



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118974065 A

(43) 申请公布日 2024.11.15

(21) 申请号 202380032739.8

(22) 申请日 2023.04.05

(30) 优先权数据

22167371.8 2022.04.08 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2023/058907 2023.04.05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/194419 EN 2023.10.12

(71) 申请人 默克专利有限公司

地址 德国

(72) 发明人 奥利弗·多尔 哈加伊·阿韦利

亨宁·塞姆

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

专利代理师 郭国清 宫方斌

(51) Int.Cl.

G07F 9/00 (2006.01)

G23C 16/18 (2006.01)

G02B 1/00 (2006.01)

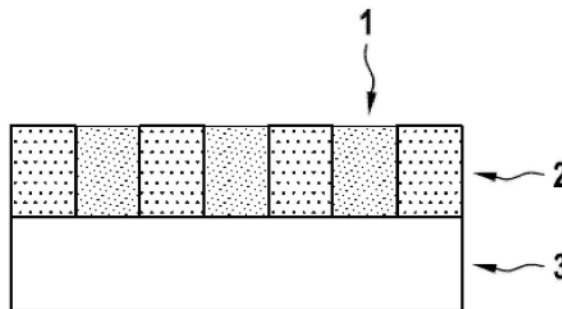
权利要求书3页 说明书33页 附图12页

(54) 发明名称

用于制备光学金属氧化物层的多金属氧酸盐

(57) 摘要

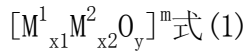
本发明涉及一种具有包含第5族元素的多金属氧酸盐簇的多金属氧酸盐化合物、包含所述多金属氧酸盐化合物的制剂以及使用所述制剂和多金属氧酸盐化合物制备光学金属氧化物层的方法。所得到的光学金属氧化物层特别适合应用于光学器件,例如用于增强现实 (AR) 和/或虚拟现实 (VR) 器件。



1. 一种多金属氧酸盐化合物,所述多金属氧酸盐化合物含有多金属氧酸盐簇,其中所述多金属氧酸盐簇包含优选选自V、Nb和Ta的两种或三种第5族元素。

2. 根据权利要求1所述的多金属氧酸盐化合物,其中所述多金属氧酸盐簇还包含优选选自Ti、Zr和Hf的一种或多种第4族元素。

3. 根据权利要求1所述的多金属氧酸盐化合物,其中所述多金属氧酸盐簇由式(1)表示:



其中:

M^1 为优选选自V、Nb和Ta的两种或三种第5族元素的混合物;

M^2 为优选选自Ti、Zr和Hf的一种或多种第4族元素的混合物;

O为氧;

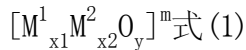
x_1 为3至40的整数;

x_2 为0至40的整数;

y 为8至160的整数;并且

m 表示所述多金属氧酸盐簇的总电荷。

4. 根据权利要求3所述的多金属氧酸盐化合物,其中所述多金属氧酸盐簇由式(1)表示:



其中:

M^1 为V与Nb、V与Ta、Nb与Ta、或V、Nb与Ta的混合物;

M^2 为Ti、Zr或Hf;

O为氧;

x_1 为3至40的整数;

x_2 为0至40的整数;

其中 $x_1+x_2=3$ 至40;

y 为8至160的整数;并且

m 表示所述多金属氧酸盐簇的总电荷,其中 $m=S_1*x_1+S_2*x_2-2*y$,其中 S_1 为5, S_2 为4。

5. 根据权利要求1至4中的一项或多项所述的多金属氧酸盐化合物,所述多金属氧酸盐化合物还含有一种或多种彼此独立地选自 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 $NH_{4-a}R_a^+$ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 的阳离子,

其中R为有机基团;并且

a 为0至4的整数。

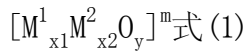
6. 一种用于制备光学金属氧化物层的制剂,其中所述制剂包含:

(i) 多金属氧酸盐化合物,所述多金属氧酸盐化合物含有多金属氧酸盐簇,其中所述多金属氧酸盐簇包含优选选自V、Nb和Ta的一种、两种或三种第5族元素;以及

(ii) 一种或多种制剂介质。

7. 根据权利要求6所述的制剂,其中所述多金属氧酸盐簇还包含优选选自Ti、Zr和Hf的一种或多种第4族元素。

8. 根据权利要求6所述的制剂,其中所述多金属氧酸盐簇由式(1)表示:



其中:

M^1 为优选选自V、Nb和Ta的一种或者两种或三种第5族元素的混合物;

M^2 为优选选自Ti、Zr和Hf的一种或多种第4族元素的混合物;

O为氧;

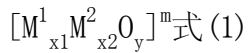
x_1 为3至40的整数;

x_2 为0至40的整数;

y 为8至160的整数;并且

m 表示所述多金属氧酸盐簇的总电荷。

9. 根据权利要求8所述的制剂,其中所述多金属氧酸盐簇由式(1)表示:



其中:

M^1 为选自V、Nb和Ta的一种或者两种或三种第5族元素的混合物;

M^2 为Ti、Zr或Hf;

O为氧;

x_1 为3至40的整数;

x_2 为0至40的整数;

其中 $x_1+x_2=3$ 至40;

y 为8至160的整数;并且

m 表示所述多金属氧酸盐簇的总电荷,其中 $m=S1*x_1+S2*x_2-2*y$,其中 $S1$ 为5, $S2$ 为4。

10. 根据权利要求6至9中的一项或多项所述的制剂,其中所述多金属氧酸盐化合物还含有一种或多种彼此独立地选自 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 NH_4^+ 、 R_a^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 的阳离子,

其中R为有机基团;并且

a 为0至4的整数。

11. 根据权利要求6至10中的一项或多项所述的制剂,其中基于所述制剂的总质量,所述制剂中的所述多金属氧酸盐化合物的含量在0.1%至50%w/w的范围内。

12. 根据权利要求6至11中的一项或多项所述的制剂,其中所述一种或多种制剂介质为溶液介质和/或分散液介质。

13. 根据权利要求6至12中的一项或多项所述的制剂,其中所述制剂还包含(iii)选自表面活性剂、润湿和分散剂、粘附促进剂和聚合物基质的一种或多种添加剂。

14. 一种制备光学金属氧化物层的方法,所述方法包括以下步骤(a)至(c):

(a) 提供根据权利要求6至13中的一项或多项所述的制剂;

(b) 将所述制剂施加到基底表面;以及

(c) 将所述制剂在所述基底的所述表面上转化为光学金属氧化物层。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中在步骤(b)中,通过沉积方法将所述制剂施加到基底表面。

16. 根据权利要求14或15所述的方法,其中在步骤(c)中,通过经热处理和/或辐照处理将所述制剂在所述基底的所述表面上转化为光学金属氧化物层。

17. 根据权利要求14至16中的一项或多项所述的方法, 其中在步骤(c)中, 通过在40°C至150°C的温度下预烘烤, 然后在150°C至600°C的温度下烘烤, 将所述制剂在所述基底的所述表面上转化为光学金属氧化物层。

18. 根据权利要求14至17中的一项或多项所述的方法, 其中所述基底是在其表面上包含形貌特征的图案化基底。

19. 一种光学器件, 所述光学器件包含光学金属氧化物层, 所述光学金属氧化物层可通过根据权利要求14至18中的一项或多项所述的方法得到或通过使用根据权利要求6至13中的一项或多项所述的制剂来制备。

用于制备光学金属氧化物层的多金属氧酸盐

发明领域

[0001] 本发明涉及一种多金属氧酸盐化合物、制剂以及制备光学金属氧化物层的方法。

[0002] 根据本发明的多金属氧酸盐化合物含有包含两种或三种第5族元素的多金属氧酸盐簇。根据本发明的制剂包含多金属氧酸盐化合物和一种或多种制剂介质。根据本发明的制备光学金属氧化物层的方法包括将所述制剂施加到基底表面；并将其转化为光学金属氧化物层。所得到的光学金属氧化物层特别适用于光学应用，并且可用于光学器件，例如用于增强现实 (AR) 和/或虚拟现实 (VR) 器件的衍射光栅中。所述光学金属氧化物层显示了 (a) 有利的光学特性，如在 $\leq 520\text{nm}$ 的波长下 >1.7 、优选 >2.0 的高折射率 (RI)，低吸收率，低成雾度；(b) 有利的机械特性，如低收缩率；(c) 有利的涂层特性，如致密的层和平坦的表面结构；以及 (d) 有利的填充特性，如均匀填充图案化基底上的形貌特征。

[0003] 本发明的实施方式允许在图案化基底和非图案化基底两者的表面上制备光学金属氧化物层。所述金属氧化物层可以形成各种结构，例如覆盖非图案化基底的表面的层和/或覆盖图案化基底的表面上的间隙等形貌特征的填充物，从而提供高折射率光学结构。特别地，本发明的实施方式允许制备具有低覆盖层的先进光学间隙填充物，从而能够通过避免以物理气相沉积 (PVD) 或化学气相沉积 (CVD) 技术进行层沉积或间隙填充时出现的典型问题，例如由于不利的沉积和层生长特性，例如沉积或生长速率在拐角和边缘处降低或增加而导致的不完全或过度的间隙填充，实现了容易而且成本有效地批量生产复杂的光学器件。

[0004] 本发明的实施方式特别适用于制备用于光学器件，例如用于 AR 和/或 VR 器件中的衍射光栅的具有高折射率的光学金属氧化物层。

[0005] 最后，本发明提供了一种光学器件，优选 AR 和/或 VR 器件，所述光学器件包含光学金属氧化物层，所述光学金属氧化物层可通过根据本发明的方法来得到或通过使用根据本发明的制剂来制备。

[0006] 发明背景

[0007] 前沿光学器件通常包括由复合材料制成的光学光栅，所述光学光栅具有作为载体的基底和在所述基底上的复杂交错的图案，所述图案由不同的层或多个层的叠层组成。通常，产生这些复杂交错的图案需要结构化工艺，随着要制备的结构尺寸的大小减小，这变得越来越具有挑战性。

[0008] 除了可能广泛用于各个应用领域，如用于光谱仪或光存储系统 (CD、DVD 等) 之外，衍射光栅还是所谓的 XR 器件 (主要是眼镜) 的核心组件。在这种情况下，R 表示术语“现实”，X 表示不同的属性，例如虚拟、增强、混合等等。因此，衍射光栅形成了 XR 器件中，具体为增强现实眼镜和混合现实眼镜中所谓的光学引擎的核心的一部分。虚拟现实眼镜在构造为头戴式显示器时通常由嵌入器件中的常规液晶 (LC) 有机发光二极管 (OLED) 显示器构成，因此未必需要衍射光栅。相比之下，增强现实眼镜和混合现实眼镜设计为使得消费者能够得到其环境的视觉印象，最好的情况是如他们完全不佩戴任何眼镜那样。然而，它们还可以提供和服务数字信息，并且还将其投射到个人的视野中。额外的数字信息是通过识别和分析个人

