



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99802111.3

[45] 授权公告日 2004 年 3 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1141604C

[22] 申请日 1999.1.8 [21] 申请号 99802111.3

[30] 优先权

[32] 1998. 1. 13 [33] US [31] 09/006,085

[86] 国际申请 PCT/US99/00452 1999. 1. 8

[87] 国际公布 WO99/36809 英 1999. 7. 22

[85] 进入国家阶段日期 2000. 7. 12

[71] 专利权人 美国 3M 公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 J·A·惠特利 M·F·韦伯

审查员 崔尚科

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

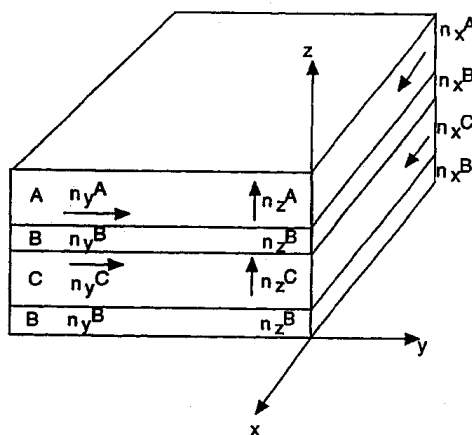
代理人 沙永生

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 12 页

[54] 发明名称 具有陡峭谱带边缘的光学薄膜

[57] 摘要

本发明提供在主反射带的一侧或两侧具有陡峭谱带边缘的反射薄膜和其它光学体。这些光学体包括在所需光谱部分各有第一级反射且分别包含光学重复单元  $R_1$  和  $R_2$  的多层叠层  $M_1$  和  $M_2$ 。光学重复单元  $R_1$  和  $R_2$  中至少一个的光学厚度沿相关多层叠层的厚度单调变化。



1. 一种反射所需光谱部分中光线的反射薄膜体，该反射薄膜体包括多层叠层  $M_1$  和多层叠层  $M_2$ ，它们在所需的光谱部分都有第一级反射，多层叠层  $M_1$  包含光学重复单元  $R_1$ ，多层叠层  $M_2$  包含光学重复单元  $R_2$ ，所述光学重复单元  $R_1$  和  $R_2$  分别至少包括第一聚合物层和第二聚合物层，所述的第一和第二聚合物层分别有与其相关的折射率  $n^1$  和  $n^2$ ， $n^1$  与  $n^2$  之差至少为 0.05，所述光学重复单元  $R_1$  的光学厚度沿所述多层叠层  $M_1$  的厚度单调变化，而所述光学重复单元  $R_2$  沿多层叠层  $M_2$  的厚度基本上有恒定的光学厚度，所述光学重复单元  $R_2$  的光学厚度等于光学重复单元  $R_1$  在多层叠层  $M_1$  的厚度方向上的最小光学厚度，或者光学重复单元  $R_2$  的光学厚度等于光学重复单元  $R_1$  在多层叠层  $M_1$  的厚度方向上的最大光学厚度，或者所述光学重复单元  $R_2$  的光学厚度基本上沿上述多层叠层  $M_2$  的厚度单调变化，但与光学重复单元  $R_1$  的光学厚度的基本上单调变化相反，而且光学重复单元  $R_2$  沿多层叠层  $M_2$  厚度的最小光学厚度基本上等于光学重复单元  $R_1$  沿多层叠层  $M_1$  厚度的最小光学厚度，或光学重复单元  $R_2$  沿多层叠层  $M_2$  厚度的最大光学厚度基本上等于光学重复单元  $R_1$  沿多层叠层  $M_1$  厚度的最大光学厚度。

2. 如权利要求 1 所述的反射薄膜体，其特征在于所述的反射薄膜体还包括多层叠层  $M_3$ ，多层叠层  $M_3$  包括在所需光谱部分具有第一级反射的光学重复单元  $R_3$ ，所述的光学重复单元  $R_3$  含有折射率差至少为 0.05 的至少两个聚合物层，所述光学重复单元  $R_3$  沿多层叠层  $M_3$  的厚度基本上有恒定的光学厚度，所述光学重复单元  $R_3$  的光学厚度等于光学重复单元  $R_1$  在多层叠层  $M_1$  的厚度方向上的最小光学厚度，或者所述光学重复单元  $R_3$  的光学厚度基本上沿上述多层叠层  $M_3$  的厚度单调变化，但与光学重复单元  $R_1$  的所述单调光学厚度变化相反，而且光学重复单元  $R_3$  沿多层叠层  $M_3$  厚度的最小光学厚度基本上等于光学重复单元  $R_1$  沿多层叠层  $M_1$  厚度的最小光学厚度，且倘若光学重复单元  $R_2$  具有基本上不变的光学厚度，光学重复单元  $R_1$  的最大光学厚度等于光学重复单元  $R_2$  沿多层叠层  $M_2$  厚度的光学厚度，或者如果所述光学重复单元  $R_2$  的光学厚度沿多层叠层  $M_2$  的厚度单调变化，但与光学重复单元  $R_1$  沿多层叠层  $M_1$  的所述单调变化相反，则重复单元  $R_1$  的最大光学厚度基本上等于光学重复单元  $R_2$  的最大光学厚度。

3. 如权利要求 1 所述的反射薄膜体，其特征在于第一和第二聚合物层分

别指定为 A 和 B, 且  $n^1=n^a$ ,  $n^2=n^b$ , 所述光学重复单元  $R_1$  和  $R_2$  中至少一个还含折射率为  $n^c$  的聚合物层 C, 这些层按 ABC 次序排列, 折射率  $n^a$ 、 $n^b$  和  $n^c$  相互不同, 且所述的折射率  $n^b$  介于所述折射率  $n^a$  和  $n^c$  之间。

4. 如权利要求 3 所述的反射薄膜体, 其特征在于所述光学重复单元  $R_1$  和  
5  $R_2$  中的至少一个包括按 ABCB 次序排列的聚合物 A、B 和 C。

5. 如权利要求 4 所述的反射薄膜体, 其特征在于  $n^b$  等于  $n^a$  和  $n^c$  乘积的平方根, 聚合物 A 的光学厚度比  $f^a=1/3$ , 聚合物 B 的光学厚度比  $f^b=1/6$ , 聚合物 C 的光学厚度比  $f^c=1/3$ 。

6. 如权利要求 1 所述的反射薄膜体, 其特征在于所述光学重复单元  $R_1$  和  
10  $R_2$  中的至少一个含有聚合物层 D 和聚合物层 E, 所述的聚合物层 D 具有沿平面中 x 轴的折射率  $n_x^d$ 、沿平面中 y 轴的折射率  $n_y^d$  和沿垂直于平面中 x 和 y 轴的光轴 z 的折射率  $n_z^d$ , 所述的聚合物层 E 具有沿平面中 x 轴的折射率  $n_x^e$ 、沿平面中 y 轴的折射率  $n_y^e$  和沿垂直于平面中 x 和 y 轴的光轴 z 的折射率  $n_z^e$ ,  $n_z^d$  和  $n_z^e$  之差不超过 0.03,  $n_x^d$  与  $n_x^e$  之差和/或  $n_y^d$  和  $n_y^e$  之差至少为 0.05。

15 7. 如上述任一项权利要求所述的反射薄膜体, 其特征在于所述的反射薄膜在光谱的可见光部分基本上是透明的, 且在至少一部分红外光谱范围内是反射性的。

8. 如权利要求 2 所述的反射薄膜体, 其特征在于所述光学重复单元  $R_1$ 、  
20  $R_2$  和/或  $R_3$  的光学厚度的单调变化各自基本上是线性的, 或符合幂律。

## 具有陡峭谱带边缘的光学薄膜

## 5 发明领域

一般来说,本发明涉及多层光学体。更具体地说,本发明涉及具有陡峭反射谱带边缘的多层薄膜。

## 背景技术

10 由含交替的两种或多种聚合物层构成的反光的的多层反射薄膜的用途是已知的,例如描述于美国专利 3,711,176 (Alfrey, Jr. 等)、美国专利 5,103,337 (Schrenk 等), W096/19347 和 W095/17303。特定多层薄膜的反射和透射光谱主要取决于各层的光学厚度。光学厚度定义为一个层的实际厚度与其折射率的乘积。因此,可以按照如下公式通过选择各层合适的光学厚度来设计反射波长为  
15  $\lambda_w$  的红外光、可见光或紫外光的薄膜:

$$\lambda_w = (2/M) * D_r \quad (\text{公式 I})$$

式中 M 是表示反射光特定级次的整数,  $D_r$  是包含两个或多个聚合物层的光学重复单元(也称为多层叠层(multilayer stack))的光学厚度。因此,  $D_r$  是构成光学重复单元的各个聚合物层的光学厚度的总和。厚度上  $D_r$  总是等于  $\lambda$  的一半,  
20 而  $\lambda$  是第一级反射峰波长。通过沿多层薄膜的厚度改变光学重复单元的光学厚度,可以设计能在宽波长谱带范围内反射光的多层薄膜。这种谱带通常称为反射谱带,即阻带。

反射谱带宜在长波长(红)和/或短波长(兰)侧具有陡峭的光谱边缘。然而,本领域中已知的含有光学厚度不同的光学重复单元的反射薄膜一般有中等  
25 斜度的谱带边缘,这会引入所需波长之外的反射。例如,如果设计一种能反射红外光但在可见光谱范围内透明的反射薄膜,反射谱带蓝色一侧的斜边会侵入可见光谱区,从而使红外反射薄膜体产生不必要的着色。通过设计红外薄膜使红外反射谱带进一步移入红外区可以避免这种着色,但这样会导致大量透射可见光谱区附近的红外光。

30 在其它情况下,可能需要设计能在可见光谱区中选择范围内反射光的反射

薄膜或其它光学体，例如仅反射绿光的反射薄膜。在这种情况下，可能在反射谱带的红光和兰光侧都需要有陡峭的边缘。

许多含有多层叠层的现有反射薄膜在反射谱带附近也显示许多小的反射峰。这种所谓的“回响(ringing)”也会产生不需要的反射。本领域中曾有人建议，对于由光学厚度不变的光学重复单元组成的多层薄膜，通过加入许多光学厚度是产生反射谱带的其它光学重复单元的光学厚度一半的光学重复单元可以抑制这种回响。然而，虽然这种方法能消除回响，但不能改善谱带边缘的陡峭度，事实上还可能使其变差。另外，这种方法在多层挤出薄膜上有可剥离的表层，因为这种方法只允许在表面上有特定光学厚度的薄层。

因此，本领域中存在对这样一种反射薄膜及其制造方法的需求，这种反射薄膜在其主反射谱带的一侧或两侧有陡峭谱带边缘，而且能避免产生回响和其它不需要的反射。下述的本发明可能满足这些和另一些需求。

#### 发明概述

本发明提供在主反射谱带的一侧或两侧有陡峭谱带边缘的反射薄膜和其它光学体。本发明的光学体包括多层叠层  $M_1$  和  $M_2$ ，它们都在所需的光谱部分具有第一级反射，且分别包含光学重复单元  $R_1$  和  $R_2$ 。光学重复单元  $R_1$  和  $R_2$  分别至少包括第一聚合物层和第二聚合物层，所述的第一聚合物层和第二聚合物层分别有与其相关的折射率  $n^1$  和  $n^2$ ， $n^1$  与  $n^2$  之差至少为 0.05。光学重复单元  $R_1$  的光学厚度基本上沿所述多层叠层  $M_1$  的厚度单调变化，而光学重复单元  $R_2$  沿多层叠层  $M_2$  的厚度基本上有恒定的光学厚度。光学重复单元  $R_2$  的光学厚度小于等于光学重复单元  $R_1$  在多层叠层  $M_1$  的厚度方向上的最小光学厚度，或者光学重复单元  $R_2$  的光学厚度大于等于光学重复单元  $R_1$  在多层叠层  $M_1$  的厚度方向上的最大光学厚度，或者光学重复单元  $R_2$  的光学厚度基本上沿上述多层叠层  $M_2$  的厚度单调变化，但与光学重复单元  $R_1$  的光学厚度的基本上单调变化的情况相反，而且光学重复单元  $R_2$  沿多层叠层  $M_2$  厚度的最小光学厚度基本上等于光学重复单元  $R_1$  沿多层叠层  $M_1$  厚度的最小光学厚度，或光学重复单元  $R_2$  沿多层叠层  $M_2$  厚度的最大光学厚度基本上等于光学重复单元  $R_1$  沿多层叠层  $M_1$  厚度的最大光学厚度。

30

### 附图简介

参照如下附图对本发明作更详细的说明，但本发明并不局限于这些附图。

图 1a 至 1e 表明多层叠层  $M_1$  和  $M_2$  中光学重复单元  $R_1$  和  $R_2$  的光学厚度变化，  
以在反射谱带的红色或蓝色边缘处获得陡峭的谱带边缘；

5 图 2 表明多层叠层  $M_1$ 、 $M_2$  和  $M_3$  中光学重复单元  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  的光学厚度变化，  
以在反射谱带的红色或蓝色边缘处获得陡峭的谱带边缘；

图 3 表明  $M_1$  和  $M_2$  具有连续变化的斜率时多层叠层  $M_1$ 、 $M_2$  和  $M_3$  中光学重复  
单元  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  的光学厚度变化；

