围内。优选地用于该中间层的组成是二氧化钛，TiO_2。在下面的实施例中，该基体是玻璃基体。该涂层的第一层优选地由氧化硅和一种金属氧化物，如氧化锡的混合物组成。该涂层随着离玻璃—涂层界

面的距离的增加具有连续变化的组成。一般说来，在靠近玻璃—涂层界面处，该涂层主要是氧化硅，而在该涂层的相反表面处，即在离该玻璃—涂层界面最远的涂层表面处，该涂层的组成主要是氧化锡。尽管该涂层是采用第一层氧化锡和氧化硅层来描述的，但本发明并不限于此，而且由下面的描述可以看出，在本发明的实施过程中可以采用任何两种或更多的化合物来改变该梯度层的折射率。

在*US*系列08/017930(1993年2月16日由*Athey*等人提出)中详细描述的涂覆方法、设备和反应试剂对于用含有硅和金属的母体的混合物进行化学汽相沉积(*CVD*)以形成本发明的梯度层是特别有效的。

本发明的抗反射涂层的第一种梯度层优选地由能够在约750—1500°*F*(约400—815℃)的温度下在氧气的存在下汽化并转变成相应的氧化物的含锡母体和含硅母体的混合物制成。正如可以看到的，本发明不限于此，利用上述涂层涂覆设备和涂覆方法可以采用含金属的其它母体。

当对基体，如一种玻璃基体进行混合氧化物，如氧化硅和氧化锡的混合物的化学汽相沉积 ，以在其上获得本发明所说的梯度层时，该梯度层的特征在于随着离玻璃—涂层界面的距离的增加具有连续变化的组成，结果使该涂层产物的反射率获得实质性的降低。当该涂层基本上由氧化硅和氧化锡组成时，靠近该玻璃—涂层界面处的涂层部分主要由氧化硅组成，随着离玻璃—涂层界面的距离的增加，每一个后面的连续变化的组成的区域含有一个氧化硅/氧化锡比，该比率随着离玻璃—涂层界面的距离的增加而变化。更进一步地说，当氧化锡的百分比增加时，氧化硅的比例就下降，结果在到

达该梯度层的相反表面时，该区域主要由氧化锡组成。

本发明的优点在于可以以灵活的方式使该梯度层的折射率从在该基体表面处的大致匹配值变化到较高的值。最简单的方式是线性变化，从该基体处逐渐过渡并在高折射率处结束。但是许多另外的曲线也是适用的。本发明的梯度层的基本要求是在基体折射率和较高的折射率值之间折射率逐渐发生变化。在本发明中“逐渐”是指在该梯度涂层的一个区域到相邻区域之间的折射率变化不超过约0.1。该梯度层的折射率对于涂层的某些部分来说其值可以下降，只要该变化是逐渐的而且在整个涂层上的净变化是向较高值增加即可。该折射率变化可以作为多层固定的折射率层而产生。该梯度层的厚度至少必须为四分之一波光学厚度，但是该抗反射涂层的性能随着该层厚度的增加而获得改进。最大厚度主要受到成本的限制。对于一个给定的用途来说，为了使涂层性能达到最佳或者对观察角的作用进行补偿，有必要对该抗反射涂层的厚度以及该梯度层的组成及厚度作适当的改变。

在抗反射涂层中采用梯度层的另一个优点在将该涂覆制品以高安装角度使用时，如作为汽车风挡玻璃时可以获得。当安装角高于该涂层的 *Brewster* 角（定义为该折射率的反切角）时，s（垂直）和 p（平行）极化状态不能同时降至最小。由于该梯度层产生了具有较高的折射率以及较高的 *Brewster* 角的新层，因此可以在较高的安装角时使抗反射性能达到最佳。举例来说，折射率为 1.52 的玻璃基体具有 56°的 *Brewster* 角。如果该梯度层的较高的折射率值为 2.0，则 *Brewster* 角为 63°。如果该梯度层的较高的折射率值为 2.4，则 *Brewster* 角为 67°。利用其上沉积了低折射率抗反射层，如折

射率约为 1.45 的二氧化硅的高折射率表面，可以将该多层涂层设计成使 s 和 p 极化状态两者均达到最小，从而在较高的安装角下产生更好的总抗反射性能。根据本发明，用较薄的涂层和简单灵活的多层涂层结构也可以获得如此改进的抗反射性。

由下面对特定的实施例的描述可以对本发明获得进一步的理解。在前 7 个实施例中，数据是从在折射率约为 1.5 的绿色玻璃基体上由折射率约为 1.5 的氧化硅和折射率约为 2.0 的锌和锡的氧化物的不同混合物组成的第一层以及折射率约为 1.5 的氧化硅的第二均匀层获得的，入射介质为折射率为 1.0 的空气。最后的一个例子涉及在浮法玻璃浴上通过化学汽相沉积产生的氧化硅和氧化锡的梯度层上的三种不同的氧化硅层厚度。数据是由在垂直入射和离垂直入射 65°下的反射率获得的。