检查或当前查看的环境来收集的。为了将支持数字信息传递和投影到个人的眼睛中,增强现实眼镜或混合现实眼镜配备有信息供应单元,所述信息供应单元与光波导系统耦合,所述光波导系统通过它将光学编码的支持信息直接传输到眼镜的镜片。在这里,信息通过衍射光栅,所述衍射光栅将入射光耦合到镜片中并根据其角度信息及其光谱带通过衍射将其拆分。在光耦合输入后,镜片充当波导,使光能够传输到并进入个人的瞳孔。光耦合输入的位置与任何优选位置无关,因此与技术需求的影响无关。光在镜片内穿越的方向由衍射或拆分光线的衍射光栅来决定。在镜片的某些位置,第二衍射光栅和第三衍射光栅用于改变光穿越的方向,从而强制将光投射到使用者的瞳孔中。光在眼镜中穿越是通过光的全内反射(TIR)来实现的,因此在眼镜界面之间反弹数次,直到到达另一个衍射光栅,由此改变光的内部TIR方向(见图2)。第二光栅和第三光栅相对于第一光栅和耦合输入光栅在不同的方向上几何排列,例如通过纵向轴的一定角度畸变,从而允许改变全内反射光的传播方向。不用说,镜片本身或制造镜片的材料不应是吸光的。否则,支持信息永远不会到达使用者的瞳孔,或者只在强烈耗尽光强的情况下才会到达使用者的瞳孔。无论使用反射光栅还是透射光栅,这个过程都有效。通常,镜片配备有两种类型的光栅,以正确地引导光线。还应该提到在反射光栅和透射光栅的光学性能方面存在差异,然而,在本发明的背景下对它们不再感兴趣。光栅的基本结构非常相似,在这一点上更为重要。

[0009] 然而,有不同的设计和结构,如表面浮雕(SR)或体相全息(VPH)光栅来实现波导。两种类型在外观上非常相似。在最简单的情况下,光栅以某种方式固定在波导材料(在这里为镜片)的表面上。光栅本身由精细结构的阵列构成,所述精细结构主要是具有折射率RI 01的第一材料类型材料01的沟槽,但不限于此。沟槽的几何形状可以多种多样,从矩形到V形沟槽、U形沟槽等等。宽度,包括不同宽度的结构、沟槽的几何形式、其间距及其深度,包括不同的深度,都经过专门设计以影响欲衍射的入射光的衍射图案。

[0010] 在SR光栅(SRG)的情况下,具有折射率(RI 01)的第一材料类型(材料01)的沟槽或结构由具有折射率(RI 02)的第二材料类型(材料02)填充,其中RI 02与RI 01的差异是递增的(见图1和图3)。为了完整起见,应当提到材料01或材料02可以由结构化层的叠层构成,每一层含有具有不同折射率的不同材料组合物,层叠在彼此顶部,从而形成分别具有有效折射率或渐变折射率RI 01或RI 02的材料01或材料02。顺便地,(有效或渐变)折射率RI 01和RI 02取决于组成眼镜的波导或镜片的折射率。如果使用具有高折射率的玻璃镜片($n_{03} > 1.46$),则认为材料01和材料02的(有效或渐变)折射率高于镜片本身,从而可以达到并超过2.0的RI值。高性能光栅,尤其是SR型光栅,可以使用微制造,例如集成电路制造中已知的标准光刻和沉积技术来制造。

[0011] 这些标准技术通常包括物理气相沉积(PVD)或化学气相沉积(CVD)工艺,由于不利的沉积和/或层生长沉积特性,包括沉积和/或生长速率在拐角和边缘处增加,往往会导致不完全的间隙填充。这种不完全的间隙填充导致结构内形成空隙,所述空隙将被PVD材料和CVD材料填充。除了形成空隙之外,所述基底的表面还被PVD和/或CVD层覆盖,所述层的厚度几乎与将要被沉积的间隙填充材料填充的最深结构的最大深度相同(见图4和图5)。然而,在一些应用中,可能需要暴露所述基底的表面,使得它可用于进一步加工。因此,需要除去来自PVD或CVD的不需要的覆盖层,例如通过化学机械平坦化(CMP),但不损害下面的原始基底表面。虽然CMP在制造集成电路的工艺中沿用已久,但CMP是一种耗时而又昂贵的工艺,并

且可以视为批量生产前沿光学器件,特别是批量生产衍射光栅的潜在经济缺点。因此,需要一种先进而且成本有效地制造光学光栅的解决方案,其中间隙填充不需要CMP(见图6)。

[0012] 本发明解决了如上所述的制备用于前沿光学器件的光学光栅的技术的各种缺点。这里的焦点是改进光学特性,改进机械特性,改进涂层特性和改进填充特性。此外也感兴趣。

[0013] 发明目的

[0014] 本发明的一个目的在于提供一种多金属氧酸盐化合物、制剂以及制备光学金属氧化物层的方法,其中所述金属氧化物层特别适用于光学应用,并且可以用于光学器件,例如用于AR和/或VR器件的衍射光栅中。所得到的光学金属氧化物层显示了(a)有利的光学特性,如在 $\leq 520\text{nm}$ 的波长下 >1.7 、优选 >2.0 的高折射率(RI),低吸收率和低成雾度;(b)有利的机械特性,如低收缩率;(c)有利的涂层特性,如致密的层和平坦的表面结构;以及(d)有利的填充特性,如均匀填充图案化基底上的形貌特征。

[0015] 此外,本发明的一个目的在于提供一种多金属氧酸盐化合物、制剂以及容易而且成本有效地制备光学金属氧化物层的方法。

[0016] 本发明的另一个目的在于所述方法能够在图案化基底和非图案化基底两者的表面上制备光学金属氧化物层。金属氧化物层可以形成各种结构,例如覆盖非图案化基底的表面的层和/或覆盖例如图案化基底的表面上的间隙等形貌特征的填充物,从而提供高折射率光学结构。

[0017] 因此,本发明的一个目的在于提供一种多金属氧酸盐化合物、制剂以及制备光学金属氧化物层的方法,所述方法允许得到具有低覆盖层的先进光学间隙填充物,从而能够容易而且成本有效地批量生产复杂的光学器件。

[0018] 本发明的另一个目的在于提供一种多金属氧酸盐化合物、制剂以及制备光学金属氧化物层的方法,所述方法避免了在通过PVD或CVD技术进行层沉积或间隙填充时出现的典型问题,例如,由于不利的沉积和层生长特性,例如沉积或生长速率在拐角和边缘处降低或增加而导致的不完全或过度的间隙填充。

[0019] 本发明的一个目的在于所述多金属氧酸盐化合物和所述制剂特别适用于制备用于光学器件,例如用于AR和/或VR器件中的衍射光栅的具有高折射率的光学金属氧化物层。

[0020] 最后,本发明的一个目的是提供一种光学器件,优选AR和/或VR器件,所述光学器件包括可通过根据本发明的方法得到或通过使用根据本发明的制剂制备并从而显示出上述有益效果的光学金属氧化物层。

发明内容

[0021] 本发明的发明人惊讶地发现,上述目的是通过以下实施方式来实现的:

[0022] 一种多金属氧酸盐化合物,所述多金属氧酸盐化合物含有多金属氧酸盐簇,其中所述多金属氧酸盐簇包含优选选自V、Nb和Ta的两种或三种第5族元素。

[0023] 一种用于制备光学金属氧化物层的制剂,其中所述制剂包含:

[0024] (i) 多金属氧酸盐化合物,所述多金属氧酸盐化合物含有多金属氧酸盐簇,其中所述多金属氧酸盐簇包含优选选自V、Nb和Ta的一种、两种或三种第5族元素;以及

[0025] (ii) 一种或多种制剂介质。

- [0026] 一种制备光学金属氧化物层的方法,所述方法包括以下步骤(a)至(c):
- [0027] (a)提供根据本发明的制剂;
- [0028] (b)将所述制剂施加到基底表面;以及
- [0029] (c)将所述制剂在所述基底的所述表面上转化为光学金属氧化物层。
- [0030] 最后,提供了一种光学器件,所述光学器件包括光学金属氧化物层,所述光学金属氧化物层可通过或是通过根据本发明的方法得到或是通过使用根据本发明的制剂来制备,其中所述光学器件优选为增强现实(AR)和/或虚拟现实(VR)器件。
- [0031] 下文和从属权利要求中描述了本发明的优选实施方式。

附图说明

- [0032] 图1:具有材料01和材料02的SR光栅的示意性截面视图,其中材料01的折射率 IR_{01} 与材料02的折射率 IR_{02} 的差异是递增的。
- [0033] 图2:能够进行光衍射(透射情况),包括衍射光通过全内反射在波导(例如镜片)内传播的SR光栅的示意性截面视图。
- [0034] 图3:设置有待用高折射率材料(材料02)填充的间隙(沟槽)的SR光栅的示意性截面视图,其中材料02的折射率与间隙(沟槽)两侧的材料01的折射率的差异是递增的。
- [0035] 图4:PVD或CVD介导的间隙填充工艺和除去不需要的覆盖层的示意图。
- [0036] 图5:PVD或CVD介导的间隙填充工艺在间隙和沉积层内产生和留下空隙的示意图。
- [0037] 图6:使用含有本发明金属络合物的制剂或其转化为金属氧化物的制剂进行间隙填充工艺的示意图。
- [0038] 图7:来自实施例2的化合物(多铈酸四丁基铵)的质谱图。在 m/z 2831.56Da处的峰表示作为离子对或簇离子存在的十铈酸六(四丁基铵)。在 m/z 2590.29Da处的峰表示伴随损失一个四丁基铵配体的十铈酸六(四丁基铵)簇离子。
- [0039] 图8:如实施例4中所述将实施例2的材料涂覆在石英晶圆上并分别在300°C、400°C和500°C下烘烤60分钟后得到的层的折射率和吸收指数。
- [0040] 图9:作为表面上包含形貌特征的基底的说明性实例的深度为450nm、半深度处开口宽度为47nm且间距为450nm的沟槽阵列的SEM截面视图(见实施例5)。
- [0041] 图10:如实施例5中所述对沟槽阵列进行层涂覆和预烘烤后的SEM截面视图(覆盖沟槽的顶层的厚度为916nm)。
- [0042] 图11:如实施例5中所述对沟槽阵列进行层涂覆,然后进行预烘烤和烘烤后的SEM截面视图(覆盖沟槽的顶层的厚度为748nm)。
- [0043] 图12:如实施例6中所述将实施例2的掺杂有氧化镧前体的材料涂覆在石英晶圆上并分别在300°C、400°C和500°C下烘烤60分钟后得到的层的折射率和吸收指数。
- [0044] 图13:如实施例7中所述将实施例2的掺杂有氧化镧前体的材料涂覆在石英晶圆上并分别在300°C、400°C和500°C下烘烤60分钟后得到的层的折射率和吸收指数。
- [0045] 图14:来自实施例8的化合物(多钽酸四丁基铵)的质谱图。在 m/z 3710.9Da处的峰表示作为离子对或簇离子存在的十钽酸六(四丁基铵)。在 m/z 3952.1Da以及3469.9Da处的离子可以表示分别加上或减去四丁基铵离子的十钽酸六(四丁基铵)簇离子。
- [0046] 图15:如实施例10中所述对沟槽阵列进行层涂覆和预烘烤后的SEM截面视图(覆盖