图 4a 和 4b 是由两种交替聚合物层构成的多层薄膜的示意图；

10 图 5 是由两种交替聚合物层构成的光学重复单元的三维示意图；

图 6 是含有按 ABCB 方式排列的聚合物层 A、B 和 C 的光学重复单元的三维  
示意图；

图 7a 是表示 LTG1 和 LTG2 层厚度梯度的综合层厚度梯度分布图；

15 图 7b 是表明由层厚度梯度 LTG1 产生的反射谱带的短波长边缘和加入反向  
梯度 LTG2 的作用的计算机计算的光谱；

图 8a 是具有反向梯度和  $f$ -比值偏差的多层叠层设计的层厚度梯度分布  
图。

图 9a 是表示 LTG1 和 LTG4 层厚度梯度的综合层厚度梯度分布图；

20 图 9b 是表明图 3a 中层厚度梯度比 LTG1 情况有改善的计算机计算的  
光谱；

图 10a 是一张层厚度梯度分布图，其中整个 LTG1 和 LTG5 叠层的低折射率  
层线性的，而高折射率组分在 LTG5 部分有一个梯度反转；

图 10b 表明图 10a 的梯度比 LTG1 情况有改善的计算机计算的光谱；

25 图 11a 是通过在宽带反射叠层的层厚度分布图中引入梯度不连接性制成  
的简单带通滤波器的层厚度梯度分布图；

图 11b 是图 11a 的梯度的计算机计算的光谱；

图 12a 是用两个分级线型厚度分布和另一个未分级四分波叠层制成的层  
厚度分布图；

图 12b 是图 12a 的梯度的计算机计算的光谱；

30 图 13a 是表明弯曲层厚度分布图的层厚度梯度分布图；

图 13b 是图 13a 的梯度的计算机计算的光谱。

### 发明的详细描述

在整个描述过程中使用如下定义和约定：

光谱的所需部分：400 至 2500 纳米间连续的波长范围，也称为所需的反射带。

- 5 光学重复单元(ORU)：按特定次序排列的叠层，它的排列在多层薄膜厚度方向上重复；该叠层按上述公式(I)在一个波长处有第一级反射。

本征带宽，即光学重复单元(ORU)的带宽：厚度相同的光学重复单元的无限叠层所具有的带宽。这种本征带宽易于由 Born 和 Wolf 的“光学原理”第 5 版第 67 页所定义的特征矩阵的矩阵元计算得到。对于折射率差小于约 0.3 的  
10 两种材料的四分之一波长叠层，它近似于该界面上 Fresnel 反射系数的绝对值。

阻带：反射谱带一般定义为两侧与低反射波长区相邻的反射谱带。对于介电叠层，在许多用途中吸收低得足以被忽略，可根据透射定义阻带。在这样定义时，反射谱带即阻带一般定义为两侧与高透射区相邻的低透射区。

- 15 在一个优选的实施方式中，p-偏振光的单个反射谱带即阻带在任何两个相继的透射率大于 50%的波长间具有连续的光谱，且包括这两个相继的波长为端点，从一个端点到另一个端点间的平均透射率小于 20%。这种优选的反射谱带即阻带同样也适合于非偏振光和法向入射的光线。然而对于 s-偏振光，计算上述的透射率值时应除去叠层或叠层的表面层或涂层与空气的界面所反射的  
20 光线部分。

阻带的带宽：对于前段所述的优选实施方式，这带宽定义为阻带中两个分别最接近于 50%透射点的波长之间的距离(单位为纳米)，在该两个波长处透射率为 10%。在常用的术语中，该带宽用 10%透射点定义。各个蓝色和红色(即短和长波长)谱带边缘就分别定义为上述 10%透射点处的波长。优选阻带的透射率定义为 10%透射点之间的平均透射率。如果反射带没有足够高的反射率来满足优选实施方式中带宽和谱带边缘斜率的定义，带宽可简单地看作是半最大值全宽度(FWHM)，而上述的最大值是反射率峰值。

阻带边缘斜率：上节所述的阻带边缘斜率由 50%和 10%透射/波长点定义，且用%透射/纳米为单位表示。

- 30 通带：通带一般定义为与透射率较低的光谱区相邻的光谱透射带。对于多层色移薄膜，通带由两侧的阻带限定。通带宽度是透射率半最大值全宽

(FWHM)。

通带的边缘斜率：通带边缘斜率由最接近于最大透射率的给定带边上的两点计算得到，这两点的透射率为最大透射率的 50% 和 10%。在一个优选的实施方式中，通带在透射值两侧具有透射最小值为峰值透射点的透射率值 10% 或更小的低透射区。例如，在该优选的实施方式中，具有 50% 透射最大值的通带在两侧与有 5% 或更低的透射最小值的反射带相邻。通带两侧的透射最小值更好低于通带透射率峰值的 5%。

边缘滤波器：在相关波长范围内只有一个谱带边缘的反射滤波器。

多层薄膜：包含用于反射特定波长范围内光线的光学重复单元的薄膜。多层薄膜可含有光学重复单元之间的附加层。在整个多层薄膜中，该附加层可以重复，也可以不重复。

沿多层薄膜单调改变光学重复单元的层厚度：光学重复单元的厚度显示出沿多层薄膜厚度上一致的减小或增加趋势（如光学重复单元的厚度并不是在部分多层薄膜厚度上显示增加趋势而在另一部分多层薄膜厚度上显示减小趋势）。这些趋势与层与层的厚度误差无关，它可有一个  $1-\sigma$  最大为 5% 或更高的统计方差。另外，光学重复单元的局部变化会在层厚度分布图中形成波纹。从数学定义来看，这不是严格单调的，但这种波纹与第一和最后光学重复单元之间的厚度差相比应较小。

光学重复单元的最大光学厚度：对包含层厚度随机误差的实际层分布的统计曲线拟合的最大值。

光学重复单元的最小光学厚度：对包含层厚度随机误差的实际层分布的统计曲线拟合的最小值。

平面内的轴：反射薄膜平面内两根相互垂直的轴。为方便起见，它们称为 X 轴和 y 轴。

横轴：与反射薄膜平面垂直的轴。为方便起见，该轴称为 z 轴。

特定轴上的折射率称为  $n_i$ ，其中 i 表示特定的轴，例如  $n_x$  表示沿 x 轴的折射率。

负双折射：沿横轴的折射率小于或等于沿两个平面中的轴的折射率 ( $n_z < n_x$  和  $n_y$ )。

正双折射：沿横轴的折射率大于沿两个平面中的轴的折射率 ( $n_z > n_x$  和  $n_y$ )。

各向同性：沿 x、y 和 z 轴的折射率基本上相同（如  $n_x = n_y = n_z$ ）。



红外区：700 纳米至 2500 纳米。

可见区：400 纳米至 700 纳米。

f 比定义为：

$$f_k = \frac{n_k * d_k}{\sum_{m=1}^N n_m d_m}$$

- 5 式中  $f_k$  是聚合物层 k 的光学厚度，1 是光学重复单元中的层数， $n_k$  是聚合物层 k 的折射率， $d_k$  是聚合物 k 的厚度。聚合物层 k 沿光轴 j 的光学厚度比表示为  $f_{jk}$ ，且按上式进行定义，但用聚合物材料 k 沿 j 轴的折射率代替  $n_k$ 。

表层：最外层，其厚度一般为所有光学重复单元的物理总厚度的 10-20%。

## 10 详细描述

本发明的多层薄膜结构可按多种方式使用，以在谱带的红侧和/或蓝侧获得陡峭的谱带边缘。

### 使谱带边缘变陡峭-蓝色边缘

- 15 为了在反射带的蓝色边缘处按本发明使谱带边缘变陡峭，使具有光学重复单元  $R_1$  的多层叠层  $M_1$  与具有光学重复单元  $R_2$  的多层叠层  $M_2$  结合。两种多层叠层设计成在所需的光谱区(如在红外光谱区)具有第一级反射带。通过选择具有合适折射率的聚合物材料和调节光学重复单元中各个聚合物层的物理厚度，使光学重复单元的光学厚度出现在如上述公式(I)所预料的所需波长处，可以制
- 20 得在特定光谱区内有第一级反射带的薄膜或其它光学体。通过改变多层薄膜中光学重复单元的光学厚度，可以得到光谱中特定范围内的所需反射。多层叠层  $M_1$  中光学重复单元  $R_1$  的光学厚度较好单调变化，从而获得所需的反射带。然而，也可以使用含有不同光学重复单元的几种多层叠层，以覆盖所需的反射带。

- 25 光学重复单元  $R_1$  的光学厚度较好沿多层叠层  $M_1$  的厚度单调增加。多层叠层  $M_2$  可包括光学重复单元  $R_2$ 。光学重复单元  $R_2$  的光学厚度可以基本上保持不变，或可以沿多层叠层  $M_2$  的厚度单调减小。如果光学重复单元  $R_2$  的光学厚度基本上保持不变，它的光学厚度应近似等于光学重复单元  $R_1$  沿多层叠层  $M_1$  厚度的最小光学厚度。在该实施方式中，光学重复单元  $R_2$  的光学厚度较好基本上等于

光学重复单元  $R_1$  的最小光学厚度。

图 1a 描述了本实施方式，且表示按本发明方法制得的反射薄膜中光学重复单元  $R_1$  和  $R_2$  的光学厚度对光学重复单元数目所作的图。图 1a 中，多层叠层  $M_1$  包括光学厚度渐增的光学重复单元  $R_1$ ，多层叠层  $M_2$  包括光学厚度基本上不变的光学重复单元  $R_2$ 。按图 1a 设计的反射薄膜在反射带的蓝侧具有陡峭的谱带边缘。

图 1b 描述本发明的另一个实施方式。这种实施方式也会使反射带的蓝侧变陡峭。如图 1b 所示，本实施方式中的多层叠层  $M_2$  包括光学重复单元  $R_2$ ，它的光学厚度沿多层叠层  $M_2$  的厚度单调减小。本实施方式中光学重复单元  $R_2$  的最小光学厚度基本上等于光学重复单元  $R_1$  沿多层叠层  $M_1$  的最小光学厚度。

#### 使谱带边缘变陡峭-红色边缘

为了在反射带的红侧按本发明使谱带边缘变陡峭，使具有光学重复单元  $R_1$  的多层叠层  $M_1$  与光学重复单元  $R_2$  的多层叠层  $M_2$  结合。两种多层薄膜设计成在所需的光谱部分具有第一级反射，如在可见光谱的绿色部分中的反射带。

光学重复单元  $R_1$  的光学厚度较好沿多层叠层  $M_1$  的厚度单调增加。多层叠层  $M_2$  可包括光学重复单元  $R_2$ 。光学重复单元  $R_2$  的光学厚度可以基本上保持不变，或可以沿多层叠层  $M_2$  的厚度单调减小。如果光学重复单元  $R_2$  的光学厚度基本上保持不变，它的光学厚度应等于光学重复单元  $R_1$  沿多层叠层  $M_1$  厚度的最大光学厚度。在该实施方式中，光学重复单元  $R_2$  的光学厚度较好基本上等于光学重复单元  $R_1$  的最大光学厚度。

图 1c 描述了本实施方式，且表示本发明反射薄膜体中光学重复单元  $R_1$  和  $R_2$  的光学厚度对光学重复单元数目所作的图。图 1c 中，多层叠层  $M_1$  包括光学厚度渐增的光学重复单元  $R_1$ ，多层叠层  $M_2$  包括光学厚度基本上不变的光学重复单元  $R_2$ 。按图 1c 设计的反射薄膜体在反射带的红侧具有陡峭的谱带边缘。

图 1d 描述本发明的另一个实施方式。这种实施方式也会使反射带的红侧变陡峭。如图 1d 所示，多层叠层  $M_2$  包括光学重复单元  $R_2$ ，它的光学厚度现在沿多层叠层  $M_2$  的厚度单调减小。本实施方式中光学重复单元  $R_2$  的最大光学厚度基本上等于光学重复单元  $R_1$  沿多层叠层  $M_1$  的最大光学厚度。

### 使谱带边缘变陡峭-两个边缘

为了在反射带的两侧使谱带边缘变陡峭，可以按图 2 中所示的实施方式将多层叠层  $M_1$ 、 $M_2$  和  $M_3$  结合在一起。多层叠层  $M_1$  包括沿多层叠层  $M_1$  的厚度单调增加的光学重复单元  $R_1$ 。在  $R_1$  具有最小光学厚度的多层叠层一端，多层叠层  $M_1$  与多层叠层  $M_2$  结合。多层叠层  $M_2$  包括光学厚度不变的光学重复单元  $R_2$ 。 $R_2$  的光学厚度基本上等于(如图 2 所示)或小于光学重复单元  $R_1$  的最小光学厚度。如上所述，为了使反射带蓝侧的边缘变陡峭，光学重复单元  $R_2$  也可沿多层叠层  $M_2$  的厚度单调减小。

在光学重复单元  $R_1$  具有最大光学厚度的多层叠层一侧，结合多层薄膜  $M_3$ 。多层薄膜  $M_3$  包括光学厚度基本上不变的光学重复单元  $R_3$ 。如图 2 所示， $R_3$  的光学厚度等于光学重复单元  $R_1$  的最大光学厚度。如上所述，为了使谱带的红侧边缘变陡峭，光学重复单元  $R_3$  也可沿多层薄膜的厚度单调减小。

在上述的每个实施方式中，多层叠层  $M_1$  和  $M_2$  及任选的  $M_3$  均被描述为在反射薄膜中彼此在实体上相互邻接。然而，这不是一个必要条件。具体地说，这些多层叠层可以在反射薄膜体内被其它多层叠层和/或其它层(如提高多层叠层之间粘附性的层)相互隔开。例如，图 1a 中的多层叠层  $M_2$  可以同样很好地位于图 1e 所示的多层叠层  $M_1$  的另一端。类似地，图 2 中多层叠层  $M_2$  和  $M_3$  的位置也可以相互交换。然而，多层叠层  $M_1$  和  $M_2$  及任选的  $M_3$  的优选相互空间位置使其粘接在一起，相邻层如图 1a-1d 和 2 所示，具有近似相等的光学厚度，而没有中间材料层或空隙。