实施例 1

用由硅、锌和锡的氧化物组成的第一梯度层涂覆 3.9 毫米厚的绿色玻璃带。该梯度层在玻璃—涂层界面处主要由二氧化硅组成并且在相对的涂层表面处组成变成主要是金属氧化物。梯度层的厚度约为 1190 埃。在该涂层上沉积了一层均匀的氧化硅层，该氧化硅层的厚度约为 1120 埃。该涂层表面的光反射 Y 为约 5.5%，在可见光谱上该涂层表面的平均反射率约为 8%。其折射率梯度如图 1*a* 所示，在离垂直入射角 65°处最优化的反射率如图 1*b* 中所示。

实施例 2

用由硅、锌和锡的氧化物组成的第一梯度层涂覆3.9毫米厚的绿色玻璃带，在玻璃—涂层界面处主要为二氧化硅并且在相对的涂层表面处主要为金属氧化物。厚度约为1190埃。在该梯度层上如前面实施例所说的那样涂覆了一层氧化硅，该氧化硅层的厚度约为886埃。该涂层表面的平均反射率约为1.34%，光反射Y低于1%。该折射率梯度如图2a所示，在离垂直入射角90°处最优化的反射率如图2b中所示。

实施例3

如前面实施例那样，用一种梯度层涂覆3.9毫米厚的绿色玻璃带，除了该梯度层的厚度约为1373埃以外。在该梯度层上如前面实施例所说的那样涂覆了一层氧化硅，除了该氧化硅层的厚度约为911埃以外。该涂层表面的光反射Y约为0.44%，其平均反射率约为0.8%。该折射率梯度如图3a所示，如图3b中所示，该涂层结构使平均反射率达到最佳，即最小。

实施例4

如前面实施例那样，用一种梯度层涂覆3.9毫米厚的绿色玻璃带，除了该梯度层的厚度约为1338埃以外。在该梯度层上如前面实施例所说的那样涂覆了一层氧化硅，除了该氧化硅层的厚度约为934埃以外。该涂层表面的平均反射率约为1%，光反射Y约为0.33%。该折射率梯度如图4a所示。如图4b中所示，该涂层结构使在

垂直入射下的光反射Y达到最佳，即最小。

实施例5

如前面实施例那样，用一种梯度层涂覆3.9毫米厚的绿色玻璃带，该梯度层的厚度约为1338埃。在该梯度层上如前面实施例所说的那样涂覆了一层氧化硅，除了该氧化硅层的厚度约为1200埃以外。该折射率梯度如图5*a*所示，如图5*b*中所示，该实施例的涂层结构在设计波长7000埃下使反射率基本上为零。

实施例6

如前面实施例那样，用一种梯度层涂覆3.9毫米厚的绿色玻璃带，该梯度层的厚度约为1338埃。在该梯度层上涂覆了一层二氧化钛层，该氧化钛层的厚度约为1115埃。在该氧化钛层上还涂覆了933埃厚度的氧化硅层。该折射率梯度如图6*a*所示。该涂层表面的平均反射率为3.2%，光反射Y约为0.2%，如图6*b*中所示。

实施例7

如前面实施例那样，用一种梯度层涂覆3.9毫米厚的绿色玻璃带，该梯度层的厚度约为960埃。如前面的实施例那样，在该梯度层上涂覆了一层二氧化钛层，该氧化钛层的厚度约为1008埃。最后的氧化硅层的厚度为908埃。该折射率梯度如图7*a*所示。该涂层表

面在可见光谱上具有极低的反射率，其平均反射率为 1.4%，光反射 Y 约为 0.03%，如图 7b 中所示。

实施例 8

对于支撑在主要由锡组成的熔融金属浴上并且在其上以每分钟 280 英尺(约 7.1 米)移动的钠—钙—硅浮法玻璃带，通过将其在约 1200°F(约 650℃)温度下的表面与可变浓度的四乙氧基硅烷(*TEOS*)和三氯单丁基锡(*MBTC*)的汽相混合物接触而在其上表面上涂覆一层梯度层。向第一化学汽相沉积(*CVD*)室中供入一种涂层混合物，该混合物的浓度(在 90 *SCFM* 运载气流中的摩尔百分数)为 14%氧气(在氮气中)、0.4 水、0.2*MBTC*、0.29*TEOS* 和 0.28 三乙基膦(*TEP*，一种加速剂)。向位于第一室下游的第二室中供入 0.58 水、0.62*MBTC*、0.62*TEOS* 和 0.1*TEP* 的混合物。在该浮法浴的外面，用三种厚度：749 埃、815 埃和 1113 埃厚度的氧化硅层涂覆所得到的梯度层。图 8*a* 表示对于这三种结构的由两个表面获得的作为在垂直入射下的可见光谱中的波长的函数的反射率。图 8*b* 表示仅仅在离垂直观察角或安装角 65°下的由该涂层表面获得的反射率。

上述实施例描述了本发明的抗反射涂层。对于该梯度层以及该均匀层来说，还可以采用不同的组合物，特别是当采用具有不同折射率的基体或入射介质时。还可以采用任何便利的涂层沉积方法，特别是对于该均匀层来说，此时溅射法是优选的。本发明的范围由下面的权利要求书来限定。