沟槽的顶层的厚度为614nm)。

[0047] 图16:如实施例10中所述对沟槽阵列进行层涂覆,然后进行预烘烤、升温和最后的烘烤后的SEM截面视图(覆盖沟槽的顶层的厚度为240nm)。

[0048] 图17:来自实施例11的化合物(四丁基铵多(铌酸盐-钽酸盐))的质谱图。峰的归属如表6所示。

[0049] 图18:来自实施例13的化合物(四丁基铵多(铌酸盐-钛酸盐))的质谱图。在实施例13中提供了进一步讨论。

[0050] 图19:来自实施例13的化合物(四丁基铵多(铌酸盐-钛酸盐))的质谱图。在实施例13中提供了进一步讨论。

[0051] 图20:来自实施例17的化合物(四丁基铵多(铌酸盐-钷酸盐))的质谱图。峰的归属如表10所示。

具体实施方式

[0052] 定义

[0053] 如本文所用的术语“多金属氧酸盐”是指由三个或更多个过渡金属含氧阴离子通过共用氧原子连接在一起形成闭合3维框架(也称为簇)组成的多原子离子,通常是阴离子。金属原子通常是高氧化态的第6族(Mo、W)或者不太常见的第5族(V、Nb、Ta)或第4族(Ti、Zr、Hf)过渡金属。它们通常是无色或橙色的抗磁性阴离子。识别了两大类,即仅由一种金属和氧化物构成的同多金属酸盐以及由一种金属、氧化物和主族含氧阴离子(如磷酸根、硅酸根等)构成的杂多金属酸盐。为了平衡电荷,多金属氧酸盐化合物可包含一种或多种不同的阳离子(例如碱金属阳离子、碱土金属阳离子、铵阳离子等)。

[0054] 第5族金属的多金属氧酸盐描述于如下文献中:

[0055] (1)A.Llordes等,多金属氧酸盐和胶态纳米晶体作为金属氧化物纳米复合材料膜的构建块(Polyoxometalates and colloidal nanocrystals as building blocks for metal oxide nanocomposite films),*J.Mater.Chem.*,2011,21,11631-11638。

[0056] (2)W.G.Klemperer等,弱酸性和碱性水溶液中水解Nb(V)的¹⁷O NMR研究(An ¹⁷O NMR Study of Hydrolyzed Nb(V) in Weakly Acidic and Basic Aqueous Solution),*Eur.J.Inorg.Chem.*,2013,1762-1771。

[0057] 在本发明的上下文中,如本文所用的术语“制剂介质”或该术语的复数形式表示作为溶剂、悬浮剂、载体和/或基质用于制剂中包括的多金属氧酸盐化合物和任何其它组分的一种或多种化合物。制剂介质一般为不与所述多金属氧酸盐化合物和所述其它组分反应的惰性化合物。制剂介质可以是液体化合物、固体化合物或其混合物。通常,制剂介质是有机化合物。

[0058] 如本文所用的术语“表面活性剂”是指降低给定制剂的表面张力的添加剂。

[0059] 如本文所用的术语“润湿和分散剂”是指增加给定制剂的分散和渗透特性的添加剂。通过这种方式,分子彼此粘附的倾向被降低。

[0060] 如本文所用的术语“粘附促进剂”是指增加给定制剂的粘附的添加剂。

[0061] 如本文所用的术语“聚合物基质”是指作为给定制剂的一种或多种组分的大分子基质的添加剂。

[0062] 如本文所用的术语“光学器件”涉及含有一个或多个用于形成光束的光学组件的器件,所述光学组件包括但不限于光栅、镜片、棱镜、镜面、光学窗口、滤光片、偏振光学器件、UV和IR光学器件以及光学涂层。在本发明的上下文中,优选的光学器件是增强现实 (AR) 眼镜和/或虚拟现实 (VR) 眼镜。

[0063] 优选实施方式

[0064] 多金属氧酸盐化合物

[0065] 本发明涉及一种多金属氧酸盐化合物,所述多金属氧酸盐化合物含有多金属氧酸盐簇,其中所述多金属氧酸盐簇包含优选选自V、Nb和Ta的两种或三种第5族元素。所述多金属氧酸盐化合物的多金属氧酸盐簇中包含的第5族元素彼此不同。优选所述多金属氧酸盐化合物中含有的多金属氧酸盐簇包含选自V、Nb和Ta的两种第5族元素。

[0066] 在本发明的一个优选实施方式中,所述多金属氧酸盐化合物中含有的多金属氧酸盐簇还包含优选选自Ti、Zr和Hf的一种或多种第4族元素。在所述多金属氧酸盐簇中包含多种第4族元素时,所述第4族元素彼此不同。在本发明的一个更优选的实施方式中,所述多金属氧酸盐化合物中含有的多金属氧酸盐簇还包含Ti。

[0067] 在本发明的一个优选实施方式中,所述多金属氧酸盐簇选自多(钒酸盐-铌酸盐)、多(钒酸盐-钽酸盐)、多(铌酸盐-钽酸盐)、多(钒酸盐-铌酸盐-钛酸盐)、多(钒酸盐-钽酸盐-钛酸盐)、多(铌酸盐-钽酸盐-钛酸盐)、多(钒酸盐-铌酸盐-锆酸盐)、多(钒酸盐-钽酸盐-锆酸盐)、多(铌酸盐-钽酸盐-锆酸盐)、多(钒酸盐-铌酸盐-铪酸盐)、多(钒酸盐-钽酸盐-铪酸盐)、多(铌酸盐-钽酸盐-铪酸盐)、多(钒酸盐-铌酸盐-钽酸盐-钛酸盐)、多(钒酸盐-铌酸盐-钽酸盐-锆酸盐)和多(钒酸盐-铌酸盐-钽酸盐-铪酸盐)。

[0068] 优选的多(钒酸盐-铌酸盐)为四(钒酸盐-铌酸盐)、六(钒酸盐-铌酸盐)、十(钒酸盐-铌酸盐)和十二(钒酸盐-铌酸盐)。更优选的多(钒酸盐-铌酸盐)为六(钒酸盐-铌酸盐)和十(钒酸盐-铌酸盐)。

[0069] 优选的多(钒酸盐-钽酸盐)为四(钒酸盐-钽酸盐)、六(钒酸盐-钽酸盐)、十(钒酸盐-钽酸盐)和十二(钒酸盐-钽酸盐)。更优选的多(钒酸盐-钽酸盐)为六(钒酸盐-钽酸盐)和十(钒酸盐-钽酸盐)。

[0070] 优选的多(铌酸盐-钽酸盐)为四(铌酸盐-钽酸盐)、六(铌酸盐-钽酸盐)、十(铌酸盐-钽酸盐)和十二(铌酸盐-钽酸盐)。更优选的多(铌酸盐-钽酸盐)为六(铌酸盐-钽酸盐)和十(铌酸盐-钽酸盐)。

[0071] 在本发明的一个优选实施方式中,所述多金属氧酸盐化合物中含有的多金属氧酸盐簇由式(1)表示:

[0072] $[M_{x1}^1 M_{x2}^2 O_y]^m$ 式(1)

[0073] 其中:

[0074] M^1 为优选选自V、Nb和Ta的两种或三种第5族元素的混合物,其中优选 M^1 为V与Nb、V与Ta、Nb与Ta、或V、Nb与Ta的混合物;

[0075] M^2 为优选选自Ti、Zr和Hf的一种或多种第4族元素的混合物,其中优选 M^2 为Ti、Zr或Hf,更优选为Ti;

[0076] 0为氧;

[0077] x_1 为3至40的整数,优选为4至32,更优选为6至24,甚至更优选为6至12,最优选为

10;

[0078] x_2 为0至40的整数,优选为0至32,更优选为0至24,甚至更优选为1至12,最优选为1、2、3、4、5、6、7、8、9或10;

[0079] 其中优选 $x_1+x_2=3$ 至40,优选为4至32,更优选为6至24,甚至更优选为6至12,最优选为10;

[0080] y 为8至160的整数,优选为12至120,更优选为22至96,甚至更优选为28至72,最优选为28至40;并且

[0081] m 表示多金属氧酸盐簇的总电荷,其中优选 $m=S_1*x_1+S_2*x_2-2*y$,其中 S_1 表示 M^1 的氧化态值,优选 S_1 为2、3、4或5,更优选 S_1 为5,并且 S_2 表示 M^2 的氧化态值,优选 S_2 为2、3或4,更优选 S_2 为4。

[0082] 在本发明的一个更优选的实施方式中,所述多金属氧酸盐化合物中含有的多金属氧酸盐簇由式(1)表示:

[0083] $[M^1_{x_1}M^2_{x_2}O_y]^m$ 式(1)

[0084] 其中:

[0085] M^1 为V与Nb、V与Ta、Nb与Ta、或V、Nb与Ta的混合物;

[0086] M^2 为Ti、Zr或Hf,优选为Ti;

[0087] O为氧;

[0088] x_1 为3至40的整数,优选为4至32,更优选为6至24,甚至更优选为6至12,最优选为10;

[0089] x_2 为0至40的整数,优选为0至32,更优选为0至24,甚至更优选为1至12,最优选为1、2、3、4、5、6、7、8、9或10;

[0090] 其中 $x_1+x_2=3$ 至40,优选为4至32,更优选为6至24,甚至更优选为6至12,最优选为10;