即使多层叠层  $M_1$ 、 $M_2$  和  $M_3$  不相邻或按图 1e 所示的次序，也可使谱带边缘变陡峭。三种多层叠层中的材料和折射率甚至可以不同。然而，最有效地使用光学层的方法是使具有相同或相似光学厚度的重复单元(具有重叠反射带的多层叠层)光学耦合，以增强这些层之间的相长干涉。这种限制也提供了多层叠层  $M_1$ 、 $M_2$  和  $M_3$  中重复单元  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  的有用厚度范围的准则。例如图 1d 中，当多层叠层  $M_2$  的重复单元向右逐渐变薄，且逐渐偏离  $M_1$  的最大重复单元的厚度时，端点处层间的产生相长干涉的光学耦合逐渐变弱。如果  $M_2$  的最小厚度重复单元的光学厚度  $d$  超出  $M_1$  中最大厚度重复单元的本征带宽，则该最小厚度单元不会对多层  $M_1$  的反射带红侧的谱带边缘陡峭有多大贡献。

本发明的反射薄膜或其它光学体例如可用下面将详述的多层共挤出法制造。或者，用于形成本发明反射薄膜或其它光学体的多层叠层可以分别制造(如

制成分开的独立薄膜), 然后层压在一起, 形成最终的反射薄膜。

### 光学叠层设计

5 扩展的反射带的层厚度分布可以是各种指数或线性增加的函数形式。这些光学叠层产生具有预定带宽的扩展的反射带和消光率。如果从开始到结束(第一层到最后一层)都保持相同的函数形式, 则谱带边缘的斜率不会象所需的那样陡峭。为了增加左边缘或右边缘的斜率, 可以改变主叠层分布端点附近的层厚度分布的函数形式, 从而使层厚度分布的斜率接近于零。

10 为了进一步使谱带边缘变陡峭, 可以加入斜率为零或相反符号斜率的其它层。可以按图3所示结合多层光学叠层  $M_1$ 、 $M_2$  和  $M_3$ , 使其中(统计平均的)层厚度分布图的一次导数没有不连续点。在图3中,  $M_2$  本身具有稍微使带变陡峭的分布图, 它的斜率在  $M_2$  的起点和终点都等于零。设计叠层  $M_1$  和  $M_2$ , 使它们连接到  $M_2$  处的斜率也为零。 $M_1$  和  $M_3$  的斜率连续变化到它们的终点, 在终点处它们的斜率与主叠层  $M_2$  的斜率相等而相反。图3中,  $M_1$  由重复单元 1 至 10 组成,  $M_2$  15 由重复单元 10 至 90 组成,  $M_3$  由重复单元 90 至 105 组成。 $M_2$  本身包括 3 个区:  $M_{21}$ 、 $M_{22}$  和  $M_{23}$ , 与图2中的曲线相似。 $M_{21}$  包括单元 10-20,  $M_{22}$  包括单元 20-80,  $M_{23}$  包括单元 80-90。 $M_{22}$  是线性厚度分布。

20 另外, 总分布曲线  $M_1 + M_2 + M_3$  可以是较大光学叠层的一部分, 且可以在较大叠层的内部或外部。因此, 按照本发明可以制造总结构含有多重反射带的薄膜或其它光学体, 这些反射带是由多组层厚度梯度产生的所有的组都有各自的使谱带边缘陡峭的层组。

25 一般来说, 通过改变光学重复单元的聚合物层的物理厚度, 可以得到本发明光学重复单元的光学厚度变化。重复单元的光学厚度根据所选被反射的波长进行选择。通过加入具有合适光学厚度范围的光学重复单元, 可以选择光学重复单元本征带宽之外的任何波长范围。根据本发明的一个具体实施方式, 按照相同的比率改变构成光学重复单元的所有聚合物层的物理厚度。例如, 按照相同的线性函数改变光学重复单元的所有聚合物层的物理厚度。

30 在本发明的另一个实施方式, 可以按不同的方式改变光学重复单元的聚合物层的物理厚度。当需要分别获得多层薄膜  $M_2$  和  $M_3$  的光学重复单元  $R_2$  或  $R_3$  的光学厚度变化时, 这是特别优选的。例如按照本发明, 通过使两种交替聚合物层之一的物理厚度基本上保持不变, 同时例如按线性函数改变另一层的物理厚

度，可以单调地改变由两种交替聚合物层构成的光学重复单元的光学厚度。或者，同时改变两层的物理厚度，但按照不同的函数(如不同的线性函数或不同的复杂幂函数)变化。

本发明的几个优选实施方式描述在表 I 和如下的实施例中。表 I 列出了四个不同的层厚度梯度。每个梯度包括高折射率( $n=1.75$ )材料和低折射率聚合物( $n=1.50$ )的重复四分之一波长层。给出了起始厚度和每个相继层的厚度增量。使用计算机模拟程序研究了几种梯度组合对主反射带的带边陡峭度的影响。

表 1

	LTG1	LTG2	LTG3	LTG4	LTG5
总层数	170	30	30	30	30
高折射率初始层厚度 (nm)	154.6	112.4	112.4	112.4	112.4
高折射率层厚度增量 (nm)	-0.4965	0.726	0.726	0	0.726
低折射率初始层厚度 (nm)	183.3	133.3	133.3	133.3	133.3
高折射率层厚度增量 (nm)	-0.5882	0.8608	0	0	-0.5882

10

#### 实施例 1—反转梯度

图 7a 所示是反转梯度的一个例子。该图显示 LTG1 和 LTG2 的结合层厚度梯度。这种情况下，使谱带边缘陡化的梯度，LTG2，由高折射率和低折射率材料交替的 30 层组成，两种材料的厚度都增加，以从第一层至最后层保持 0.5 的  $f$ -比值。

15

图 7b 显示由层厚度梯度 LTG1 造成的反射带的短波长谱带边缘 16，以及加上反转梯度 LTG2 的效果，如短波长谱带边缘 18 所示。加上 LTG2 导致边缘斜率的提高。不加上 LTG2 的谱带边缘斜率为  $1.1\%/nm$ 。当加上 LTG2 时，斜率提高到  $1.9\%/nm$ 。层厚度分布图示于图 7a。

20

#### 实施例 2—有 $f$ -比值偏差的反转梯度

图 8a 所示是有  $f$ -比值偏差反转梯度的叠层设计的一个例子。该图显示一种薄膜叠层设计，在加入的使谱带边缘陡化的 LTG3 叠层中，只有一种材料组分有反转梯度，而另一材料组分为零梯度。这种 LTG1 和 LTG3 的结合也显示谱带边缘锐度比 LTG1 提高，如下图 8b 所示，其中短波长谱带边缘 16 与图 7b 中

25

相同，且短波长谱带边缘 20 用 LTG1 和 LTG3 的结合表示。加上了 LTG3 的谱带边缘斜率为 7.3%/nm。

### 实施例 3—零梯度

5 此实施例显示两种材料的零梯度叠层 LTG4 的谱带边缘陡化作用。此实施例的叠层设计也产生了比仅有 LTG1 陡得多的谱带边缘。这种情况下的谱带边缘斜率为 3.6%/nm。

图 9a 显示叠层 LTG1 和 LTG4 结合的层厚度梯度。LTG4 中两种材料均为零厚度梯度，并在高折射率层与低折射率层之间，保持恒定的厚度比值。如图 9b  
10 所示，观察到与 LTG1 的情况相比，有明显的提高。与 LTG1(谱带 16)的 1.1%/nm 值相比，LTG1 和 LTG4(谱带 22)结合的谱带边缘斜率为 3.6%/nm。

### 实施例 4—仅由一种组分产生梯度符号变化

这种情况下，LTG1 和 LTG5 整个叠层中低折射率层的层梯度为线性，但是  
15 高折射率组分在 LTG5 部分有梯度反转，如图 10a 所示。产生的光谱示于图 10b，与 LTG1(谱带 16)的情况相比，有明显的提高，LTG1 和 LTG5(谱带 24)结合的谱带边缘斜率从 1.1%/nm 提高到 3.6%/nm。

### 带通滤光片

20 利用两个宽反射带，可制造窄的带通透射滤光片(有时称作陷波滤波器)，这两个宽反射带覆盖了大部分合适光谱，除了它们相邻谱带边缘之间很窄的谱带外。如果要使带通滤光片是窄谱带和高透射的，则要求几乎垂直的谱带边缘。现有技术的常规设计方法中，将叠层中每层的厚度设计为一个独特的值，这种方法对涉及数百层的聚合物叠层不实用。本文所示的边缘陡化方法在这种  
25 情况下尤其有用。

一个较好的实施方案涉及梯度连续变化的谱带陡化叠层。制得的带通滤光片比线性(恒定梯度)层厚度分布制得的滤光片，有更高的透射率。下面的计算机模拟的例子说明了这一改进。

30 图 11a 在宽带反射叠层的层厚分布中引入阶跃性不连续性(如图 11a 所示)，可构成一种简单的带通滤光片。制得的这样的陷波滤波器有图 11a 所示的两种简单线性厚度分布，其计算的光谱示于图 11b。没有使用上述的谱带陡

化方法，谱带边缘斜率在蓝色和红色边缘分别为  $1.2\%/nm$  和  $1.4\%/nm$ 。谱带宽度为  $54nm$ ，透射率峰值为  $62\%$ 。

可用如图 12a 所示有两个梯度线性厚度分布和另外的非梯度  $1/4$  波长的叠层制得陷波滤波器，制得陷波滤波器平坦(零梯度)部分对陡化相邻反射谱带的各谱带边缘有用。有集中在陷波波长两边的两个厚度值的附加层，可制得陡得多的透射谱带。这种说明性叠层的计算光谱示于图 12b。图 12b 的陷波滤波器光谱的谱带边缘的斜率将随叠层的谱带陡化特征所包含的层数增加(如图 12a 所示)。谱带边缘斜率在蓝色和红色边缘均约为  $9\%/nm$ 。谱带宽度为  $13.8nm$ ，透射率峰值为  $55.9\%$ 。

形成图 13a 的弯曲的层厚度分布图，以改进图 12a 和 12b 的叠层设计以及光谱的缺陷。图 12a 的层厚度分布图的边带波动与陷波滤波器的透射重叠并限制了它。注意图 12b 中的陷波滤波器的透射峰值仅约为  $50\%$ 。在谱带陡化叠层的厚度分布中引入一曲率，可减少这样叠层的光谱边缘的回响。结合这样两种叠层可制得有更陡的谱带边缘和更高的透射峰的陷波滤波器，如图 13b 所示。蓝色和红色边缘的谱带边缘斜率分别约为  $12\%/nm$  和  $14\%/nm$ 。带宽为  $11nm$ ，透射峰值为  $76\%$ 。注意，虽然带宽小于图 12b 所示，最大透射率却明显更高。叠层的谱带陡化部分的层数，在厚度间隔的每一侧均为 60，与图 12a 层分布的零梯度部分中所使用的层数相同。

弯曲的分布可遵循任何函数形式。这种形式的主要目的是破坏厚度的精确重复，这种重复存在于调谐至单一波长的  $1/4$  波长叠层中。本文使用的特定函数是线性分布(与反射谱带其余部分所使用的相同)与正弦函数的叠加函数以使分布图弯曲而具有适当的负或正的二阶导数。一个重要特征是层厚度分布图的二阶导数对反射叠层的红色谱带边缘为正，对反射叠层的蓝色边缘为负。注意，如果涉及陷波谱带的红色和蓝色谱带边缘，需要相反的符号。同样原理的另一个实施方案包括的层分布图有多个一阶导数为零的点。所有情况下，导数是指拟合实际层厚度分布图的最佳拟合曲线的导数，该拟合曲线在层厚度值方面，可有小于  $10\%\sigma$  标准偏差的统计误差。

如上面的实施例所说明的，加到层厚度分布中的谱带陡化分布，对谱带边缘的斜率，即对反射谱带的两个边以及对通带的边缘有显著的影响。要制得有高纯度饱和色的滤色器，需要陡化的谱带边缘和高消光率。对反射谱带，谱带边缘的斜率以至少约  $1\%/nm$  为宜，更好的大于约  $2\%/nm$ ，最好约大于  $4\%/nm$ 。对谱带宽度大于或约  $50nm$  的带通滤光器优选相同的斜率。对谱带宽度需要小

于或等于约 50nm 的带通滤光片，边缘斜率以约大于 2%/nm 为宜，更好的约大于 5%/nm，最好约大于 10%/nm。

#### 光学重复单元的设计

- 5 本发明的光学重复单元的聚合物层可以是各向同性或各向异性的。各向同性的聚合物层，其聚合物层的折射率与层中方向无关，而各向异性的聚合物层，折射率至少沿两个方向是不同的。为描述各向异性聚合物层，使用定义部分中所述的  $x$ 、 $y$  和  $z$  正交组来描述折射率。因此，各向异性聚合物层的折射率  $n_x$ 、 $n_y$  和  $n_z$  中至少有两个彼此不同。
- 10 本发明的一个实施方案中，光学重复单元  $R_1$ 、 $R_2$  和/或  $R_3$  由两种交替的各向同性聚合物层组成，这些聚合物层具有彼此不同的折射率，折射率以至少相差约 0.05 为宜，至少约 0.1 更好。然而，更好的是两种交替聚合物层中至少一种是双折射层，其平面内折射率  $n_x$  和  $n_y$  中至少一个与另一层相应的平面内折射率相差至少 0.05。根据本发明相关的特别优选的实施方案，沿两层的横轴的
- 15 折射率 ( $n_z$ ) 基本匹配，即两层中沿  $z$ -轴的折射率的差异以小于 0.05 为宜。这种类型的光学重复单元尤其适合于反射光谱可见光区域中的光，但是也可以用于反射光谱的红外光区域的光。具有这种特征的光学重复单元和叠层薄膜在 WO 96/19347 和 WO 95/17303 中有详细的描述。在本发明另一个较好的实施方案中，具有最高平面内折射率的聚合物层的横向折射率小于另一聚合物的平面内
- 20 折射率。