说　明　书　附　图

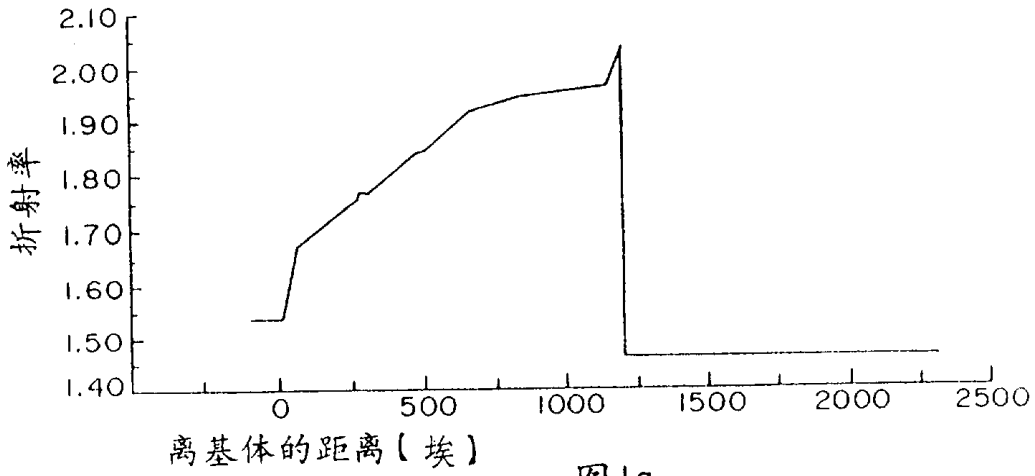


图 1a

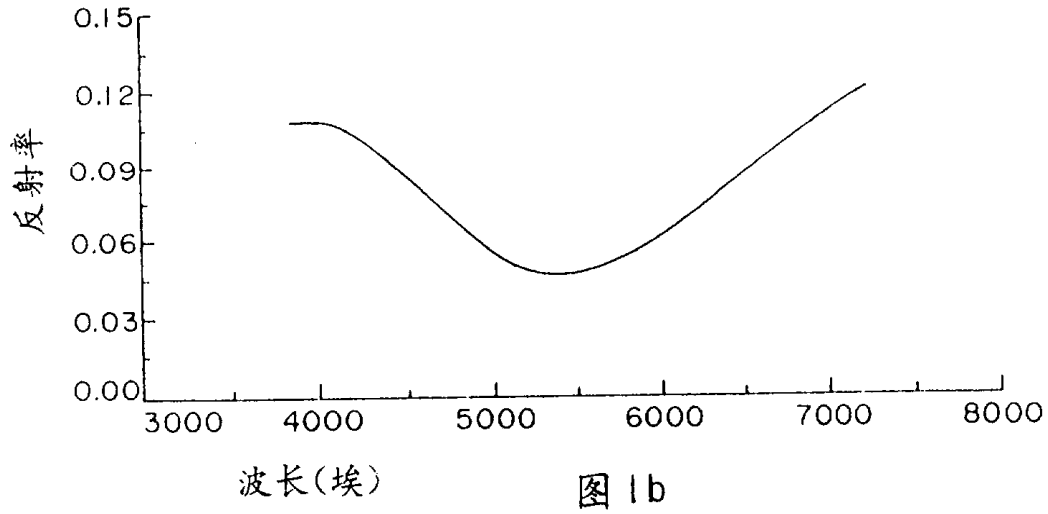


图 1b

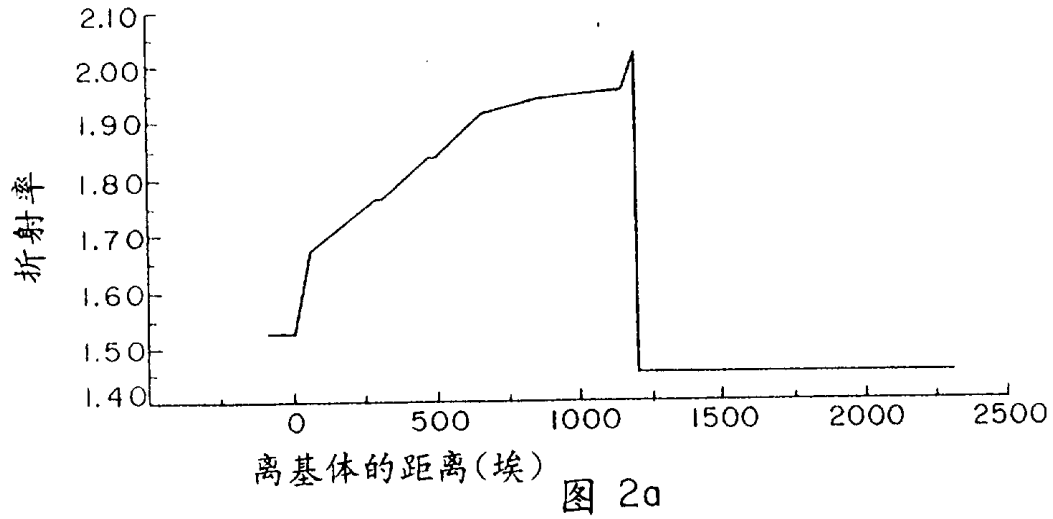


图 2a

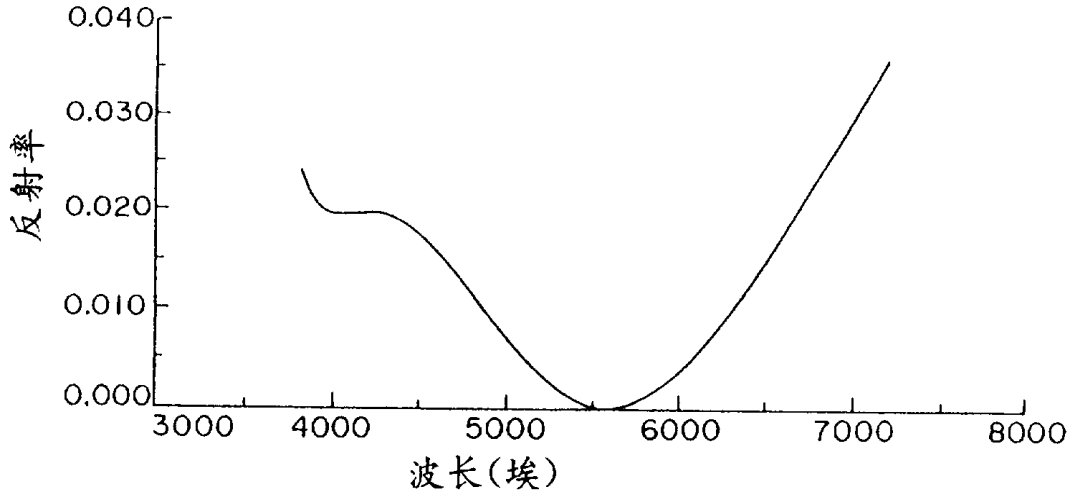

0.040
0.030
0.020
0.010
0.000
反射率
3000
4000
5000
6000