[0091] y 为8至160的整数,优选为12至120,更优选为22至96,甚至更优选为28至72,最优选为28至40;并且

[0092] m 表示多金属氧酸盐簇的总电荷,其中

[0093] $m=S_1*x_1+S_2*x_2-2*y$,其中 S_1 为5, S_2 为4。

[0094] 在本发明的一个最优选的实施方式中,所述多金属氧酸盐化合物中含有的多金属氧酸盐簇由式(1)表示:

[0095] $[M^1_{x_1}M^2_{x_2}O_y]^m$ 式(1)

[0096] 其中:

[0097] M^1 为V与Nb、V与Ta、Nb与Ta、或V、Nb与Ta的混合物;

[0098] M^2 为Ti;

[0099] O为氧;

[0100] x_1 为4至32的整数,优选为6至24,更优选为6至12,最优选为10;

[0101] x_2 为0至32的整数,优选为0至24,更优选为1至12,最优选为1、2、3、4、5、6、7、8、9或10;

[0102] 其中 $x_1+x_2=4$ 至32,优选为6至24,更优选为6至12,最优选为10;

[0103] y 为12至120的整数,优选为22至96,更优选为28至72,最优选为28至40;

[0104] m表示多金属氧酸盐簇的总电荷,并且

[0105] $m = S1 * x1 + S2 * x2 - 2 * y$,其中S1为5,S2为4。

[0106] 式(1)的特别优选的实施方式为以下式(1-1)至式(1-9):

[0107] $[M^1_4O_{12}]^{4-}$ 式(1-1)

[0108] $[M^1_6O_{19}]^{8-}$ 式(1-2)

[0109] $[M^1_7O_{22}]^{9-}$ 式(1-3)

[0110] $[M^1_{10}O_{28}]^{6-}$ 式(1-4)

[0111] $[M^1_{12}O_{40}]^{14-}$ 式(1-5)

[0112] $[M^1_{20}O_{54}]^{8-}$ 式(1-6)

[0113] $[M^1_{24}O_{72}]^{24-}$ 式(1-7)

[0114] $[M^1_{27}O_{76}]^{17-}$ 式(1-8)

[0115] $[M^1_{32}O_{96}]^{32-}$ 式(1-9)

[0116] 其中M¹为V与Nb、V与Ta、Nb与Ta、或V、Nb与Ta的混合物。

[0117] 在所述混合物中,个别组分(V和Nb、V和Ta、Nb和Ta、或V、Nb和Ta)可以根据M¹的相应下标以任何整数比例存在。

[0118] 最优选式(1-2)和式(1-4)。

[0119] 任选地,在式(1-1)至式(1-9)中,一个或多个M¹可用M²替换,其中M²为Ti、Zr或Hf,优选为Ti。每这样替换一次M¹,所述多金属氧酸盐簇的总负电荷增加1。在这种情况下,M²的八面体配位被保留。

[0120] 特别优选的实施方式为以下式(1-2-1)至式(1-2-4)以及式(1-4-1)至式(1-4-8):

[0121] $[M^1_5M^2O_{19}]^{9-}$ 式(1-2-1)

[0122] $[M^1_4M^2_2O_{19}]^{10-}$ 式(1-2-2)

[0123] $[M^1_3M^2_3O_{19}]^{11-}$ 式(1-2-3)

[0124] $[M^1_2M^2_4O_{19}]^{12-}$ 式(1-2-4)

[0125] $[M^1_9M^2O_{28}]^{7-}$ 式(1-4-1)

[0126] $[M^1_8M^2_2O_{28}]^{8-}$ 式(1-4-2)

[0127] $[M^1_7M^2_3O_{28}]^{9-}$ 式(1-4-3)

[0128] $[M^1_6M^2_4O_{28}]^{10-}$ 式(1-4-4)

[0129] $[M^1_5M^2_5O_{28}]^{11-}$ 式(1-4-5)

[0130] $[M^1_4M^2_6O_{28}]^{12-}$ 式(1-4-6)

[0131] $[M^1_3M^2_7O_{28}]^{13-}$ 式(1-4-7)

[0132] $[M^1_2M^2_8O_{28}]^{14-}$ 式(1-4-8)

[0133] 其中M¹为V与Nb、V与Ta、Nb与Ta、或V、Nb与Ta的混合物;并且M²为Ti、Zr或Hf,优选为Ti。

[0134] 在本发明的一个优选实施方式中,所述多金属氧酸盐化合物还含有一种或多种阳离子,所述阳离子彼此独立地选自H⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺、Rb⁺、Cs⁺、NH_{4-a}R_a⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺和Ba²⁺,其中R为有机基团;并且a为0至4的整数,优选为0或4,更优选为4。

[0135] 优选地,R在每次出现时彼此独立地选自具有1至10个碳原子的烷基基团或具有1至10个碳原子的羟基烷基基团,更优选具有1至4个碳原子的烷基基团或具有1至4个碳原子

的羟基烷基基团,最优选甲基、乙基、1-丙基、2-丙基、1-丁基、2-丁基、叔丁基、羟基甲基、1-羟基乙基、1-羟基丙基、2-羟基丙基、1-羟基丁基和2-羟基丁基。

[0136] 特别优选 $\text{NH}_{4-a}\text{R}_a^+$ 中所有的R都相同。

[0137] 根据本发明的多金属氧酸盐化合物可以含有一种或多种固体形式的结晶水,因此可以作为水合物存在。

[0138] 制剂

[0139] 本发明还涉及一种用于制备光学金属氧化物层的制剂,其中所述制剂包含:

[0140] (i) 多金属氧酸盐化合物,所述多金属氧酸盐化合物含有多金属氧酸盐簇,其中所述多金属氧酸盐簇包含优选选自V、Nb和Ta的一种、两种或三种第5族元素;以及

[0141] (ii) 一种或多种制剂介质。

[0142] 如果所述多金属氧酸盐化合物的多金属氧酸盐簇中包含两种或三种第5族元素,则所述第5族元素彼此不同。

[0143] 优选所述制剂中的多金属氧酸盐化合物中含有的多金属氧酸盐簇包含选自V、Nb和Ta的一种或两种第5族元素。更优选所述制剂中的多金属氧酸盐化合物中含有的多金属氧酸盐簇包含一种第5族元素,即Nb。

[0144] 在根据本发明的用于制备光学金属氧化物层的制剂的一个优选实施方式中,所述多金属氧酸盐簇还包含优选选自Ti、Zr和Hf的一种或多种第4族元素。在所述多金属氧酸盐簇中包含多种第4族元素时,所述第4族元素彼此不同。在根据本发明的用于制备光学金属氧化物层的制剂的一个更优选的实施方式中,所述多金属氧酸盐簇还包含Ti。

[0145] 在根据本发明的用于制备光学金属氧化物层的制剂的一个优选实施方式中,所述多金属氧酸盐簇选自多(钒酸盐)、多(铌酸盐)、多(钽酸盐)、多(钒酸盐-钛酸盐)、多(铌酸盐-钛酸盐)、多(钽酸盐-钛酸盐)、多(钒酸盐-锆酸盐)、多(铌酸盐-锆酸盐)、多(钽酸盐-锆酸盐)、多(钒酸盐-铪酸盐)、多(铌酸盐-铪酸盐)、多(钽酸盐-铪酸盐)、多(钒酸盐-铌酸盐)、多(钒酸盐-钽酸盐)、多(铌酸盐-钽酸盐)、多(钒酸盐-铌酸盐-钛酸盐)、多(钒酸盐-钽酸盐-钛酸盐)、多(铌酸盐-钽酸盐-钛酸盐)、多(钒酸盐-铌酸盐-锆酸盐)、多(钒酸盐-钽酸盐-锆酸盐)、多(铌酸盐-钽酸盐-锆酸盐)、多(钒酸盐-铌酸盐-铪酸盐)、多(钒酸盐-钽酸盐-铪酸盐)、多(铌酸盐-钽酸盐-铪酸盐)、多(钒酸盐-铌酸盐-钽酸盐-钛酸盐)、多(钒酸盐-铌酸盐-钽酸盐-锆酸盐)和多(钒酸盐-铌酸盐-钽酸盐-铪酸盐)。

[0146] 优选的多(钒酸盐)为四(钒酸盐)、六(钒酸盐)、十(钒酸盐)和十二(钒酸盐)。更优选的多(钒酸盐)为六(钒酸盐)和十(钒酸盐)。

[0147] 优选的多(铌酸盐)为四(铌酸盐)、六(铌酸盐)、十(铌酸盐)和十二(铌酸盐)。更优选的多(铌酸盐)为六(铌酸盐)和十(铌酸盐)。

[0148] 优选的多(钽酸盐)为四(钽酸盐)、六(钽酸盐)、十(钽酸盐)和十二(钽酸盐)。更优选的多(钽酸盐)为六(钽酸盐)和十(钽酸盐)。

[0149] 优选的多(钒酸盐-铌酸盐)为四(钒酸盐-铌酸盐)、六(钒酸盐-铌酸盐)、十(钒酸盐-铌酸盐)和十二(钒酸盐-铌酸盐)。更优选的多(钒酸盐-铌酸盐)为六(钒酸盐-铌酸盐)和十(钒酸盐-铌酸盐)。

[0150] 优选的多(钒酸盐-钽酸盐)为四(钒酸盐-钽酸盐)、六(钒酸盐-钽酸盐)、十(钒酸盐-钽酸盐)和十二(钒酸盐-钽酸盐)。更优选的多(钒酸盐-钽酸盐)为六(钒酸盐-钽酸盐)

和十(钒酸盐-钼酸盐)。

[0151] 优选的多(铌酸盐-钼酸盐)为四(铌酸盐-钼酸盐)、六(铌酸盐-钼酸盐)、十(铌酸盐-钼酸盐)和十二(铌酸盐-钼酸盐)。更优选的多(铌酸盐-钼酸盐)为六(铌酸盐-钼酸盐)和十(铌酸盐-钼酸盐)。

[0152] 在本发明的一个优选实施方式中,所述制剂中的多金属氧酸盐化合物中含有的多金属氧酸盐簇由式(1)表示:

[0153] $[M_{x_1}^1 M_{x_2}^2 O_y]^m$ 式(1)

[0154] 其中:

[0155] M^1 为优选选自V、Nb和Ta的一种或者两种或三种第5族元素的混合物,其中优选 M^1 为V与Nb、V与Ta、Nb与Ta、或V、Nb与Ta的混合物;

[0156] M^2 为优选选自Ti、Zr和Hf的一种或多种第4族元素的混合物,其中优选 M^2 为Ti、Zr或Hf,更优选为Ti;

[0157] O为氧;