图 4a 和 4b 说明了这些实施方案，表明一种包括光学重复单元的多层薄膜 10，光学重复单元由两种交替的聚合物层 12 和 14 组成。这两种材料中，至少一种具有应力诱导的双折射性能，这样，该材料的折射率 ( $n$ ) 受到拉伸过程的影响。

- 25 图 4a 显示两种在拉伸前具有相同折射率的材料的多层薄膜。光线 13 经历相当小的折射率变化，并通过该薄膜。图 4b 中，拉伸该薄膜，因此提高了材料 12 在一个或多个拉伸方向的折射率。在层间各边界的折射率的差异会使部分光线 15 被反射。通过在单轴取向至双轴取向范围内拉伸多层叠层，可形成对不同取向的平面偏振入射光有一定反射范围的薄膜。由此制得的多层
- 30 薄膜可用作反射偏振器或镜子。如果双轴向拉伸，可以沿正交的平面内轴非对称拉伸片，或沿正交的平面内轴对称拉伸，以获得要求的偏振和反射性能。



在美国专利申请 08/402,041 中完整地描述了包括两种交替聚合物层的多层叠层的光性能和设计考虑,该申请是待审定而且共同转让给本申请人。简短地说,此申请描述了多层薄膜(镜子和偏振器)的结构,这些多层薄膜在聚合物层界面上的布儒斯特角(反射趋向于零的角度)很大,或不存在。这一特征可得到对 p-偏振光的反射率随入射角缓慢下降,与入射角无关,或随入射角偏离法线而增加的镜子和偏振器构型。因此,可制得对在较宽的谱带宽度和角度范围的 s-和 p-偏振光都具有高反射率的多层薄膜。

图 5 所示为由两种聚合物层组成的光学重复单元,图 5 表明了每层的三维折射率。对层 102,折射率分别是  $n_{1x}$ 、 $n_{1y}$  和  $n_{1z}$ ,对层 104,折射率分别是  $n_{2x}$ 、 $n_{2y}$  和  $n_{2z}$ 。每一薄膜层与另一层,和与薄膜叠层中的其它层的折射率的关系决定了多层叠层在任一方位的任一入射角的反射性能。

美国专利申请 08/402,041 中所述的原理和设计考虑可应用于创造对各种情况和应用具有要求的光效果的多层薄膜。可以控制和调整多层叠层中的各层的折射率,以制造具有要求的光性能的装置。采用在此所述的原理,可以制造许多具有各种性能特征的有用装置如镜子和偏振器。

根据本发明的另一个实施方案,本发明的多层薄膜的光学重复单元包括聚合物层 A、B 和 C,它们具有不同的折射率。这种类型的光学重复单元特别适用于设计红外反射多层薄膜。具体是,通过选择聚合物层 A、B 和 C,使聚合物层 B 的折射率介于聚合物层 A 和 C 之间,红外反射薄膜可设计成抑制至少两个相继的较高级次的反射,因此可将红外反射薄膜设计成对可见光基本为透明。这种类型的薄膜详细描述于如美国专利 5,103,337 中。

根据本发明的这一实施方案,多层交替的基本透明的聚合物层 A、B 和 C 具有不同的折射率  $n^i$ ,按照 ABC 序列排列。另外,聚合物层 B 的折射率介于聚合物层 A 和 C 之间。在优选的实施方案中,光学重复单元包括聚合物层 A、B 和 C,并按照 ABCB 模式排列,抑制了多重相继的较高级次反射,第一种材料 A 的光厚度比值  $f^a$  为  $1/3$ ,第二种材料 B 的光厚度比值  $f^b$  为  $1/6$ ,第三种材料 C 的光厚度比值  $f^c$  为  $1/3$ ,聚合物层 B 的折射率等于聚合物层 A 和 C 的折射率的乘积的平方根。可以使用这种特定类型的光学重复单元,设计抑制了第二、第三和第四级波长的反射的多层薄膜。

根据本发明的另一个实施方案,对聚合物层 A、B 和 C 中至少一层,使用各向同性层,可设计由包括聚合物层 A、B 和 C,并按 ABCB 顺序排列的光学重

复单元组成的多层薄膜。因此，按照本发明的一个实施方案，能反射光谱红外区域的光，同时透射光谱的可见光区域的光的多层薄膜可以包括一种光学重复单元，它包括以 ABCB 顺序排列的聚合物层 A、B 和 C，聚合物层 A 沿平面内轴 x 和 y 的折射率分别为  $n_x^a$  和  $n_y^a$ ，聚合物层 B 沿平面内轴 x 和 y 的折射率分别为  $n_x^b$  和  $n_y^b$ ，聚合物层 C 沿平面内轴 x 和 y 的折射率分别为  $n_x^c$  和  $n_y^c$ ，聚合物层 A、B 和 C 沿垂直于平面内轴的横轴 Z 的折射率分别为  $n_z^a$ 、 $n_z^b$  和  $n_z^c$ ，其中  $n_x^b$  介于  $n_x^a$  和  $n_x^c$  之间， $n_x^a$  大于  $n_x^c$  和/或  $n_y^b$  介于  $n_y^a$  和  $n_y^c$  之间， $n_y^a$  大于  $n_y^c$ ， $n_z^a - n_z^b$  和  $n_z^b - n_z^c$  的至少一个差值宜小于 0，或所述的两个差值基本等于 0。

通过设计光学重复单元，使  $n_z^a - n_z^b$  和  $n_z^b - n_z^c$  的至少一个差值小于 0，较好的小于 -0.05，或使这两个差基本为 0，同时按上面指出的设定层间沿平面内轴的折射率关系，可以抑制至少第二和第三较高级次的反射，而红外反射不随红外光入射角明显下降。

光学重复单元的聚合物层 A、B 和 C 宜形成 ABCB 的光学重复单元。这样的重复单元的示意图示于图 6。根据这一实施方案，层 A 和 B 沿 z 轴的折射率差 ( $n_z^a - n_z^b$ ) 和/或层 B 和 C 沿 z 轴的折射率差 ( $n_z^b - n_z^c$ ) 宜为负值，即小于 0，更好的小于或等于 -0.05，最好小于 0 或等于 -0.1。尤其优选设计这样的重复单元，使其中一个差小于或等于 -0.05，而其它一个差值等于 0 或小于 0。最好两个差都小于 0。这样的设计中，一个差小于 0，另一个为 0 或小于 0，使反射随入射角增加。

还可以根据本实施方案设计一种光学重复单元，其中两个差都基本为 0，即差的绝对值宜小于 0.03。当两个差都基本为 0 时，红外反射随入射角仅有很小或下降没有下降。

根据本实施方案的另一形式，层 A 和 B 横穿 z 轴的折射率的差，其符号与层 B 和 C 横穿 z 轴的折射率差相反。后一情况下，小于 0 的差宜具有最大的绝对值，或两个差的绝对值基本相等。

通过调节沿特定平面内轴的光学厚度比值，沿该轴聚合物层 B 的折射率介于聚合物层 A 和 C 之间，这样，对其偏振平面平行于该特定的平面轴的红外光，可以抑制至少两个较高级次的反射。然而，较好的是聚合物层 B 沿两个平面内轴的折射率都介于聚合物层 A 和 C 之间。并且通过调节沿两个平面内轴的光学厚度比值，制得的红外反射镜，可抑制至少两个相继的较高级次的反射。这样的红外反射镜在可见光区域基本为透明，并且是无色的。

用于设计本发明的红外反射多层薄膜的特别好的光学重复单元包括按 ABCB 模式顺序排列的聚合物层 A、B 和 C，聚合物层 A、B 和 C 的折射率应使  $n_x^b = (n_x^a n_x^c)^{1/2}$  和/或  $n_y^b = (n_y^a n_y^c)^{1/2}$ ，同时保持下列的光学厚度比值： $f_x^a = 1/3$ ， $f_x^b = 1/6$  和  $f_x^c = 1/3$  和/或  $f_y^a = 1/3$ ， $f_y^b = 1/6$  和  $f_y^c = 1/3$ 。这样的实施方案能够抑制第二、第三和第四级反射。根据这一实施方案设计的红外反射多层薄膜可用于反射高达 2000nm 的红外光，而没有在光谱的可见光部分引入反射。

包括聚合物层 A、B 和 C 的光学重复单元，聚合物层 A、B 和 C 的沿平面内轴的折射率相差至少 0.05。因此， $n_x^a$ 、 $n_x^b$  和  $n_x^c$  宜彼此相差至少 0.05 和/或  $n_y^a$ 、 $n_y^b$  和  $n_y^c$  宜彼此相差至少 0.05。

上述各实施方案描述了用于本发明的多层薄膜的光学重复单元的不同的设计，这些实施方案不构成对本发明的限制。具体说也可以使用其它的光学重复单元设计。而且，可结合使用包括不同设计的光学重复单元的多层薄膜，以形成本发明的反射薄膜体。例如，包括仅由两种聚合物层组成的光学重复单元的多层薄膜，可与按照 ABC 顺序，尤其是按 ABCB 模式排列的包含聚合物层 A、B 和 C 的光学重复单元的多层薄膜结合。

本领域的技术人员容易理解，可使用多种材料，在选定条件下处理以达到要求的折射率关系，形成本发明的(红外)镜子或偏振器。可以各种方式获得要求的折射率关系，包括在膜形成期间或之后拉伸(如在有机聚合物的情况)，挤出(如在液晶材料的情况)，或涂布。另外，两种材料以具有类似的流变性能(如熔体粘度)为宜，使它们可以共挤出。

通过对每一层选择晶体、半晶体或液晶材料、或无定形聚合物，一般可达到合适的结合。应理解，在聚合物领域，一般认为聚合物通常不会完全结晶，所以在本发明中，结晶或半结晶聚合物指不是无定形的聚合物，包括任何通常称作结晶、部分结晶、半结晶等的那些物质。

可用于本发明的合适材料的具体例子包括聚萘二甲酸乙二(醇)酯(PEN)及其异构体(如 2,6-、1,4-、1,5-、2,7-或 2,3-PEN)、聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯(如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸-1,4-环己亚甲酯)、聚酰亚胺(如聚丙烯酰亚胺)、聚醚酰亚胺、无规聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸酯(如聚甲基丙烯酸异丁酯、聚甲基丙烯酸丙酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸甲酯)、聚丙烯酸酯、(如聚丙烯酸丁酯、聚丙烯酸甲酯)、间规聚苯乙烯(sPA)、间规聚- $\alpha$ -甲基苯乙烯、间规聚二氯苯乙烯、这

些聚苯乙烯的共聚物或任意的掺混物、纤维素衍生物(如乙基纤维素、醋酸纤维素、丙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、硝酸纤维素)、聚亚烷基聚合物(如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚异丁烯、聚(4-甲基)戊烯)、氟化聚合物(如全氟烷基树脂、聚四氟乙烯、氟化乙烯-丙烯共聚物、聚偏二氟乙烯、聚氯三氟乙烯)、氯化聚合物(如聚偏二氯乙烯和聚氯乙烯)、聚砜、聚醚砜、聚丙烯腈、聚酰胺、硅氧烷树脂、聚乙酸乙烯酯、聚醚-酰胺、离聚物树脂、弹性体(如聚丁二烯、聚异戊二烯、氯丁橡胶)和聚氨酯。合适的材料还有共聚物,如 PEN 的共聚物(如 2,6-、1,4-、1,5-、2,7-和/或 2,3-萘二甲酸,或其酯与(a)萘二羧酸,或其酯; (b)间苯二甲酸,或其酯; (c)邻苯二甲酸,或其酯; (d)链烷二醇; (e)环烷二醇(如环己烷二甲醇); (f)链烷二羧酸; 和/或 (g)环烷二羧酸(如环己烷二羧酸)的共聚物),聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯的共聚物(如对苯二甲酸或其酯与(a)对苯二甲酸,或其酯; (b)间苯二甲酸,或其酯; (c)邻苯二甲酸,或其酯; (d)链烷二醇; (e)环烷二醇(如环己烷二甲醇); (f)链烷二羧酸; 和/或 (g)环烷二羧酸(如环己烷基二羧酸)的共聚物),以及苯乙烯共聚物(如苯乙烯-丁二烯和苯乙烯-丙烯腈共聚物),4,4'-双苯甲酸和乙二醇。另外,每层可各自包括两种或多种上述聚合物或共聚物的掺混物(如 SPS 和无规聚苯乙烯的掺混物)。

用于本发明的优选的双折射聚合物层包括含晶体或半晶体的聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN),包括其异构体(如 2,6-; 1,4-; 1,5-; 2,7-和 2,3-PEN)的层。用于本发明的优选的各向同性聚合物层是含聚甲基丙烯酸甲酯的层,尤其是聚甲基丙烯酸甲酯本身。

本领域的技术人员还应理解,聚合物层各自可以是由两种或多种聚合物材料的掺混物组成,以获得特定层要求的性能。

按照本发明制得的薄膜和其它光学装置,还可包括一种或多种抗反射层,例如,常规的真空涂布的介电金属氧化物或金属/金属氧化物光学薄膜、二氧化硅溶胶凝胶涂层、涂布或共挤出的抗反射层如由低折射率的含氟聚合物制得,这种聚合物的例子为 THV,它是可挤出的含氟聚合物(可从 3M 公司(St. Paul, MN)购得)。这样的层或涂层可以是偏振敏感或不是,可用于提高透射,减少反射闪光,可通过合适的表面处理如涂布或溅射蚀刻,在本发明薄膜和光学装置上提供这些层。

可见光和近红外的染料和颜料可用于本发明的薄膜和其它光学体,它们包括如光学增亮剂,如能吸收 UV 和在色谱的可见区产生荧光的染料。其它可加

入以改变光学薄膜外观的层包括如不透明(黑)层、漫射层、全息成象或全息散射体、以及金属层。这些层可各自直接施用到光学薄膜的一面或两面,或作为辅助薄膜或箔结构的组分,层叠到光学薄膜上。或者,如不透明剂或漫射剂、或有色颜料等一些组分可包含在粘合剂层中,粘合剂层用于将光学薄膜层叠到另一表面。