7000
8000
波长(埃)

图 2b

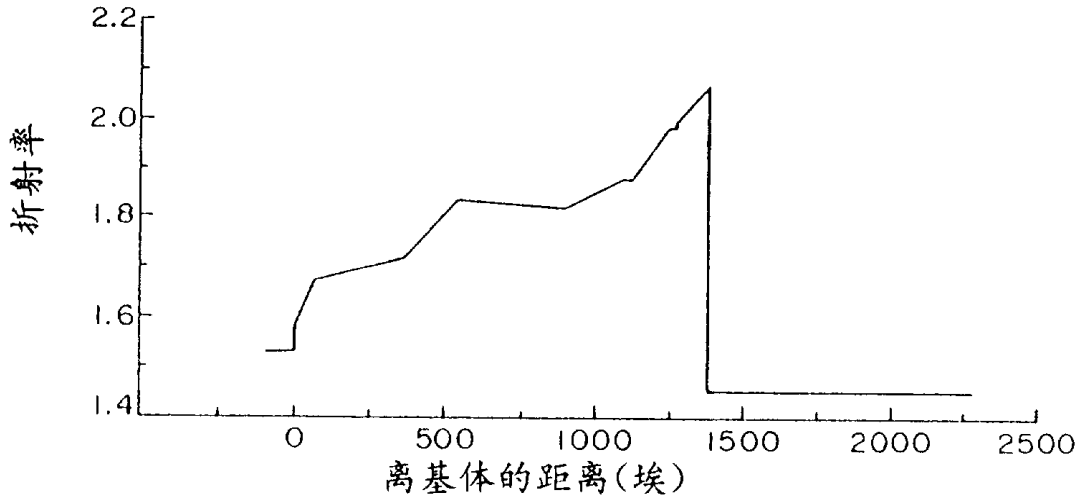

2.2
2.0
1.8
1.6
1.4
折射率
0
500
1000
1500
2000
2500
离基体的距离(埃)

图 3a

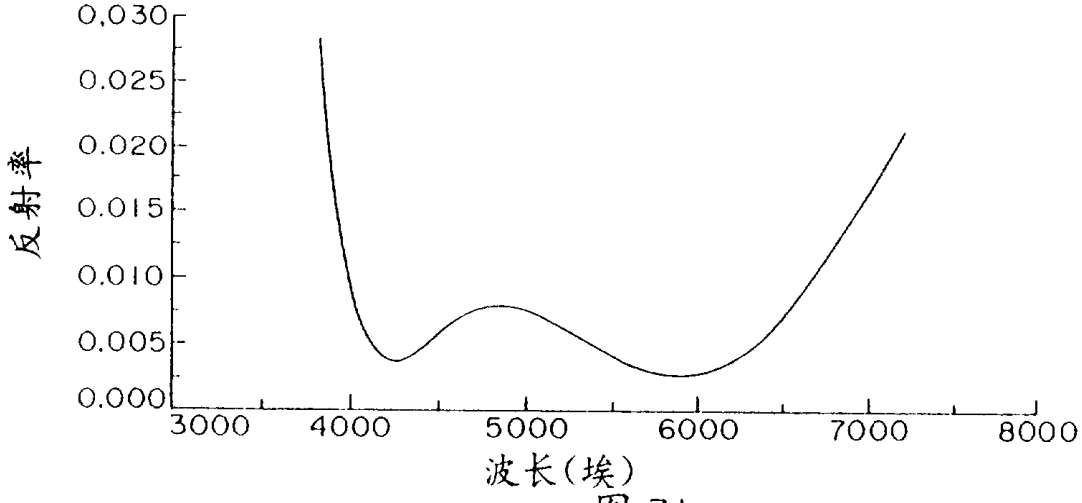

0.030
0.025
0.020
0.015
0.010
0.005
0.000
反射率
3000
4000
5000
6000
7000
8000
波长(埃)