[0158] x_1 为3至40的整数,优选为4至32,更优选为6至24,甚至更优选为6至12,最优选为10;

[0159] x_2 为0至40的整数,优选为0至32,更优选为0至24,甚至更优选为1至12,最优选为1、2、3、4、5、6、7、8、9或10;

[0160] 其中优选 $x_1+x_2=3$ 至40,优选为4至32,更优选为6至24,甚至更优选为6至12,最优选为10;

[0161] y 为8至160的整数,优选为12至120,更优选为22至96,甚至更优选为28至72,最优选为28至40;并且

[0162] m 表示多金属氧酸盐簇的总电荷,其中优选 $m=S_1*x_1+S_2*x_2-2*y$,其中 S_1 表示 M^1 的氧化态值,优选 S_1 为2、3、4或5,更优选 S_1 为5,并且 S_2 表示 M^2 的氧化态值,优选 S_2 为2、3或4,更优选 S_2 为4。

[0163] 在本发明的一个更优选的实施方式中,所述制剂中的多金属氧酸盐化合物中含有的多金属氧酸盐簇由式(1)表示:

[0164] $[M_{x_1}^1 M_{x_2}^2 O_y]^m$ 式(1)

[0165] 其中:

[0166] M^1 为选自V、Nb和Ta的一种或者两种或三种第5族元素的混合物,其中优选 M^1 为V与Nb、V与Ta、Nb与Ta、或V、Nb与Ta的混合物;

[0167] M^2 为Ti、Zr或Hf,优选为Ti;

[0168] O为氧;

[0169] x_1 为3至40的整数,优选为4至32,更优选为6至24,甚至更优选为6至12,最优选为10;

[0170] x_2 为0至40的整数,优选为0至32,更优选为0至24,甚至更优选为1至12,最优选为1、2、3、4、5、6、7、8、9或10;

[0171] 其中 $x_1+x_2=3$ 至40,优选为4至32,更优选为6至24,甚至更优选为6至12,最优选为10;

[0172] y 为8至160的整数,优选为12至120,更优选为22至96,甚至更优选为28至72,最优选

选为28至40;并且

[0173] m表示多金属氧酸盐簇的总电荷,其中

[0174] $m = S1 * x1 + S2 * x2 - 2 * y$,其中S1为5,S2为4。

[0175] 在本发明的一个最优选的实施方式中,所述制剂中的多金属氧酸盐化合物中含有的多金属氧酸盐簇由式(1)表示:

[0176] $[M_{x1}^1 M_{x2}^2 O_y]^m$ 式(1)

[0177] 其中:

[0178] M^1 为V与Nb、V与Ta、Nb与Ta、或V、Nb与Ta的混合物;

[0179] M^2 为Ti;

[0180] O为氧;

[0181] x1为4至32的整数,优选为6至24,更优选为6至12,最优选为10;

[0182] x2为0至32的整数,优选为0至24,更优选为1至12,最优选为1、2、3、4、5、6、7、8、9或10;

[0183] 其中 $x1 + x2 = 4$ 至32,优选为6至24,更优选为6至12,最优选为10;

[0184] y为12至120的整数,优选为22至96,更优选为28至72,最优选为28至40;

[0185] m表示多金属氧酸盐簇的总电荷,并且

[0186] $m = S1 * x1 + S2 * x2 - 2 * y$,其中S1为5,S2为4。

[0187] 式(1)的特别优选的实施方式为以下式(1-1)至式(1-9):

[0188] $[M_4^1 O_{12}]^{4-}$ 式(1-1)

[0189] $[M_6^1 O_{19}]^{8-}$ 式(1-2)

[0190] $[M_7^1 O_{22}]^{9-}$ 式(1-3)

[0191] $[M_{10}^1 O_{28}]^{6-}$ 式(1-4)

[0192] $[M_{12}^1 O_{40}]^{14-}$ 式(1-5)

[0193] $[M_{20}^1 O_{54}]^{8-}$ 式(1-6)

[0194] $[M_{24}^1 O_{72}]^{24-}$ 式(1-7)

[0195] $[M_{27}^1 O_{76}]^{17-}$ 式(1-8)

[0196] $[M_{32}^1 O_{96}]^{32-}$ 式(1-9)

[0197] 其中 M^1 为V、Nb或Ta;或者V与Nb、V与Ta、Nb与Ta、或V、Nb与Ta的混合物。

[0198] 在所述混合物中,个别组分(V和Nb、V和Ta、Nb和Ta、或V、Nb和Ta)可以根据 M^1 的相应下标以任何整数比例存在。

[0199] 最优选式(1-2)和式(1-4)。

[0200] 任选地,在式(1-1)至式(1-9)中,一个或多个 M^1 可用 M^2 替换,其中 M^2 为Ti、Zr或Hf,优选为Ti。每这样替换一次 M^1 ,所述多金属氧酸盐簇的总负电荷增加1。在这种情况下, M^2 的八面体配位被保留。

[0201] 特别优选的实施方式为以下式(1-2-1)至式(1-2-4)以及式(1-4-1)至式(1-4-8):

[0202] $[M_5^1 M^2 O_{19}]^{9-}$ 式(1-2-1)

[0203] $[M_4^1 M_2^2 O_{19}]^{10-}$ 式(1-2-2)

[0204] $[M_3^1 M_3^2 O_{19}]^{11-}$ 式(1-2-3)

[0205] $[M_2^1 M_4^2 O_{19}]^{12-}$ 式(1-2-4)

[0206] $[M^1_9M^2_{28}O_{28}]^{7-}$ 式(1-4-1)

[0207] $[M^1_8M^2_2O_{28}]^{8-}$ 式(1-4-2)

[0208] $[M^1_7M^2_3O_{28}]^{9-}$ 式(1-4-3)

[0209] $[M^1_6M^2_4O_{28}]^{10-}$ 式(1-4-4)

[0210] $[M^1_5M^2_5O_{28}]^{11-}$ 式(1-4-5)

[0211] $[M^1_4M^2_6O_{28}]^{12-}$ 式(1-4-6)

[0212] $[M^1_3M^2_7O_{28}]^{13-}$ 式(1-4-7)

[0213] $[M^1_2M^2_8O_{28}]^{14-}$ 式(1-4-8)

[0214] 其中 M^1 为V、Nb或Ta;或者V与Nb、V与Ta、Nb与Ta、或V、Nb与Ta的混合物;并且 M^2 为Ti、Zr或Hf,优选为Ti。

[0215] 在本发明的一个优选实施方式中,所述制剂中的多金属氧酸盐化合物还含有一种或多种阳离子,所述阳离子彼此独立地选自 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 $NH_{4-a}R_a^+$ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} ,其中R为有机基团;并且a为0至4的整数,优选为0或4,更优选为4。

[0216] 优选地,R在每次出现时彼此独立地选自具有1至10个碳原子的烷基基团或具有1至10个碳原子的羟基烷基基团,更优选具有1至4个碳原子的烷基基团或具有1至4个碳原子的羟基烷基基团,最优选甲基、乙基、1-丙基、2-丙基、1-丁基、2-丁基、叔丁基、羟基甲基、1-羟基乙基、1-羟基丙基、2-羟基丙基、1-羟基丁基和2-羟基丁基。

[0217] 特别优选 $NH_{4-a}R_a^+$ 中所有的R都相同。

[0218] 优选地,基于所述制剂的总质量,所述制剂中的多金属氧酸盐化合物的含量在0.1%至50%w/w范围内,优选为0.5%至40%w/w,更优选为1%至30%w/w。

[0219] 在本发明的一个优选实施方式中,所述一种或多种制剂介质是溶液介质和/或分散液介质。对所述制剂介质进行选择以改善制剂的适用性、润湿性、沉积特性、填充特性和/或稳定性。任何制剂介质都可以使用,只要它能溶解或分散根据本发明的制剂中包含的多金属氧酸盐化合物即可。

[0220] 在本发明的一个更优选的实施方式中,所述一种或多种制剂介质选自水、醇、羧酸及其混合物。

[0221] 在本发明的一个最优选的实施方式中,所述一种或多种制剂介质选自水、醇及其混合物。

[0222] 优选的醇为C1-C12烷基醇、C1-C4烷氧基-C1-C12烷基醇、C6-C10芳基醇和/或C6-C10芳基-C1-C4烷基醇,如优选为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、烯丙醇、乙烯醇、甲氧基丙醇、甲氧基丁醇、甲氧基戊醇、甲氧基己醇、甲氧基庚醇、甲氧基辛醇、甲氧基壬醇、甲氧基癸醇、乙氧基丙醇、乙氧基丁醇、乙氧基戊醇、乙氧基己醇、乙氧基庚醇、乙氧基辛醇、乙氧基壬醇、乙氧基癸醇、苯酚、甲酚、萘酚和苯甲醇。

[0223] 优选的羧酸为C1-C12烷基羧酸、C6-C10芳基羧酸和/或C6-C10芳基-C1-4烷基羧酸,如优选为甲酸、乙酸、丙酸、苯甲酸和二苯乙醇酸。

[0224] 特别优选的制剂介质选自1-甲氧基-2-丙醇、正丁醇、1-甲氧基-2-丁醇与水的混合物以及正丁醇与水的混合物。

[0225] 优选在本发明中使用上述制剂介质的任何二元、三元、四元或更高元混合物。

[0226] 在本发明的一个优选实施方式中,所述制剂还包含(iii)选自表面活性剂、润湿和

分散剂、粘附促进剂和聚合物基质的一种或多种添加剂。

[0227] 优选的表面活性剂是表面活性物质,优选包括表面活性金属氧化物和/或表面活性有机化合物。表面活性有机化合物可以包括非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和两性表面活性剂,并且它们可以是配位的或非配位的。

[0228] 非离子表面活性剂的实例包括聚氧乙烯烷基醚,如聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯油基醚和30聚氧乙烯鲸蜡基醚;聚氧乙烯脂肪酸二酯;聚氧乙烯脂肪酸单酯;聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段聚合物;乙炔醇;乙炔二醇;乙炔醇的聚乙氧基化物;乙炔二醇衍生物,如乙炔二醇的聚乙氧基化物;含氟表面活性剂,例如FLUORAD(商品名,由Sumitomo 3M有限公司制造)、MEGAFAC(商品名,由DIC公司制造)、SURFLON(商品名,由Asahi Glass有限公司制造);或有机硅氧烷表面活性剂,例如KP341(商品名,由Shin-Etsu Chemical有限公司制造)等等。所述乙炔二醇的实例包括3-甲基-1-丁炔-3-醇、3-甲基-1-戊炔-3-醇、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇、2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、2,5-二甲基-3-10己炔-2,5-二醇、2,5-二甲基-2,5-己烷-二醇等等。