各聚合物宜具有适合共挤出的流变性。即形成反射薄膜体的一种较好的方法是采用共挤出法,聚合物的熔体粘度宜合理匹配,以防止层的不稳定性和不均匀性。使用的聚合物较好的还具有充分的界面粘合力,使薄膜不会分层。

本发明的多层反射薄膜体能以经济有效的方式制造,在共挤出后,它们可成型为各种有用的构型。

本发明的多层反射薄膜体最有利的制造方法,是使用如美国专利3,773,882和3,884,606中所述的那些多层共挤出装置。这类装置提供了制备多层,同时挤出的热塑性材料的方法,各层具有基本一致的层厚度。

宜采用如美国专利3,759,647中所述的各种使层数倍增的方法。共挤出装置的进料头接受来自如热塑化挤出机的各热塑性聚合物。树脂状物流通过进料头内的机械操作区。这个区用于将原来的流体重排为具有最终有要求的层数的多层化流体。或者,这一多层化的流体随后通过一系列使层数倍增的装置,以进一步增加最终体内的层数。

然后,多层的流体通入挤出模头,模头的构造和排列应保证其中为流线流动。在美国专利3,557,265中描述了这样的挤出装置。制得的产物挤出形成多层体,其中各层基本平行于相邻层的主表面。

可以改变挤出模头的构型,以减小各层的厚度和尺寸。从机械取向部分传送出来的层的厚度减小的精确度、模头构型、和挤出后对该挤出体的机械工作量,都是影响最终产物中各层厚度的因素。

因为薄膜厚度、挠性和经济性,应选择反射薄膜体中的层数,以使用最少的层数达到要求的光学性能。在反射偏振器和反射镜的情况,层数宜小于约10,000,小于约5,000更好,最好小于约2,000。

通过选择制备反射薄膜体的合适操作条件,可得到所需符合本发明要求的聚合物层折射率间的关系。在可通过拉伸取向的有机聚合物的情况,多层薄膜的制造,一般是通过共挤出各聚合物形成多层薄膜(如上面指出的),然后在选定的温度下拉伸,来取向反射薄膜体,随后还可以在选定温度下热固化。或者,

同时进行挤出和取向步骤。通过挤出，在包含能显示双折射的聚合物的那些聚合物层中得到了要求的双折射程度(负或正)。用显示负的光学应力系数的聚合物，可得到负的双折射，这种聚合物的平面内折射率随取向而下降，而正的双折射可用具有正的光学应力系数的聚合物得到。在膜取向领域，这种术语与标准的正负双折射的光学定义有些冲突。在光学领域，单轴正双折射薄膜或层，是其 z 折射率大于平面内折射率的层。双轴向拉伸的聚合物薄膜如 PET 具有较高的平面内折射率如 1.65，和较低的非平面或 z 轴折射率(1.50)。在制造膜的领域，如 PET 的材料称为是正双折射的，因为折射率在拉伸方向提高，但是在光学领域，同样的材料，双轴向拉伸薄膜后，称为具有单轴负双折射，因为 z 折射率小于平面内折射率，平面内折射率基本相等。本文中使用的术语“正的双折射”是用聚合物薄膜领域的定义，它指折射率在拉伸方向提高。同样，对一种材料，术语“负的双折射”指薄膜的折射率在拉伸方向下降。术语“单轴向正的”或“单轴向负的”，当指双折射层时，取光学领域中的含义。

对偏振器情况，基本上在一个方向上拉伸反射薄膜体(单轴取向)，而在镜子的情况，主要在两个方向拉伸薄膜(双轴取向)。后一情况下，这样拉伸可以是不对称的，以引入特别要求的特征，但是，以对称为宜。

可以使反射薄膜体在拉伸横向的尺寸从在拉伸横向的自然缩小(等于拉伸比值的平方根)松弛，或可约束反射薄膜(即在拉伸横向尺寸基本没有变化)。反射薄膜体可以在纵向拉伸，如用长度取向机，和/或在宽度用拉幅机拉伸。

选择拉伸前温度、拉伸温度、拉伸速度、拉伸比、热固化温度、热固化时间、热固化弛豫和横向拉伸弛豫，以制得具有要求的折射率关系的多层装置。这些变量是相互依赖的，因此，例如，如果在相对较低拉伸温度下，可采用相对较低的拉伸速度。本领域的技术人员可以理解，如何选择这些变量的适当组合，以制得要求的多层装置。然而，一般选择拉伸方向的拉伸比在约 1:2 至 1:10 的范围(约 1:3 至 1:7 更好)，正交于拉伸方向的拉伸比在约 1:0.2 至 1:10 的范围(约 1:0.2 至 1:7 更好)。

在热空气中拉伸材料的各片，可达到挤出薄膜的取向。为能经济地生产，可以在标准的长度取向机、拉伸幅机，或两者中连续进行拉伸。可达到标准化聚合物薄膜生产的规模经济和流水线速度，从而使制造成本明显低于市售吸收偏振器的成本。

两个或多个多层薄膜也可以叠加在一起，制得本发明的反射薄膜体。无规

共聚物，如以 VITEL 300 和 3300 商品名从 Goodyear Tire and Rubber Co. of Akron, Ohio 购得的那些，可用作叠加材料。叠加材料的选择范围很宽，对多层薄膜的粘合性，光学透明和排除空气是主要的指导原则。

可以在一层或多层中加入常规量的一种或多种无机或有机添加剂如抗氧化剂、挤出助剂、热稳定剂、紫外线吸收剂、成核剂、表面突出物形成剂(surface projection forming agent)，只要加入这些材料不会明显干扰本发明的性能。