图 3b

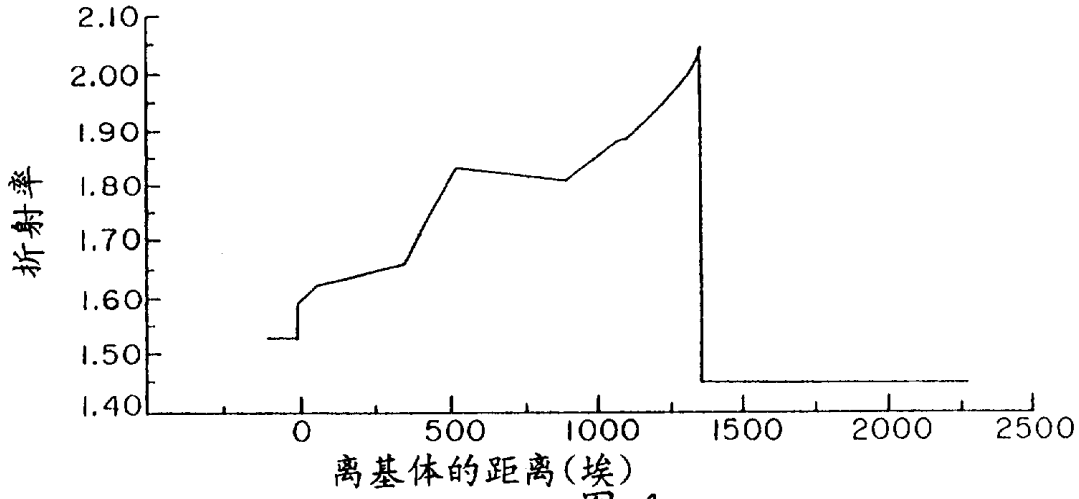

2.10
2.00
1.90
1.80
1.70
1.60
1.50
1.40
折射率
0
500
1000
1500
2000
2500
离基体的距离(埃)

图 4a

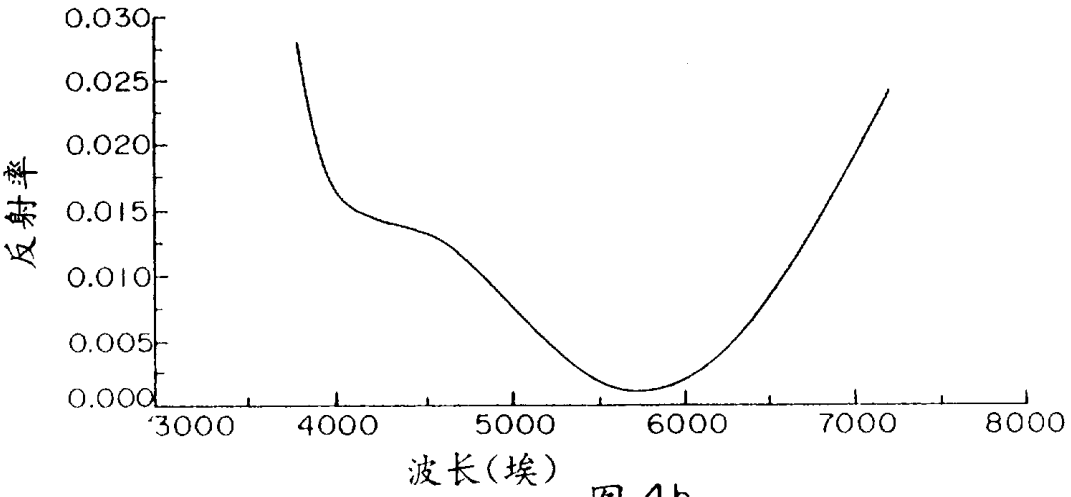

0.030
0.025
0.020
0.015
0.010
0.005
0.000
反射率
3000
4000
5000
6000
7000
8000
波长(埃)

图 4b

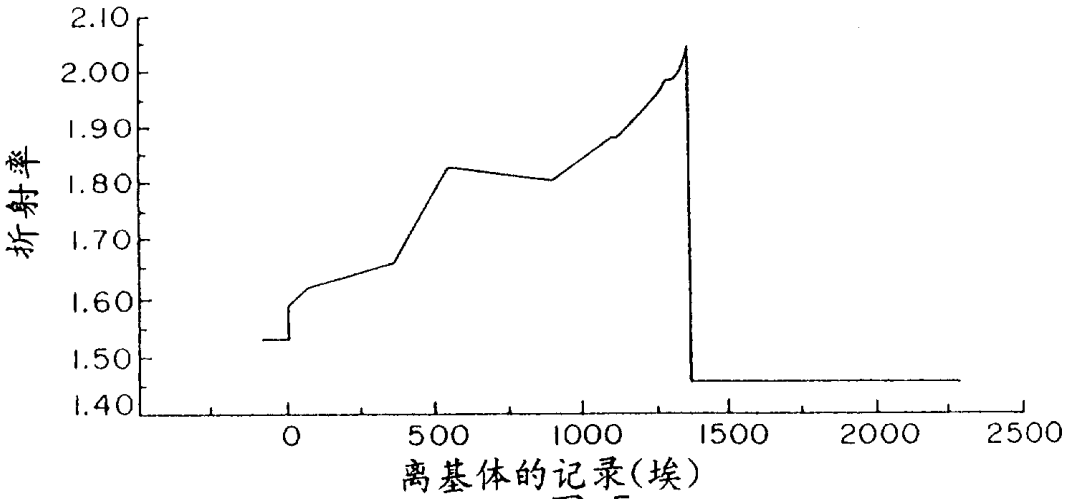

2.10
2.00
1.90
1.80
1.70
1.60
1.50
1.40
折射率
0
500
1000
1500
2000
2500
离基体的记录(埃)