[0229] 阴离子表面活性剂的实例包括烷基二苯基醚二磺酸的铵盐或有机胺盐、烷基二苯基醚磺酸的铵盐或有机胺盐、烷基苯磺酸的铵盐或有机胺盐、聚氧乙烯烷基醚硫酸的铵盐或有机胺盐、烷基硫酸的铵盐或有机胺盐等。

[0230] 两性表面活性剂的实例包括2-烷基-N-羧甲基-N-20羟基乙基咪唑鎓甜菜碱、月桂酸酰胺丙基羟基甜菜碱等。

[0231] 优选的表面活性金属氧化物选自氧化铝、氧化钙、二氧化硅和氧化锌。这些表面活性金属氧化物优选作为细粉存在,更优选作为纳米粒子存在,它们任选地经表面处理。

[0232] 优选的表面活性有机化合物为表面活性非聚合物化合物或表面活性聚合物有机化合物,其中所述表面活性非聚合物化合物优选选自任选地功能化和/或改性的醇、烷氧化物、芳烃、酮、酯、改性脲、硅烷、硅氧烷和皂基泡沫稳定剂;其中所述表面活性聚合物化合物优选选自任选地功能化和/或改性的羟基聚酯、马来酸酯树脂、聚丙烯酸酯、聚醚、聚酯、聚硅烷、有机硅树脂和蜡;并且它们任选地作为共聚物存在。在一个优选实施方式中,所述表面活性有机化合物作为溶液使用。

[0233] 优选的硅烷为聚醚改性的硅烷、聚酯改性的硅烷和聚醚聚酯改性的硅烷。优选的硅氧烷为聚醚改性的硅氧烷、聚酯改性的硅氧烷和聚醚聚酯改性的硅氧烷。

[0234] 优选的聚丙烯酸酯为改性的聚丙烯酸酯,优选为有机硅改性的聚丙烯酸酯、聚醚大分子单体改性的聚丙烯酸酯,以及有机硅和聚醚大分子单体改性的聚丙烯酸酯,它们任选地作为共聚物存在。

[0235] 优选的聚硅烷为聚醚改性的聚硅烷(例如PEG-硅烷6-9)、聚酯改性的聚硅烷和聚醚聚酯改性的聚硅烷。

[0236] 优选的有机硅树脂为聚醚改性的聚硅氧烷,优选为聚醚改性的聚二烷基硅氧烷,更优选为聚醚改性的聚甲基烷基硅氧烷,最优选为聚醚改性的聚二甲基硅氧烷和聚醚改性的羟基官能团聚二甲基硅氧烷;聚酯改性的聚硅氧烷,优选为聚二烷基硅氧烷,更优选为聚酯改性的聚甲基烷基硅氧烷,最优选为聚酯改性的聚二甲基硅氧烷和聚酯改性的羟基官能团聚二甲基硅氧烷;聚醚聚酯改性的聚硅氧烷,优选为聚醚聚酯改性的聚二烷基硅氧烷,更优选为聚醚聚酯改性的聚甲基烷基硅氧烷,最优选为聚醚聚酯改性的聚二甲基硅氧烷和聚

醚聚酯改性的羟基官能团聚二甲基硅氧烷;环氧官能团聚硅氧烷,优选为环氧官能团聚二烷基硅氧烷,更优选为环氧官能团聚甲基烷基硅氧烷,最优选为环氧官能团聚二甲基硅氧烷;丙烯酰基官能团聚硅氧烷,优选为丙烯酰基官能团聚二烷基硅氧烷,更优选为丙烯酰基官能团聚甲基烷基硅氧烷,最优选为丙烯酰基官能团聚二甲基硅氧烷;聚醚改性的丙烯酰基官能团聚硅氧烷,优选为聚醚改性的丙烯酰基官能团聚二烷基硅氧烷,更优选为聚醚改性的丙烯酰基官能团聚甲基烷基硅氧烷,最优选为聚醚改性的丙烯酰基官能团聚二甲基硅氧烷;聚酯改性的丙烯酰基官能团聚硅氧烷,优选为聚酯改性的丙烯酰基官能团聚二烷基硅氧烷,更优选为聚酯改性的丙烯酰基官能团聚甲基烷基硅氧烷,最优选为聚酯改性的丙烯酰基官能团聚二甲基硅氧烷;以及芳烷基改性的聚硅氧烷,优选为芳烷基改性的聚二烷基硅氧烷,更优选为芳烷基改性的聚甲基烷基硅氧烷,最优选为芳烷基改性的聚二甲基硅氧烷;它们任选地作为共聚物存在。

[0237] 优选的表面活性剂可从德国韦塞尔的BYK-Chemie有限公司商购,并作为表面添加剂提供。优选的表面活性剂为BYK-300、BYK-301、BYK-302、BYK-306、BYK-307、BYK-310、BYK-313、BYK-315N、BYK-320、BYK-322、BYK-323、BYK-325N、BYK-326、BYK-327、BYK-329、BYK-330、BYK-331、BYK-332、BYK-333、BYK-342、BYK-345、BYK-346、BYK-347、BYK-348、BYK-349、BYK-350、BYK-352、BYK-354、BYK-355、BYK-356、BYK-358N、BYK-359、BYK-360P、BYK-361N、BYK-364P、BYK-366P、BYK-368P、BYK-370、BYK-375、BYK-377、BYK-378、BYK-381、BYK-390、BYK-392、BYK-394、BYK-399、BYK-2616、BYK-3400、BYK-3410、BYK-3420、BYK-3450、BYK-3451、BYK-3455、BYK-3456、BYK-3480、BYK-3481、BYK-3499、BYK-3550、BYK-3560、BYK-3565、BYK-3566、BYK-3750、BYK-3751、BYK-3752、BYK-3753、BYK-3754、BYK-3760、BYK-3761、BYK-3762、BYK-3763、BYK-3764、BYK-3770、BYK-3771、BYK-3780、BYK-3900P、BYK-3902P、BYK-3931P、BYK-3932P、BYK-3933P、BYK-8020、BYK-8070、BYK-9890、BYK-DYNWET 800、BYK-S 706、BYK-S 732、BYK-S 740、BYK-S 750N、BYK-S 760、BYK-S 780、BYK-S782、BYK-SILCELAN 3700、BYK-SILCLEAN 3701、BYK-SILCLEAN 3710、BYK-SILCLEAN 3720、BYK-UV 3500、BYK-UV 3505、BYK-UV 3510、BYK-UV 3530、BYK-UV 3535、BYK-UV 3570、BYK-UV 3575、BYK-UV 3576、BYKETOL-AQ、BYKETOL-OK、BYKETOL-PC、BYKETOL-SPECIAL、BYKETOL-WA、NANOBYK-3603、NANOBYK-3605、NANOBYK-3620、NANOBYK-3650、NANOBYK-3652和NANOBYK-3822。

[0238] 本发明所用的润湿和分散剂是为含有细固体粒子的制剂提供润湿和/或稳定效果的添加剂。它们导致固体粒子精细且均匀地分布在制剂介质(优选液体制剂介质)中,并确保这些体系的长期稳定性。所述制剂介质可包含水和多种不同极性的有机溶剂。此外,它们可以改善固体的润湿性,并通过多种机制(例如通过静电效应、空间效应等)防止粒子絮凝。

[0239] 优选地,所述润湿和分散剂为具有选自以下的极性官能团的有机聚合物或有机共聚物:氨基基团;酰胺基团;氨基甲酸酯基团;碳酸酯基团;酸性基团,优选硼酸基团、羟基硼酸基团、羧酸基团、硫酸基团、磺酸基团、磷酸基团、膦酸基团、次膦酸基团;酯基团,优选硼酸酯基团、羟基硼酸酯基团、羧酸酯基团、硫酸酯基团、磺酸酯基团、磷酸酯基团、膦酸酯基团和次膦酸酯基团;醚基团;羟基基团;酮基基团;以及脲基基团;其中所述有机聚合物或共聚物可以作为缀合物、衍生物和/或盐存在,优选作为盐存在。优选的盐为铵盐、烷基铵盐、烷基醇铵盐或碱金属盐,如优选Li、Na、K和Rb盐。所述极性官能团也可称为颜料亲和基团或填充剂亲和基团。在一个优选实施方式中,所述润湿和分散剂作为溶液使用。

[0240] 更优选地,所述润湿和分散剂是选自以下的有机聚合物或有机共聚物:丙烯酸酯;酰胺;羧酸;以及酯;其中,所述有机聚合物或共聚物可以作为缀合物、衍生物和/或盐存在,优选作为盐存在;其中,它们可以用如上所述的一个或多个极性官能团进一步官能化。优选的盐为铵盐、烷基铵盐、烷基醇铵盐或碱金属盐,如优选Li、Na、K和Rb盐。在一个优选实施方式中,所述润湿和分散剂作为溶液使用。