本发明的上述说明仅用于说明，不构成对本发明的限制。因此，本发明的范围完全由下面的权利要求书限定。

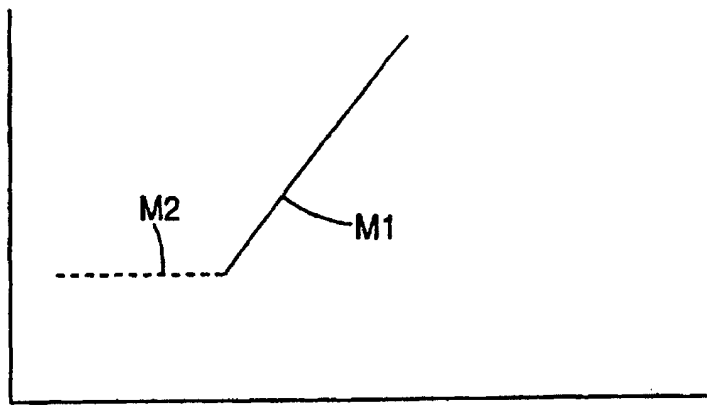


图 1a

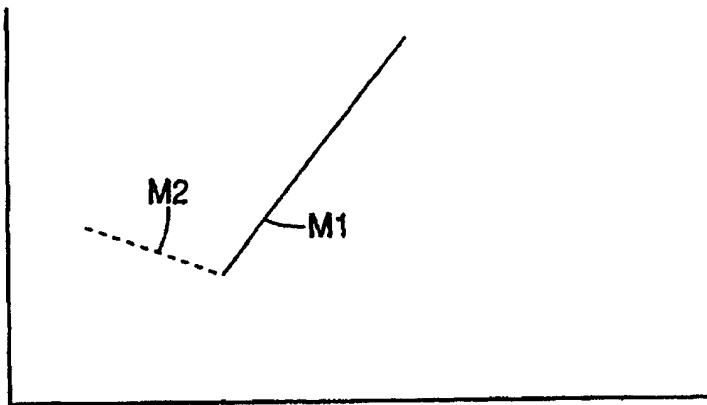


图 1b

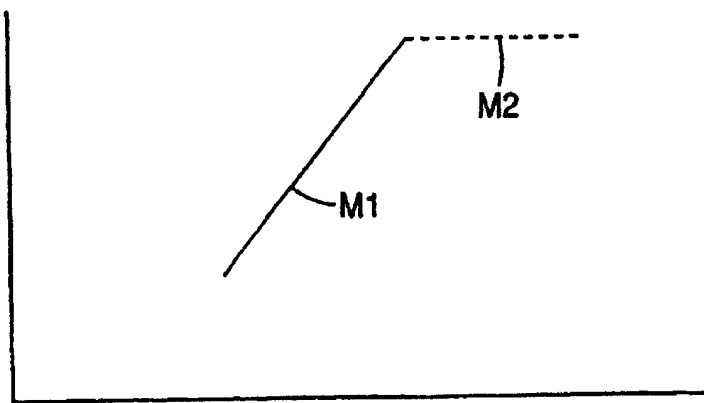


图 1c



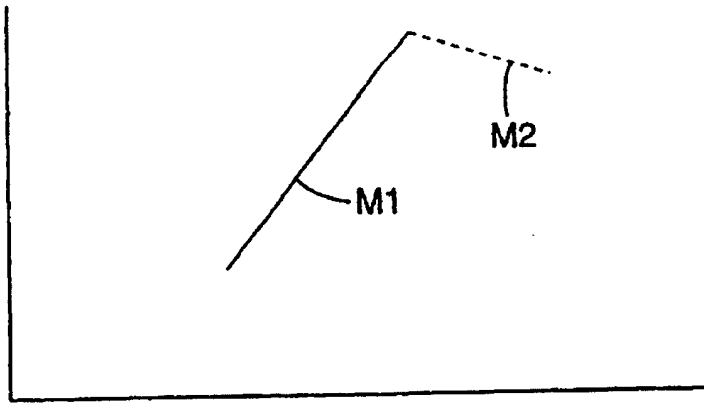


图 1d

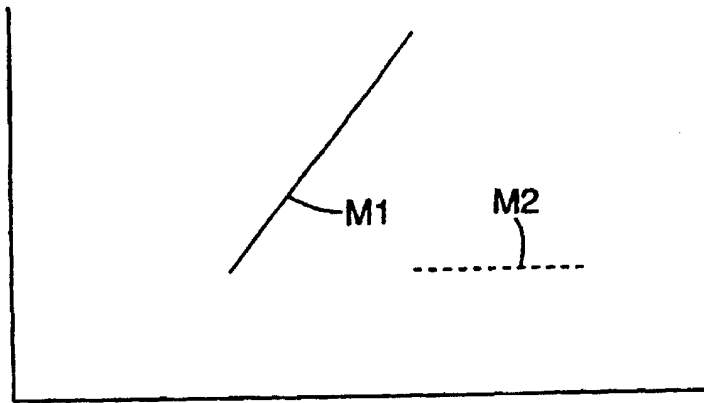


图 1e

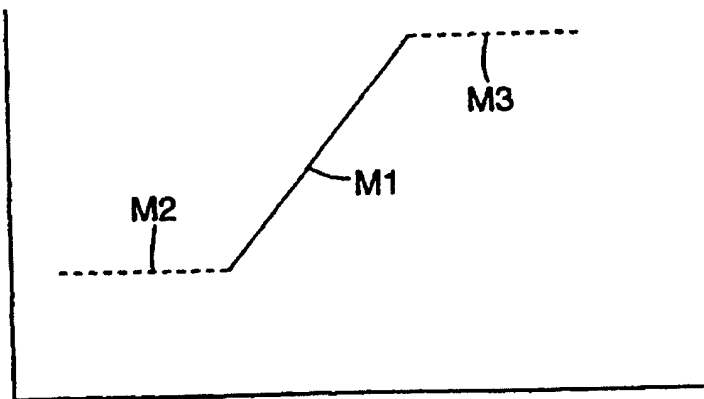


图 2

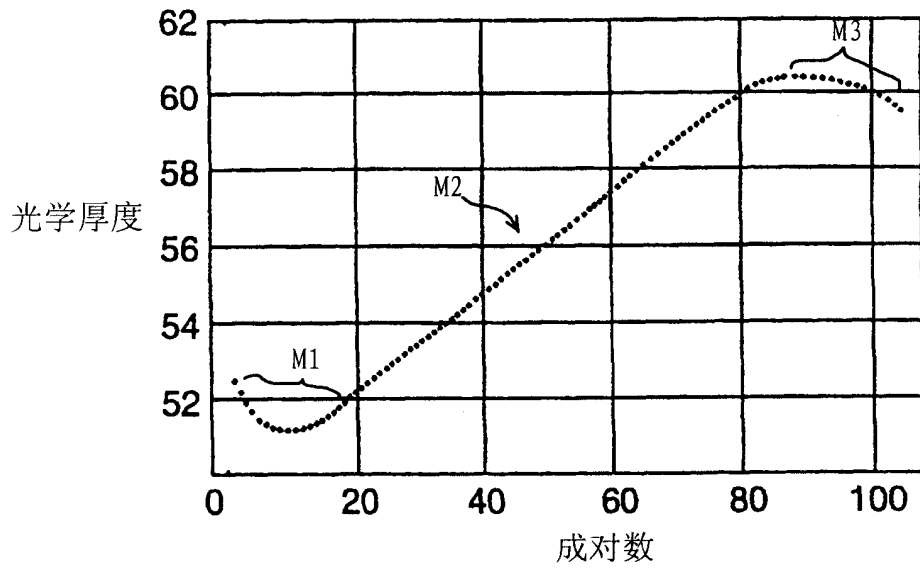


图 3

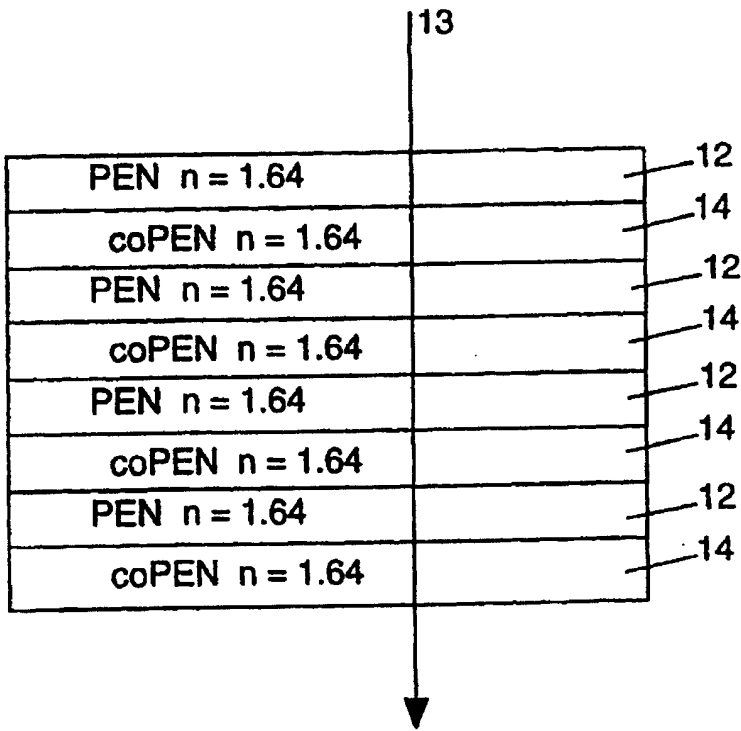