图 5a

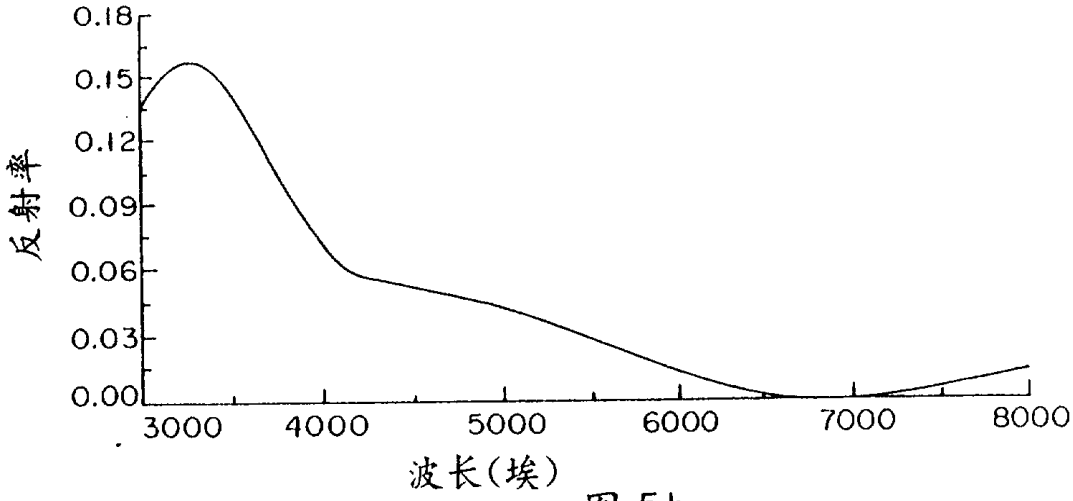

0.18
0.15
0.12
0.09
0.06
0.03
0.00
反射率
3000
4000
5000
6000
7000
8000
波长(埃)

图 5b

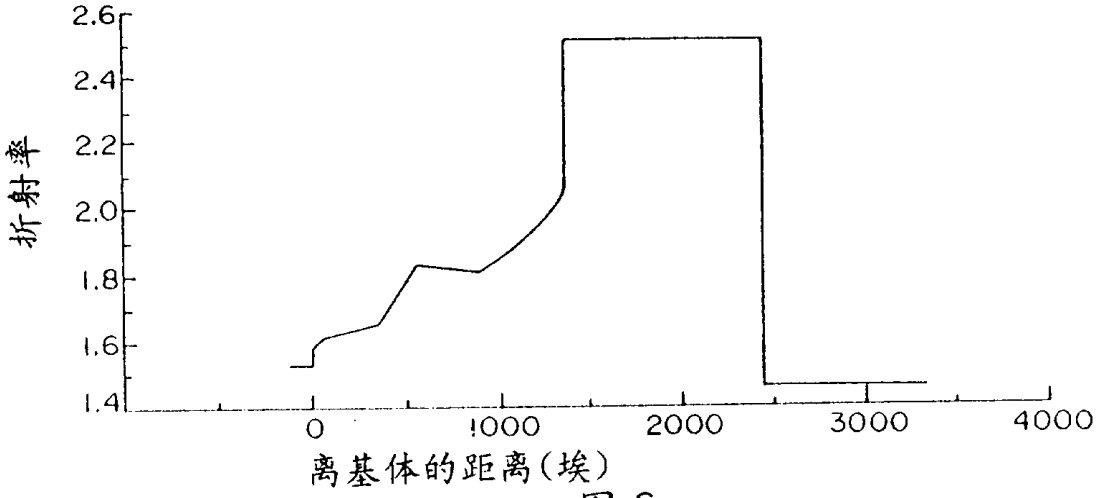

2.6
2.4
2.2
2.0
1.8
1.6
1.4
折射率
0
1000
2000
3000
4000
离基体的距离(埃)