[0241] 所述润湿和分散剂可以作为混合物存在,优选作为与聚硅氧烷共聚物的混合物存在。

[0242] 优选的润湿和分散剂可从德国韦塞尔的BYK-Chemie有限公司商购。优选的润湿和分散剂为ANTI-TERRA-202、ANTI-TERRA-203、ANTI-TERRA-204、ANTI-TERRA-205、ANTI-TERRA-210、ANTI-TERRA-250、ANTI-TERRA-U、ANTI-TERRA-U 80、ANTI-TERRA-U 100、BYK-151、BYK-153、BYK-154、BYK-155/35、BYK-156、BYK-220S、BYK-1160、BYK-1162、BYK-1165、BYK-9076、BYK-9077、BYK-GO 8702、BYK-GO 8720、BYK-P 104、BYK-P 104S、BYK-P 105、BYK-SYNERGIST 2100、BYK-SYNERGIST 2105、BYK-W900、BYK-W 903、BYK-W 907、BYK-W 908、BYK-W 909、BYK-W 940、BYK-W 961、BYK-W 966、BYK-W 969、BYK-W 972、BYK-W 974、BYK-W 980、BYK-W 985、BYK-W 995、BYK-W 996、BYK-W 9010、BYK-W 9011、BYK-W 9012、BYKJET-9131、BYKJET-9132、BYKJET-9133、BYKJET-9142、BYKJET-9150、BYKJET-9151、BYKJET-9152、BYKJET-9170、BYKJET-9171、BYKUMEN、DISPERBYK、DISPERBYK-101N、DISPERBYK-102、DISPERBYK-103、DISPERBYK-106、DISPERBYK-107、DISPERBYK-108、DISPERBYK-109、DISPERBYK-110、DISPERBYK-111、DISPERBYK-115、DISPERBYK-118、DISPERBYK-130、DISPERBYK-140、DISPERBYK-142、DISPERBYK-145、DISPERBYK-161、DISPERBYK-162、DISPERBYK-162TF、DISPERBYK-163、DISPERBYK-163TF、DISPERBYK-164、DISPERBYK-165、DISPERBYK-166、DISPERBYK-167、DISPERBYK-167TF、DISPERBYK-168、DISPERBYK-168TF、DISPERBYK-169、DISPERBYK-170、DISPERBYK-171、DISPERBYK-174、DISPERBYK-180、DISPERBYK-181、DISPERBYK-182、DISPERBYK-184、DISPERBYK-185、DISPERBYK-187、DISPERBYK-190、DISPERBYK-190BF、DISPERBYK-191、DISPERBYK-192、DISPERBYK-193、DISPERBYK-194N、DISPERBYK-199、DISPERBYK-199BF、DISPERBYK-2000、DISPERBYK-2001、DISPERBYK-2008、DISPERBYK-2009、DISPERBYK-2010、DISPERBYK-2012、DISPERBYK-2013、DISPERBYK-2014、DISPERBYK-2015、DISPERBYK-2015BF、DISPERBYK-2018、DISPERBYK-2019、DISPERBYK-2022、DISPERBYK-2023、DISPERBYK-2025、DISPERBYK-2026、DISPERBYK-2030、DISPERBYK-2050、DISPERBYK-2055、DISPERBYK-2059、DISPERBYK-2060、DISPERBYK-2061、DISPERBYK-2062、DISPERBYK-2070、DISPERBYK-2080、DISPERBYK-2081、DISPERBYK-2096、DISPERBYK-2117、DISPERBYK-2118、DISPERBYK-2150、DISPERBYK-2151、DISPERBYK-2152、DISPERBYK-2155、DISPERBYK-2155TF、DISPERBYK-2157、DISPERBYK-2158、DISPERBYK-2159、DISPERBYK-2163、DISPERBYK-2163TF、DISPERBYK-2164、DISPERBYK-2190、DISPERBYK-2200、DISPERBYK-2205、DISPERBYK-2290、DISPERBYK-2291、DISPERPLAST-1142、DISPERPLAST-1148、DISPERPLAST-1150、DISPERPLAST-1180、DISPERPLAST-I和DISPERPLAST-P。

[0243] 优选的粘附促进剂为嵌段共聚物,优选高分子量嵌段共聚物;具有官能团的共聚物,优选具有酸性基团的羟基官能团共聚物、用马来酸酐官能化的苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)、用马来酸酐官能化的羧化SEBS、用甲基丙烯酸缩水甘油酯官能化的

SEBS、用马来酸酐官能化的聚烯烃嵌段共聚物和用马来酸酐官能化的乙烯辛烯共聚物；以及具有官能团的聚合物，优选具有酸性基团的聚合物，以及用马来酸酐官能团化的聚丙烯。在一个优选实施方式中，所述粘附促进剂作为溶液使用。

[0244] 优选的粘附促进剂可从德国韦塞尔的BYK-Chemie有限公司商购。优选的粘附促进剂为BYK-4500、BYK-4509、BYK-4510、BYK-4511、BYK-4512、BYK-4513、SCONA TPKD 8102PCC、SCONA TSIN 4013GC、SCONA TSPOE 1002GBLL、SCONA TPPP 2112FA、SCONA TPPP 2112GA、SCONA TPPP 8112GA、SCONA TSKD 9103、SCONA TPPP 8112FA、SCONA TPKD 8304PCC和SCONA TSPP 10213GB。

[0245] 优选的聚合物基质为聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚甲基戊烯和有机硅。

[0246] 特别优选两种或更多种上述添加剂的组合存在于所述制剂中。

[0247] 在本发明的一个优选实施方式中，基于所述制剂的总质量，所述制剂中添加剂的含量为 $>0\%$ 至 $\leq 10\%w/w$ ，优选为 $>0.01\%$ 至 $<9\%w/w$ ，更优选为 $>0.05\%$ 至 $<7.5\%w/w$ ，最优选为 $>0.1\%$ 至 $<5.0\%w/w$ 。

[0248] 在本发明的一个优选实施方式中，所述制剂包含可用作其它金属氧化物前体的一种或多种其它金属络合物。在这种情况下，可以形成包含由所述多金属氧酸盐化合物得到的金属氧化物和由所述其它金属氧化物前体得到的其它金属氧化物的混合光学金属氧化物层。

[0249] 优选的其它金属络合物包含一种或多种三价或四价金属，优选选自Sc、Y、La、Ti、Zr、Hf和Sn，更优选包含选自Ti、Zr、Hf和Sn的一种或多种四价金属。

[0250] 在本发明的一个优选实施方式中，所述制剂除所述多金属氧酸盐化合物外还包含一种、两种、三种、四种或更多种其它金属络合物，其中优选所述其它金属络合物中的每一种都含有选自无机配体或有机配体的配体。优选的无机配体是任选地去质子化的卤化物、磷酸、磺酸、硝酸和水。优选的有机配体为任选地去质子化的醇、羧酸、氰酸酯、异氰酸酯、1,3-二酮、 β -酮酸、 β -酮酯、有机膦酸、有机磺酸、脲、异羟肟酸、二羟基苯、羟基苯甲酸、二羟基苯甲酸、没食子酸、二羟基萘、葱二醇、羟基葱酮、葱三醇、1,8,9-葱三酚、卤代烃、芳烃、杂芳烃、酯、儿茶酚、香豆素及其衍生物。

[0251] 这些其它金属络合物的存在允许调整由其制备的光学金属氧化物层的某些特性，例如材料硬度、收缩率、折射率、透明度、吸收率和雾度抑制。

[0252] 优选地，所述制剂中多金属氧酸盐化合物与一种或多种其它金属络合物之间的质量比 w/w 在1:100至100:1的范围内，优选为1:10至10:1，更优选为1:5至5:1。

[0253] 优选基于所述制剂的总质量，所述制剂中含有的多金属氧酸盐化合物和所述其它金属络合物的总含量在 0.1% 至 $50\%w/w$ 的范围内，优选为 0.5% 至 $40\%w/w$ ，更优选为 1% 至 $30\%w/w$ 。

[0254] 在本发明的一个优选实施方式中，所述制剂是适用于喷墨印刷的油墨制剂。油墨制剂的典型要求为表面张力在 $20mN/m$ 至 $30mN/m$ 的范围内且粘度在 $5mPa \cdot s$ 至 $10mPa \cdot s$ 的范围内。

[0255] 制备光学金属氧化物层的方法

[0256] 本发明涉及一种制备光学金属氧化物层的方法，其中所述方法包括以下步骤(a)

至(c)：

[0257] (a) 提供根据本发明的制剂；

[0258] (b) 将所述制剂施加到基底表面；以及

[0259] (c) 将所述制剂在所述基底的所述表面上转化为光学金属氧化物层。

[0260] 在本发明的一个优选实施方式中，所述制备光学金属氧化物层的方法的步骤(a)中提供的制剂为适用于喷墨印刷的油墨制剂。油墨制剂的典型要求为表面张力在20mN/m至30mN/m的范围内且粘度在5mPa·s至10mPa·s的范围内。

[0261] 在根据本发明的制备光学金属氧化物层的方法的一个优选实施方式中，所述制剂在步骤(b)中通过沉积方法施加到基底表面。优选的沉积方法为液滴流延、涂覆或印刷。更优选的涂覆方法为旋涂、喷涂、狭缝式涂覆或狭缝式模头涂覆。更优选的印刷方法为柔版印刷、凹版印刷、喷墨印刷、EHD印刷、平版印刷或丝网印刷。最优选喷涂和喷墨印刷。

[0262] 取决于要解决的具体问题，所述制剂需要通过涂覆方法沉积为覆盖基底的整个表面的均质又致密的薄层，或者所述制剂需要以结构化方式局部沉积，因此需要印刷方法。涂覆和印刷方法都要求制剂以适当的方式配制，以符合相应的涂覆和印刷方法的物理化学需求，以及符合有关要涂覆或印刷的基底的表面的某些需求。

[0263] 在根据本发明的制备光学金属氧化物层的方法的一个优选实施方式中，所述基底的表面通过表面清洗工艺进行预处理。优选的表面清洗工艺为硅晶圆清洗工艺，如以下文献中所述：W.Kern, 硅晶圆清洗技术的发展(The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology), J.Electrochem.Soc., 第137卷, 6, 1990, 1887-1892, 以及微电子的新工艺技术(New Process Technologies for Microelectronics), RCA Review 1970, 31, 2, 185-454。这些硅晶圆清洗工艺包括涉及清洗溶剂(例如异丙醇(IPA))的湿式清洗工艺；涉及过氧化氢溶液(例如食人鱼溶液、SC1和SC2)、胆碱溶液或HF溶液的湿式蚀刻工艺；涉及化学气相蚀刻、UV/臭氧处理或辉光放电技术(例如O₂等离子体蚀刻)的干式蚀刻工艺；以及涉及刷子擦洗、流体喷射或超声波技术(超声波处理)的机械工艺。基底的表面还可以通过硅烷化或原子层沉积(ALD)工艺进行预处理。所述基底的表面的预处理用于调节表面的疏水性/亲水性。这可以改善所述基底的表面上的光学金属氧化物层的粘附和填充特性。

[0264] 在一个更优选的实施方式中，将涉及清洗溶剂(例如异丙醇(IPA))的湿式清洗工艺与涉及过氧化氢溶液(例如食人鱼溶液、SC1和SC2)、胆碱溶液或HF溶液的湿式蚀刻工艺、涉及化学气相蚀刻、UV/臭氧处理或辉光放电技术(如O₂等离子体蚀刻)的干式蚀刻工艺以及涉及刷子擦洗、流体喷射或超声波技术(超声波处理)的机械工艺中的一种或多种组合。

[0265] 在一个最优选的实施方式中，将涉及清洗溶剂(例如异丙醇(IPA))的湿式清洗工艺与涉及刷子擦洗、流体喷射或超声波技术(超声波处理)的机械工艺和涉及过氧化氢溶液(例如食人鱼溶液、SC1和SC2)、胆碱溶液或HF溶液的湿式蚀刻工艺组合。

[0266] 在本发明的一个优选实施方式中，将所述制备光学金属氧化物层的方法的步骤(b)连续进行若干次，优选2至20次，更优选2至10次，最优选2、3、4或5次。