图 4a

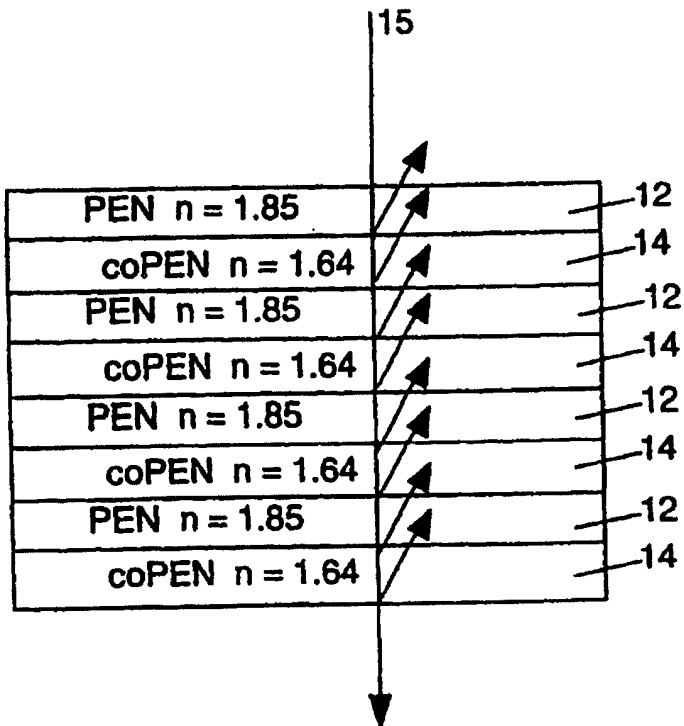


图 4b

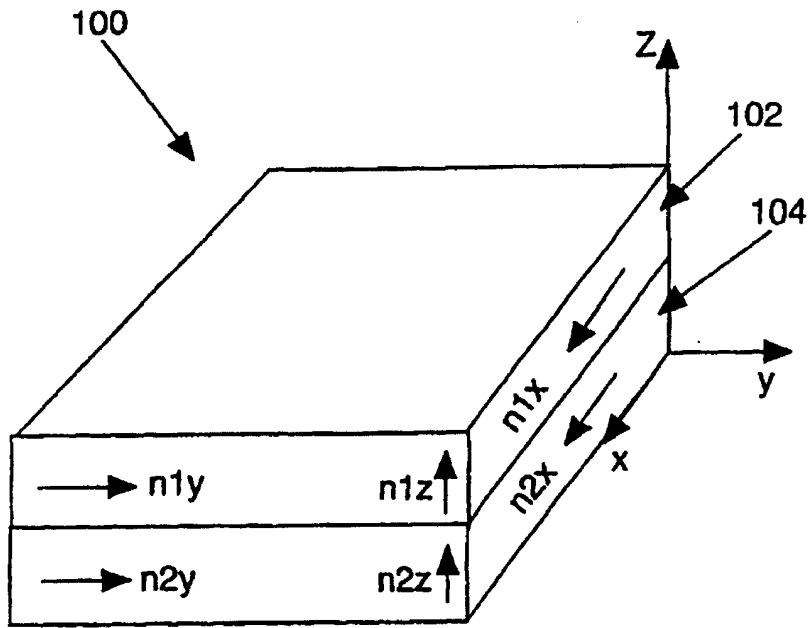


图 5

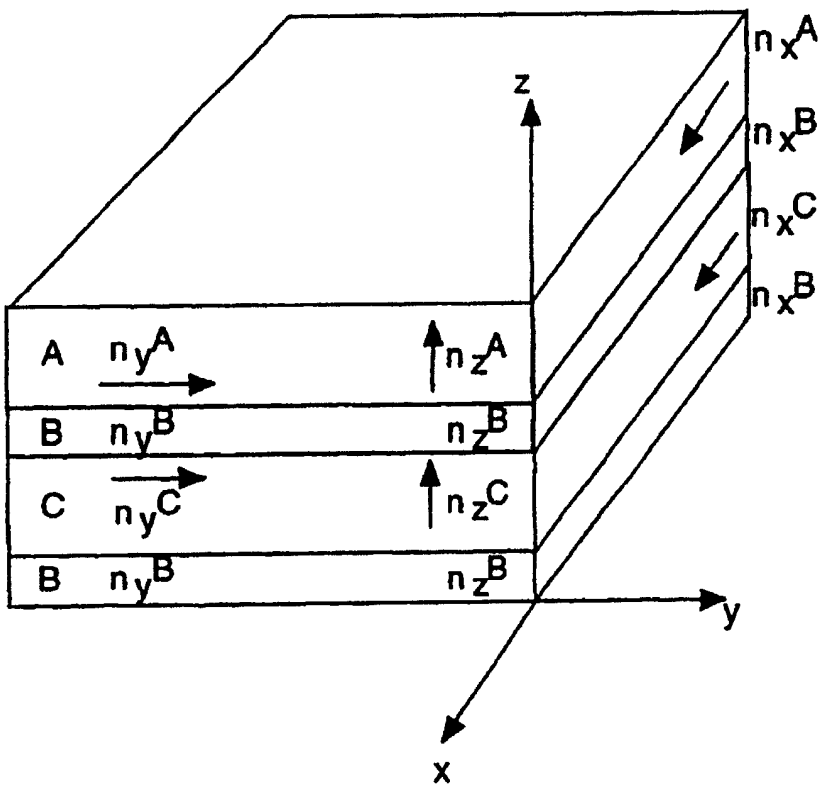


图 6

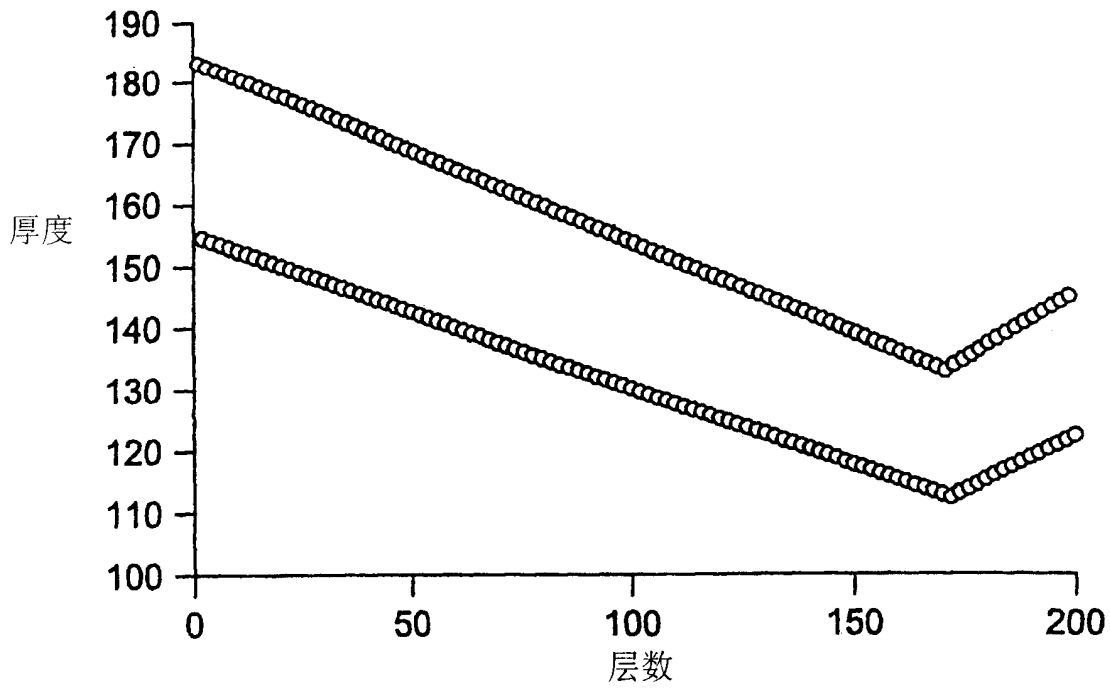


图 7a

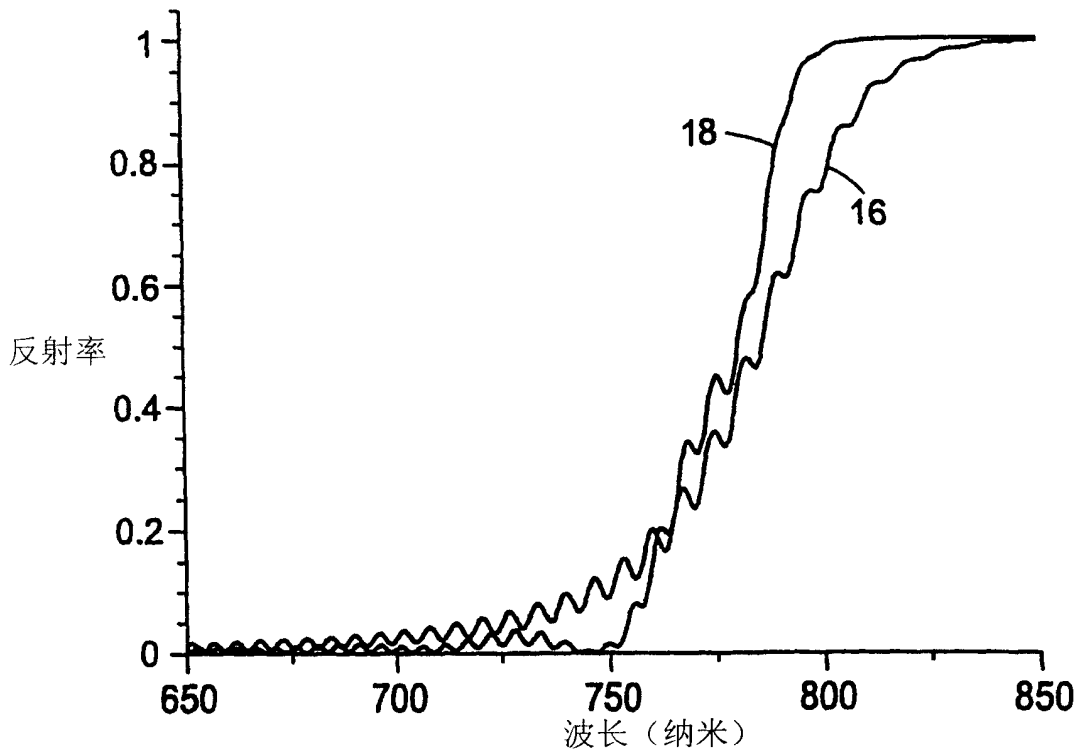


图 7b

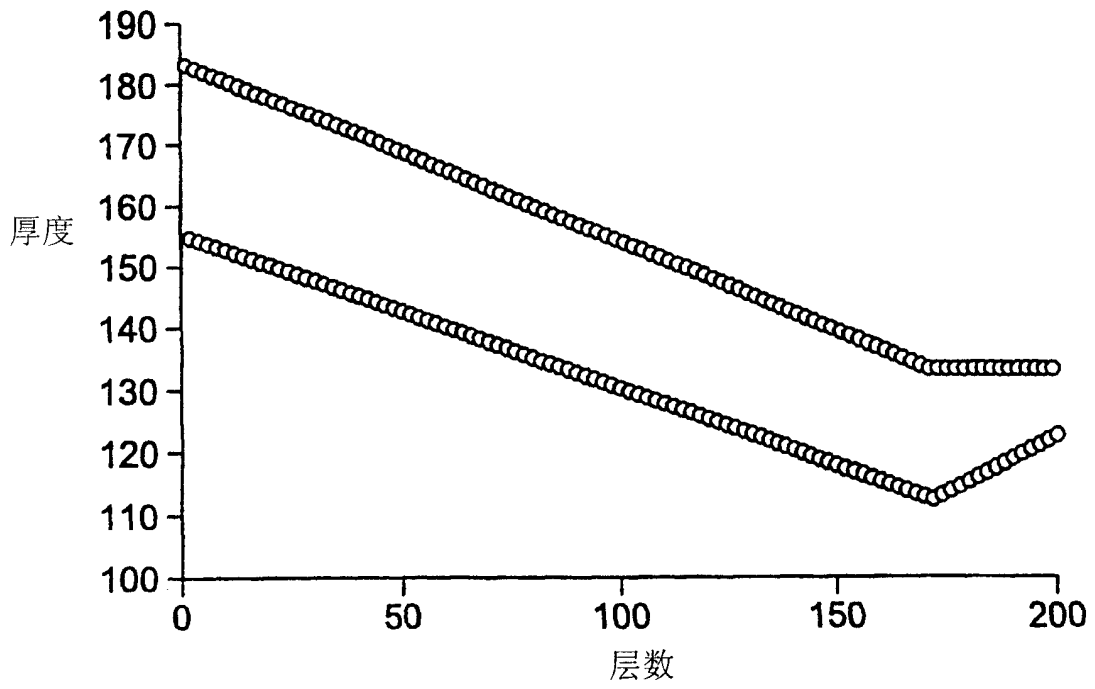


图 8a

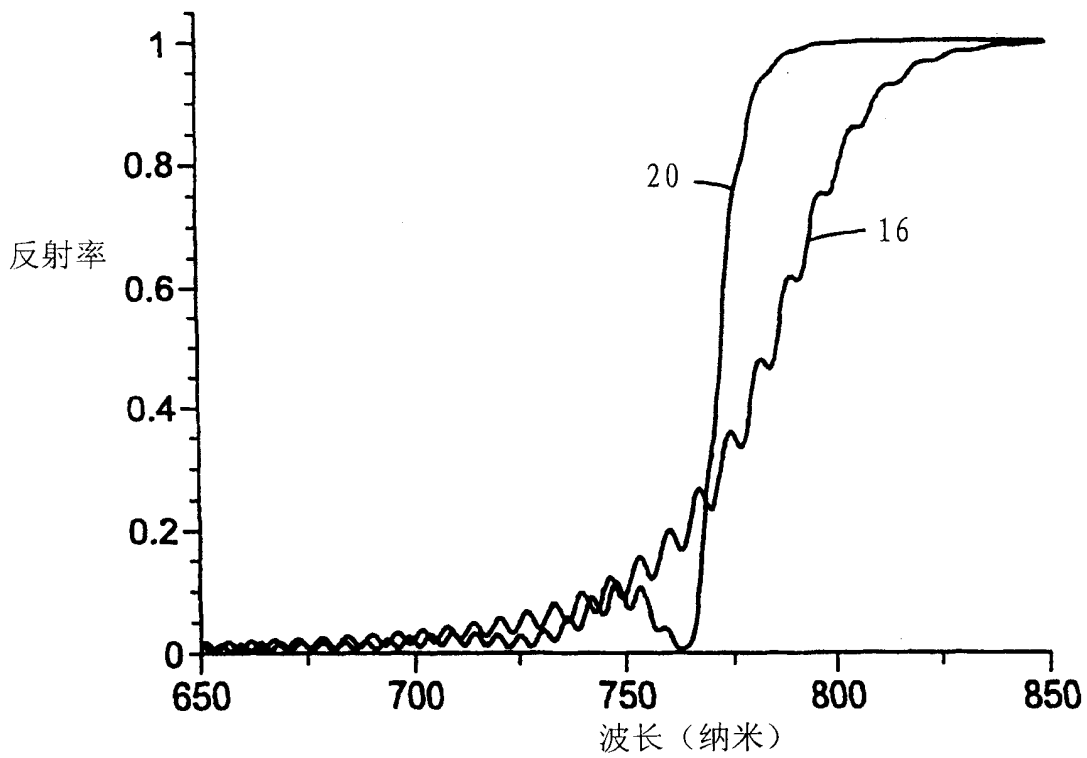


图 8b

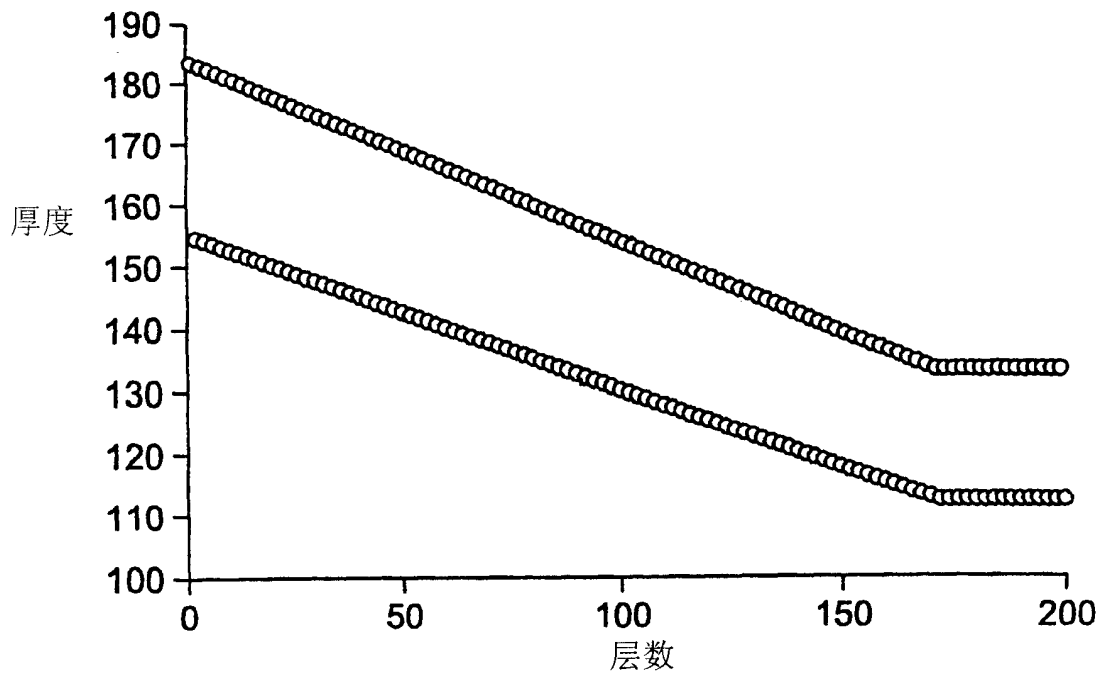


图 9a

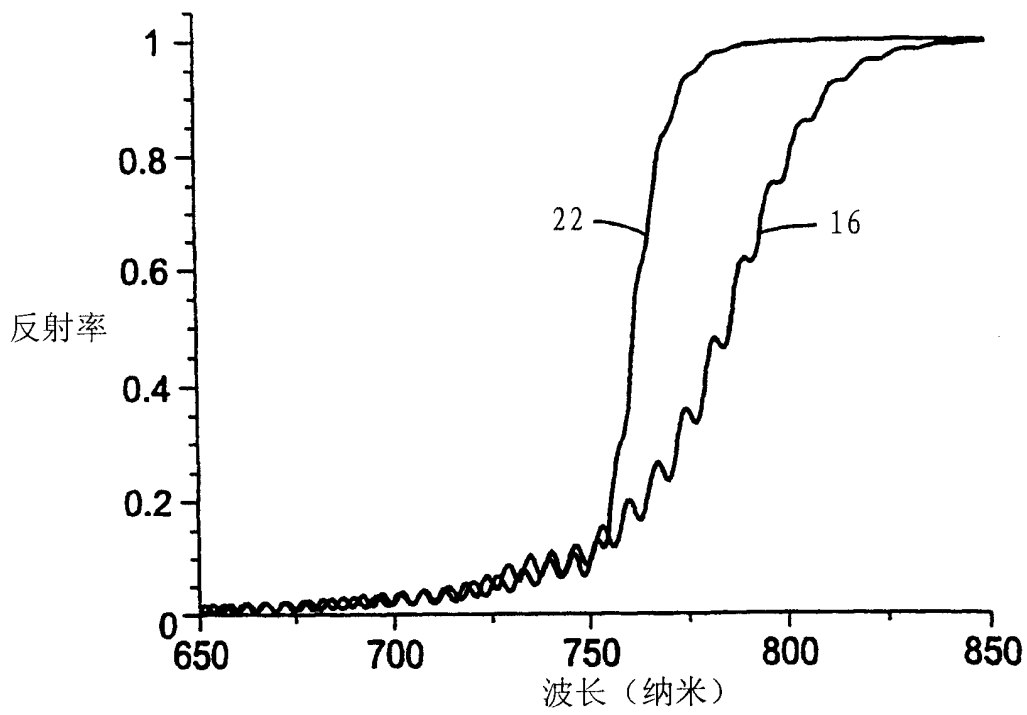