图 6a

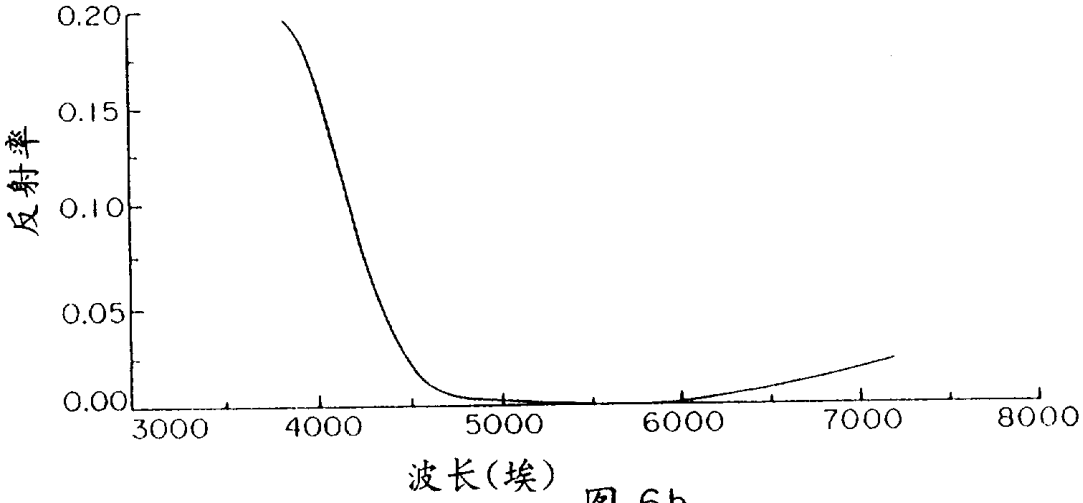

0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
反射率
3000
4000
5000
6000
7000
8000
波长(埃)

图 6b

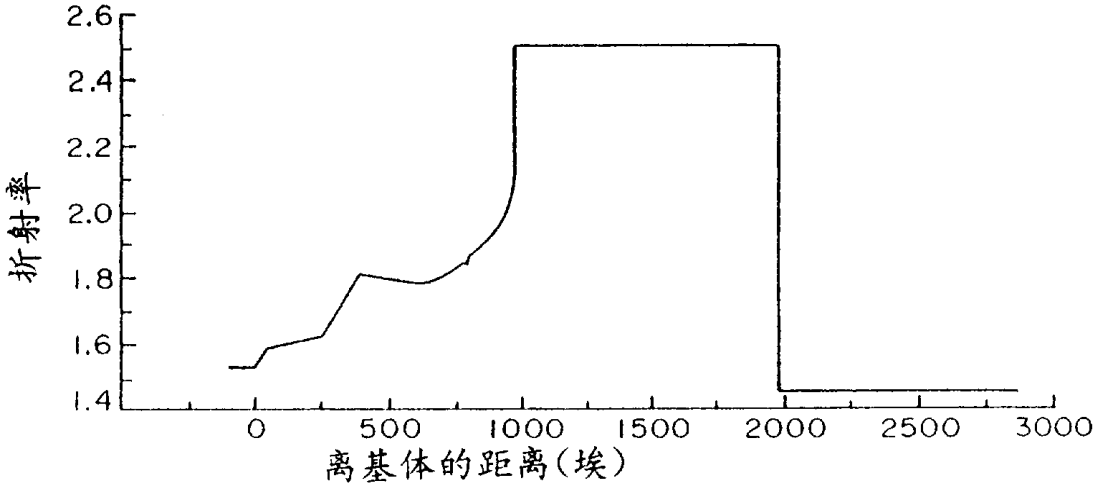

2.6
2.4
2.2
2.0
1.8
1.6
1.4
折射率
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
离基体的距离(埃)

图 7a

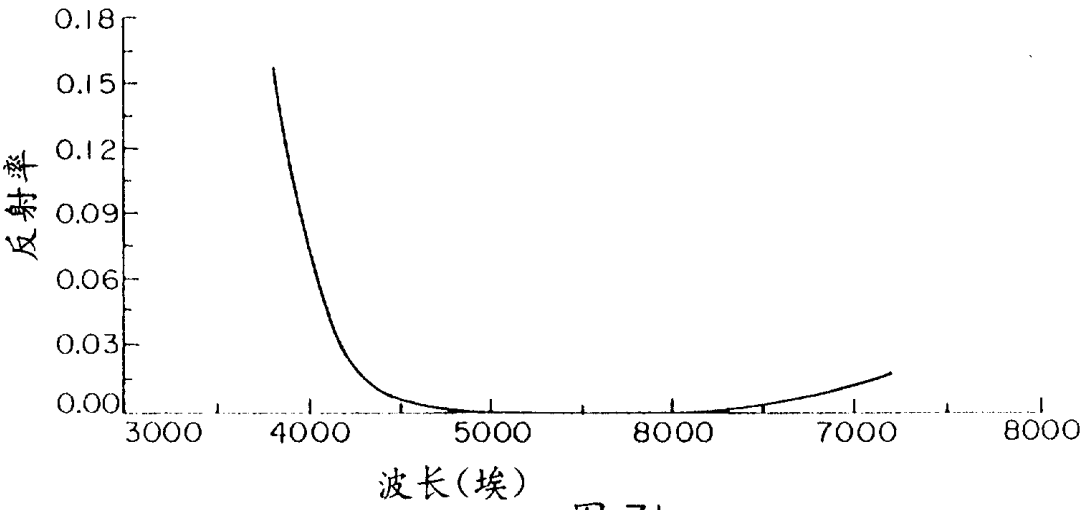

0.18
0.15
0.12
0.09
0.06
0.03
0.00
反射率
3000
4000
5000
8000
7000
8000
波长(埃)