图 9b

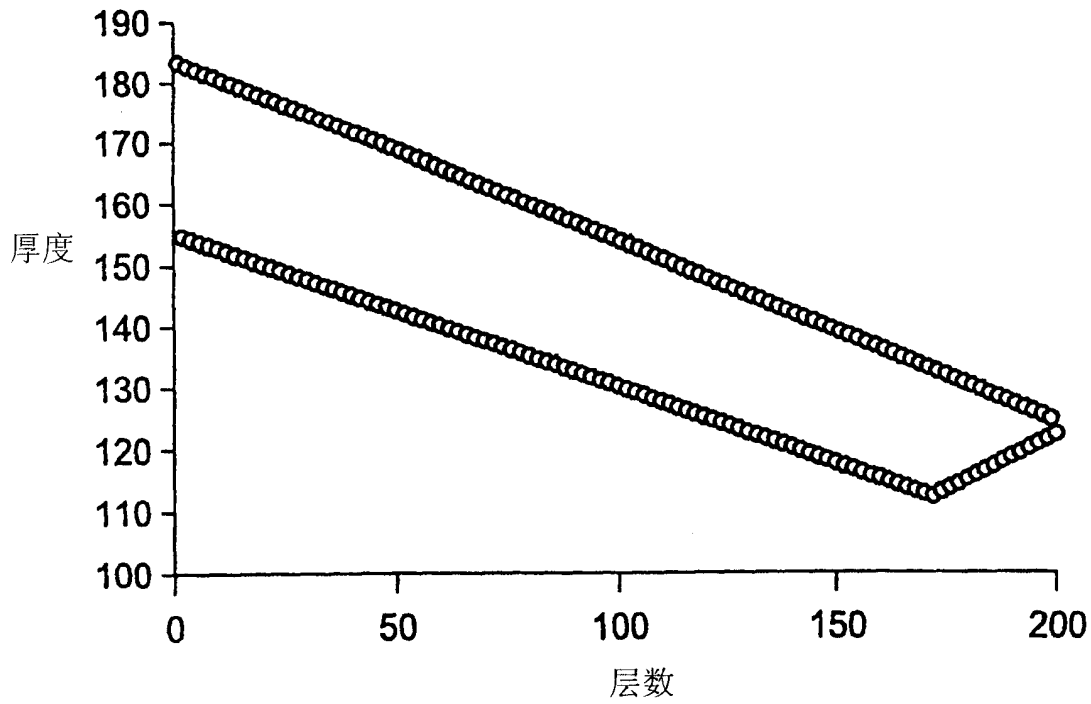


图 10a

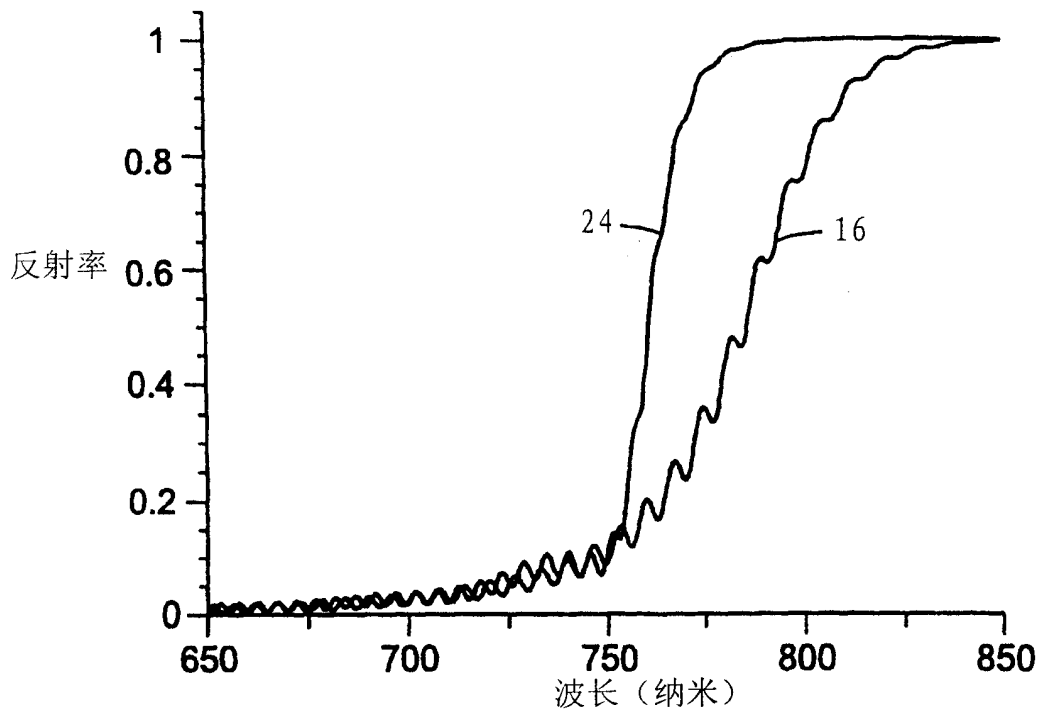


图 10b



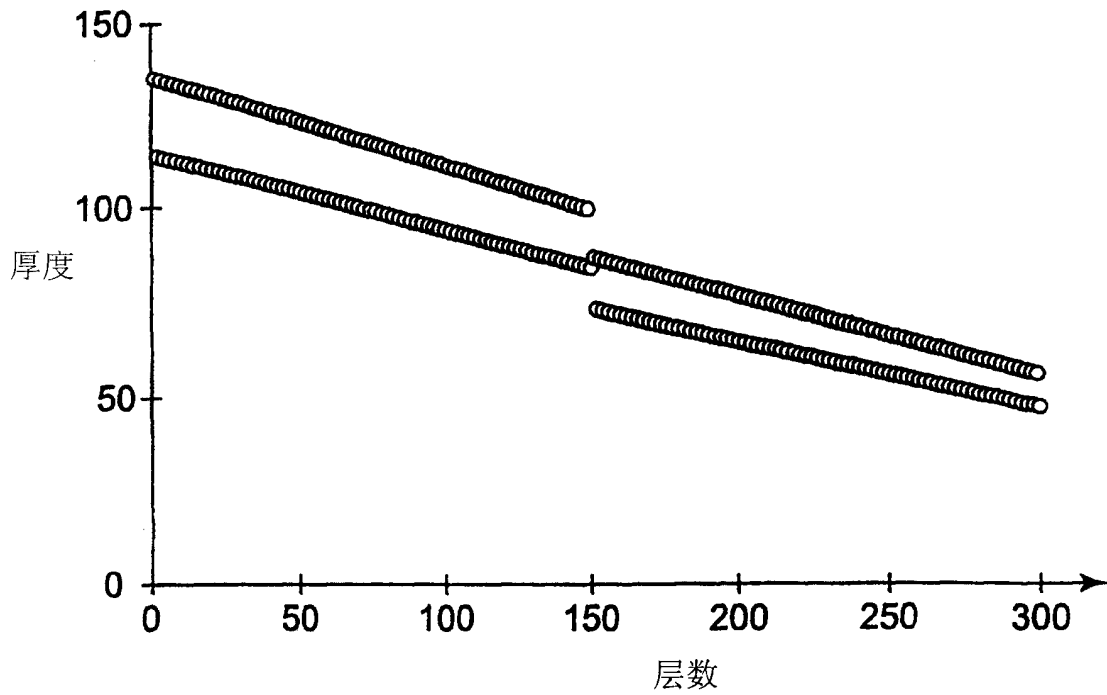


图 11a

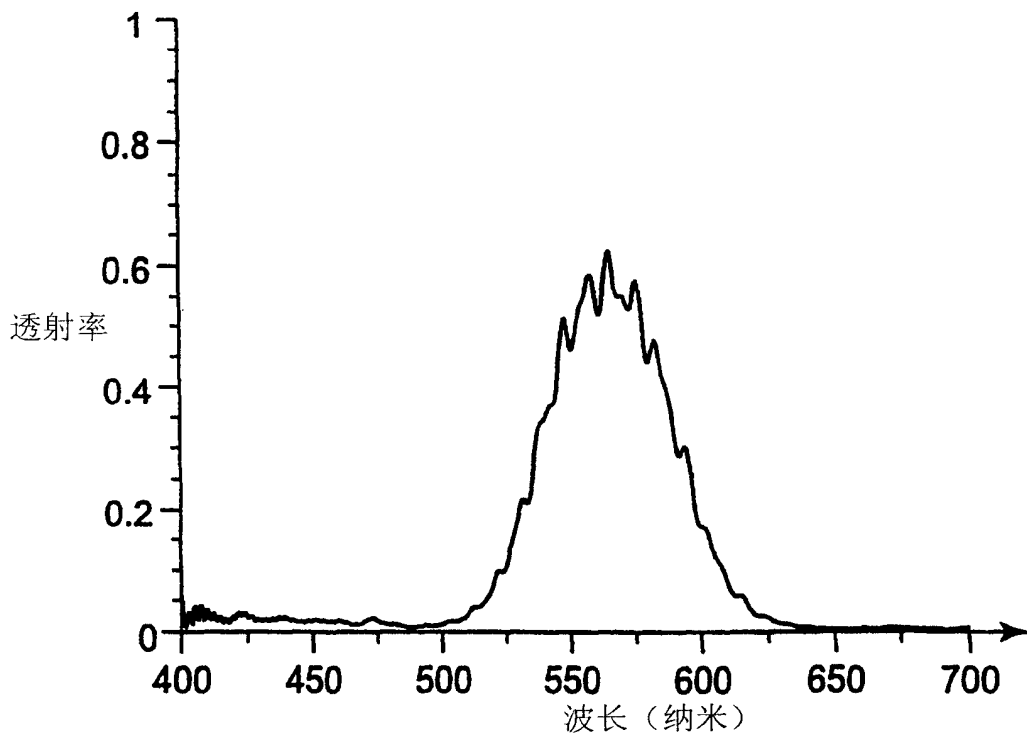


图 11b

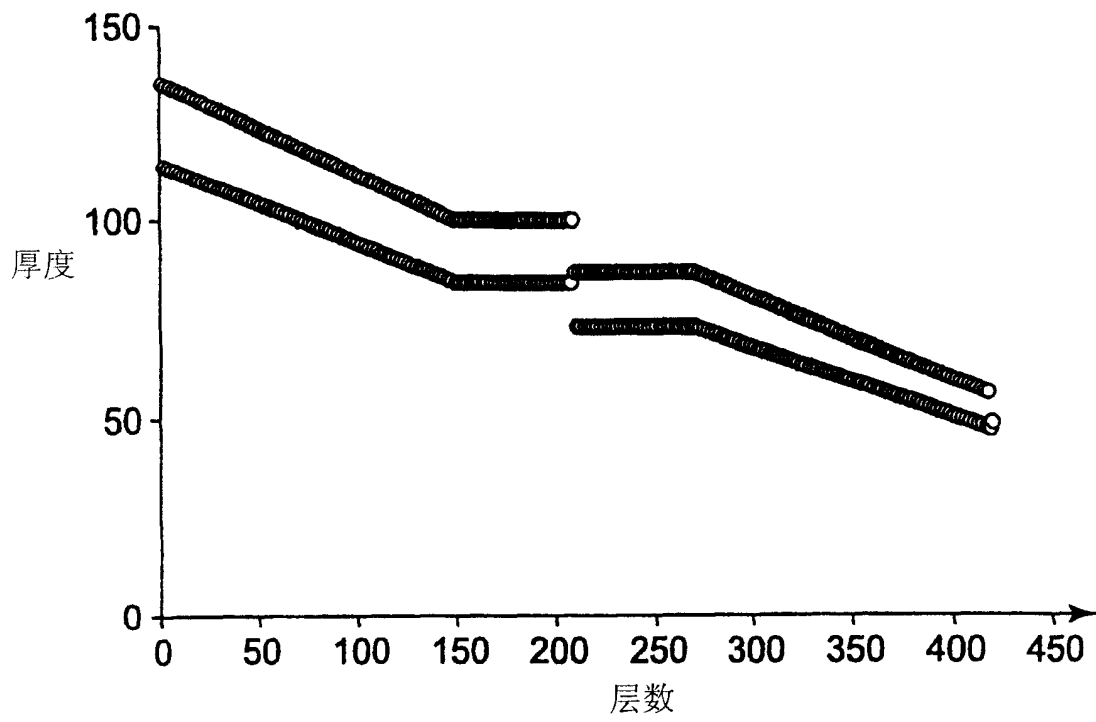


图 12a

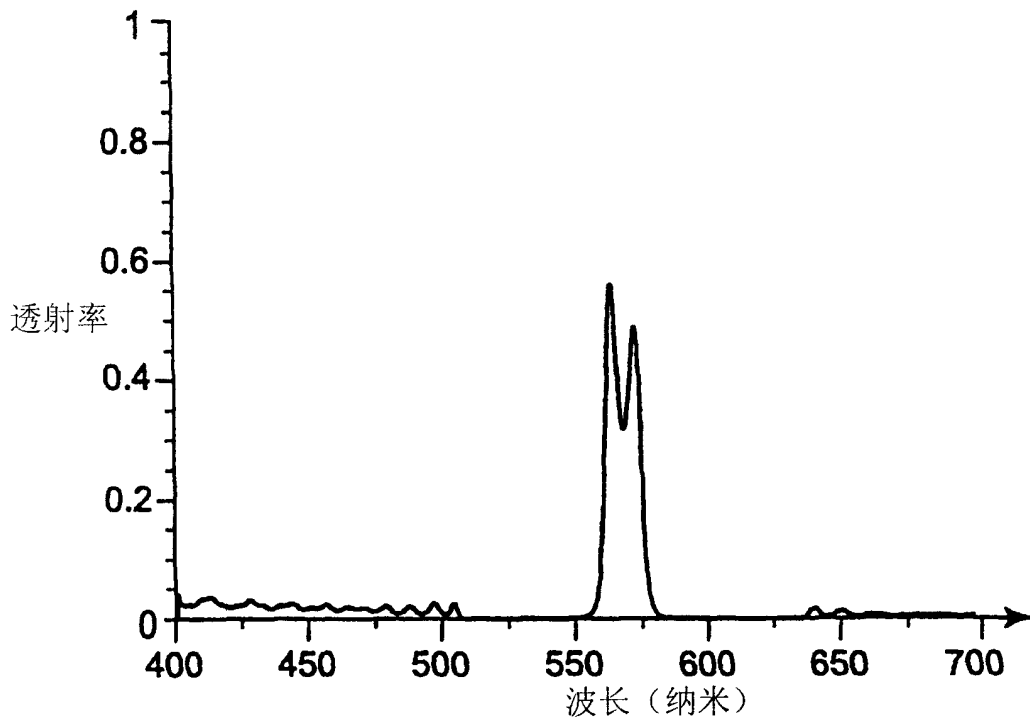


图 12b

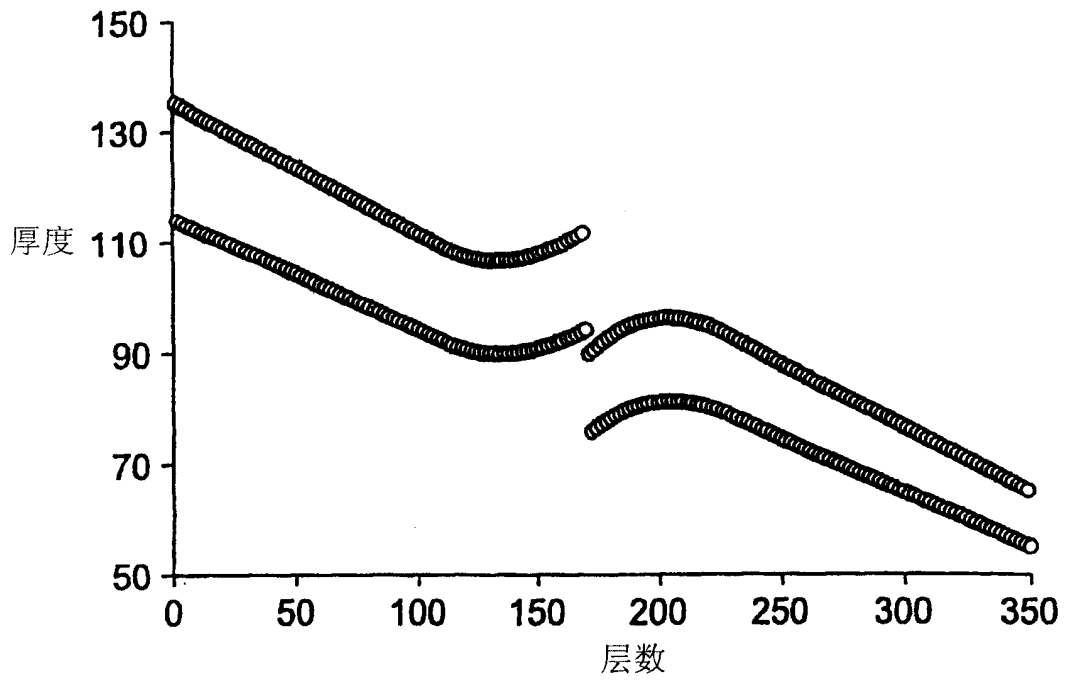


图 13a

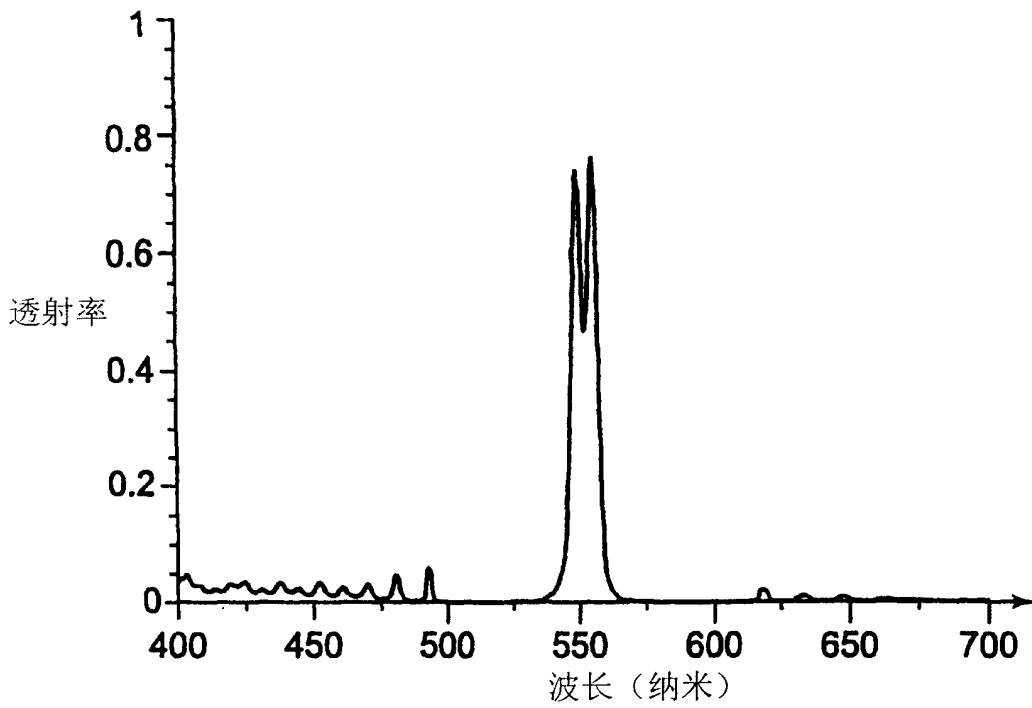


图 13b