图 7b

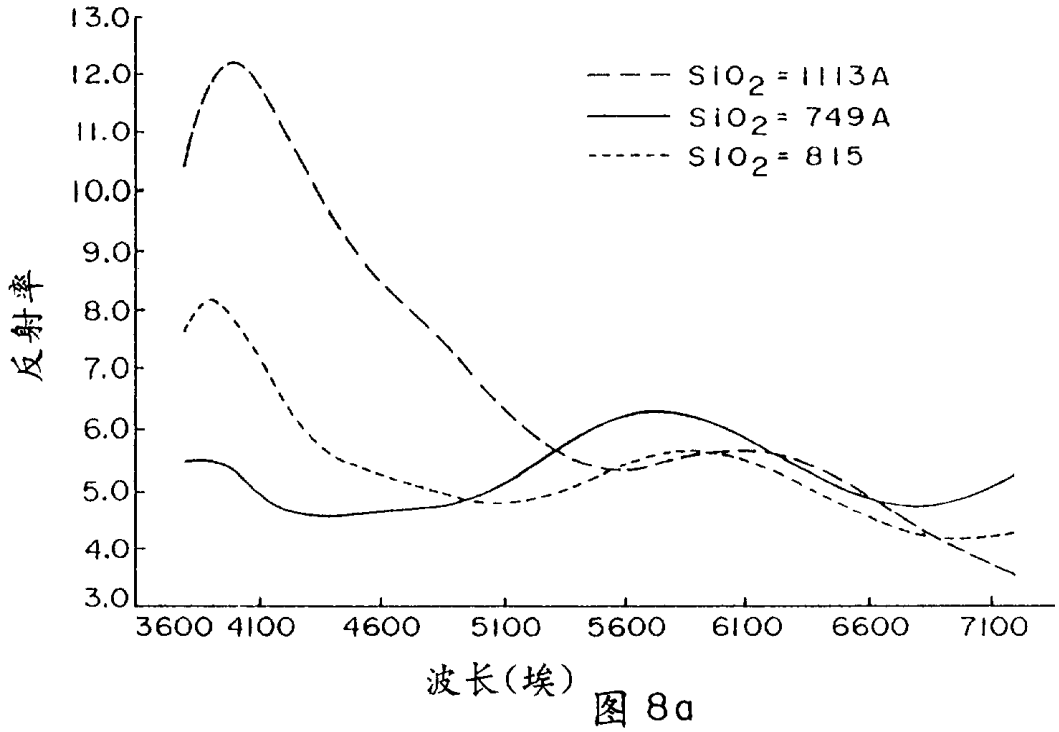

13.0
12.0
11.0
10.0
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
反射率
SiO_2 = 1113A
SiO_2 = 749A
SiO_2 = 815
3600 4100 4600 5100 5600 6100 6600 7100
波长(埃)

图 8a

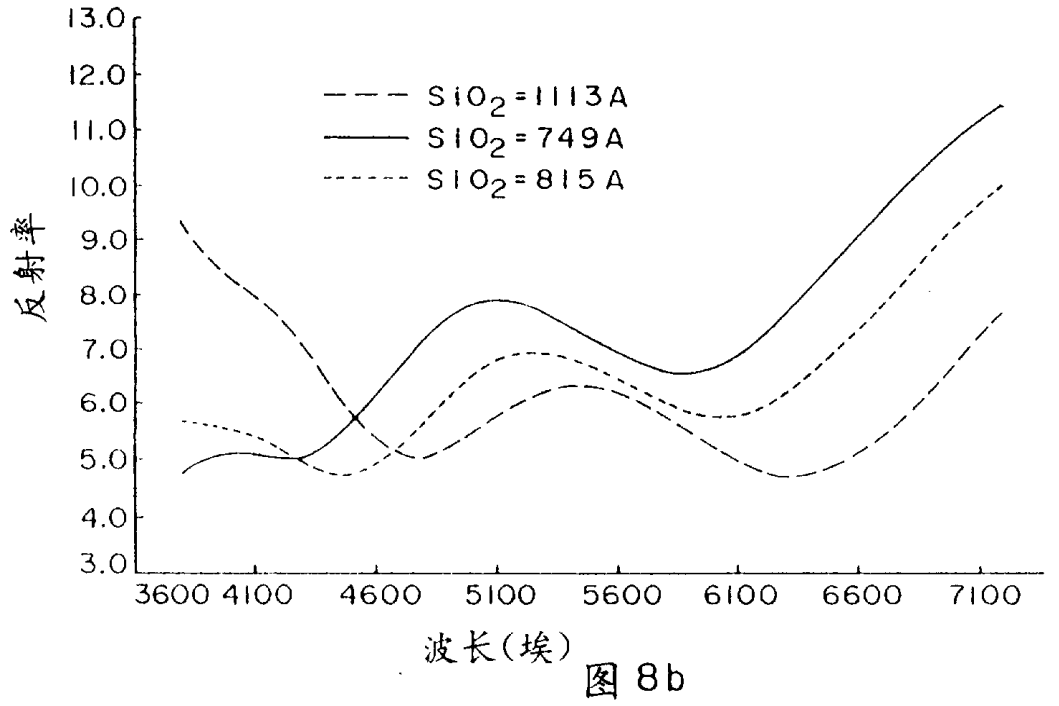

13.0
12.0
11.0
10.0
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
反射率
SiO_2 = 1113A
SiO_2 = 749A
SiO_2 = 815A
3600 4100 4600 5100 5600 6100 6600 7100
波长(埃)

图 8b