[0267] 在根据本发明的制备光学金属氧化物层的方法的一个优选实施方式中，在步骤(c)中通过经热处理和/或辐照处理，将所述制剂在所述基底的所述表面上转化为光学金属氧化物层。

[0268] 优选的热处理包括经受高达1200℃、优选高达600℃、更优选高达550℃、最优选高

达500℃的高温。热处理不限于任何特定的热处理方法或时间。取决于基底和制剂的类型，本领域技术人员能够确定合适的热处理方法和时间。

[0269] 优选的辐照处理包括经受红外 (IR) 光、可见 (Vis) 光和/或紫外 (UV) 光。IR光的波长为>800nm。Vis光的波长为400至800nm。UV光的波长为<400nm并且可以包括极紫外光 (EUV)。辐照处理不限于任何特定的辐照处理方法或时间。取决于基底和制剂的类型，本领域技术人员能够确定合适的辐照处理方法和时间。

[0270] 在根据本发明的制备光学金属氧化物层的方法的一个更优选的实施方式中，在步骤 (c) 中通过在40℃至150℃、优选50℃至120℃、更优选60℃至100℃的温度下预烘烤 (软烘烤)；然后在150℃至600℃、优选250℃至550℃、更优选300℃至500℃的温度下烘烤 (硬烘烤、烧结或退火)，将所述制剂在所述基底的所述表面上转化为光学金属氧化物层。

[0271] 预烘烤 (软烘烤) 的目的是从液滴流延、涂覆或印刷的膜中除去挥发性和低沸点的组分，如挥发性和低沸点的制剂介质或添加剂。预烘烤优选进行1至10分钟的时间段。预烘烤后，得到金属氧化物前体或金属氧化物前体混合物的基底粘附膜的层。所述膜可能还包含残余的制剂介质或添加剂。

[0272] 在根据本发明的制备光学金属氧化物层的方法的一个替代的更优选的实施方式中，可以省略预烘烤，从而在步骤 (c) 中直接通过在150℃至600℃、优选250℃至550℃、更优选300℃至500℃的温度下烘烤 (硬烘烤、烧结或退火) 将所述制剂在所述基底的所述表面上转化为光学金属氧化物层。

[0273] 烘烤 (硬烘烤、烧结或退火) 的目的是将所述基底上的金属氧化物前体或金属氧化物前体混合物层转化为金属氧化物层。此外，通过烘烤处理，可以调整金属氧化物层的最终特性。烘烤优选进行1至300分钟、优选1至60分钟的时间段，以达到>2.0的折射率 (RI)。

[0274] 预烘烤和烘烤可以在环境气氛或氧含量增加的气氛下进行以分解不需要的有机组分，此举可导致形成金属氧化物层时活化能降低。

[0275] 在根据本发明的制备光学金属氧化物层的方法的一个优选实施方式中，所述基底是包括形貌特征的图案化基底，并且所述金属氧化物形成了覆盖所述基底表面并填充所述形貌特征的涂层。因此，所述形貌特征被所述金属氧化物填充和调平。

[0276] 优选的形貌特征包括例如间隙、凹槽、沟槽和通孔。形貌特征可以均匀或不均匀地分布在基底的表面上。优选地，它们作为阵列或光栅布置在基底表面上。优选所述形貌特征具有不同的长度、宽度、直径以及不同的纵横比。优选所述形貌特征的纵横比是1:20至20:1，更优选1:10至10:1。纵横比定义为结构的宽度与其高度 (或深度) 之比。从尺寸的观点看，形貌特征的深度优选在10nm至10μm的范围内，更优选为50nm至5μm，最优选为100nm至1μm。

[0277] 还优选形貌特征倾向一定角度，如为10°至80°、优选为20°至60°、更优选为30°至50°、最优选为约40°的角度。这些倾向性形貌特征也称为倾斜或闪耀形貌特征。

[0278] 还可能需要用光学金属氧化物层局部填充形貌特征，要么完全填充，要么填充到一定程度，但不覆盖基底的没有要填充的形貌特征的相邻表面。

[0279] 因此，优选根据本发明的制备光学金属氧化物层的方法还包括以下步骤 (d)：

[0280] (d) 除去覆盖形貌特征顶部的所述光学金属氧化物层的一部分，从而得到填充的形貌特征，其中所述形貌特征的顶部的光学金属氧化物层的覆盖层被减少，优选达到0至100nm、更优选为0至50nm、最优选为0至20nm的覆盖层。

[0281] 步骤(d)在根据本发明的方法的步骤(a)至(c)之后发生。优选地,步骤(d)中的除去覆盖形貌顶部的所述光学金属氧化物层的一部分是通过使用如上所述的表面清洗工艺来进行。优选的表面清洗工艺为硅晶圆清洗工艺,如以下文献中所述:W.Kern,硅晶圆清洗技术的发展(The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology), J.Electrochem. Soc.,第137卷,6,1990,1887-1892,以及微电子的新工艺技术(New Process Technologies for Microelectronics),RCA Review 1970,31,2,185-454。这些硅晶圆清洗工艺包括涉及过氧化氢溶液(例如食人鱼溶液、SC1和SC2)、胆碱溶液或HF溶液的湿式蚀刻工艺;涉及化学气相蚀刻、UV/臭氧处理或辉光放电技术(例如O₂等离子体蚀刻)的干式蚀刻工艺;以及涉及刷子擦洗、流体喷射或超声波技术的机械工艺。

[0282] 所述基底优选为光学器件的基底。优选的基底由无机或有机基材,优选由无机基材制成。优选的无机基材含有选自陶瓷、玻璃、熔融二氧化硅、蓝宝石、硅、氮化硅、石英和透明聚合物或树脂的材料。对基底的几何形状没有特别限制,然而优选片材或晶圆。

[0283] 在所述制备光学金属氧化物层的方法的步骤(b)中,将所述制剂施加在基底的表面上,其中所述表面可以是基底的基材的表面或与基底的基材不同的材料的层的表面,其中这种层在施加所述制剂之前就已经形成。

[0284] 通过这种方式,不同的层的序列(层的叠层)可以在彼此顶部形成。还可以将这些层的叠层结构化,其中这些结构至少就直径、宽度和/或纵横比而言通常具有纳米级尺寸。

[0285] 光学器件

[0286] 最后,本发明涉及一种包含光学金属氧化物层的光学器件,所述器件可通过或是通过上述根据本发明的制备光学金属氧化物层的方法得到。优选所述光学器件为增强现实(AR)和/或虚拟现实(VR)器件。

[0287] 最后,本发明还涉及一种包含光学金属氧化物层的光学器件,所述器件是通过使用上述根据本发明的制剂来制备的。优选所述光学器件为增强现实(AR)和/或虚拟现实(VR)器件。

[0288] 下文的下列实施例进一步说明了本发明,所述实施例绝不应被视为限制性的。技术人员理解,可以在不脱离权利要求书中定义的发明精神和范围的情况下对发明进行各种修改、添加和变更。

[0289] 实施例

[0290] 分析和测量方法

[0291] 采用椭圆偏光法测定金属氧化物层的层厚度、折射率(n)和吸收指数(k)。使用J.A.Woolam的椭圆偏振仪M2000和三个不同的入射角(65°、70°和75°)进行测量。利用J.A.Woolam的软件CompleteEase分析测量数据,假设在600nm波长以上完全透明或几乎接近完全透明的特性,并应用B样条拟合得到折射率(n)和吸收指数(k)。光学常数从三至四个测量样品中取平均值,其中每个样品在软烘烤或硬烘烤后或在组合软烘烤和随后的硬烘烤后提供不同的层厚度。

[0292] 使用Agilent的UV/Vis/NIR分光光度计Cary 7000,在UMA设置下记录涂覆或未涂覆本发明中所述的金属氧化物层的任何片材和基底的光谱。采用双光束模式、600nm/min的扫描速度和4nm的谱带宽度、非偏振光,并应用350nm至700nm的光谱窗口进行测量。透射测量在相对于样品表面法线的入射角为6°的情况下进行。检测器与入射光180°对准。反射测

量在相对于样品表面法线的入射角为 6° 的情况下进行,检测器与入射光的角度达到 12° 。利用式1计算样品的吸收率,其中A表示涂覆样品的吸收率,R表示反射,T表示样品的透射。

[0293] $A=1-(R+T)$ 式1

[0294] 在TA Instruments的TGA Q 50上进行热重分析。在通常的测量模式下,在空气气氛中应用20K/分钟的升温速率将样品加热到 950°C 。

[0295] 元素分析结果作为服务从分析服务供应商处接收,其中根据DIN 51732:2014-07进行测量。

[0296] 使用Bruker Biospin有限公司的500MHz光谱仪测量NMR测量($^1\text{H-NMR}$)。

[0297] 对经受分析的分析物进行化学制浆后,在Spectro Arcos SOP的FHS12系统上进行ICP-OES金属分析。

[0298] 在Bruker Vertex 70上以ATR模式记录FTIR光谱,通常应用 4000 至 400cm^{-1} 的光谱窗口与 2cm^{-1} 的光谱分辨率。

[0299] 使用来自Tescan公司的Mira 3LMU或来自Carl Zeiss公司的Sigma 300VP或同样来自Carl Zeiss公司的Supra 35来记录SEM图像。

[0300] 在Bruker Datonics Ultraflex extreme上应用正离子模式记录MALDI-TOF-MS光谱,从而检测 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 离子以及类似离子(与以下物质的加合物:钠,钾,包括由内部重排导致水损失的离子)。在MALDI-MS中,主要产生单电荷离子($z=1$)。为了实现同位素分辨,以反射模式记录所示的光谱。smartbeam 2激光器(IR)的工作频率为1000Hz。通常,将分析物以10mg/ml的比例溶解在THF(如适用)中,并在打磨过的钢靶上制备 $0.5\mu\text{L}$ 液滴。使用DCTB(反式-2-[3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基-2-丙烯亚基]丙二腈)作为MALDI基质。

[0301] 基底涂覆(通常是晶圆)使用Suess的旋涂机(LabSpin 150i)进行。使用平坦基底的旋涂工艺如下:向静态石英晶圆上沉积 0.5ml 的涂层,然后在给定的旋转速度下进行30秒的旋转间隔,其中为达到最终旋转速度的加速度设为 $500\text{rpm}/\text{s}^2$ 。使用不同的旋转速度或者具有不同浓度的金属氧化物前体或不同金属氧化物前体混合物的不同涂层制剂,实现了不同的层和涂层厚度。旋涂后,涂覆过的基底要么在 100°C 预烘烤2分钟以除去溶剂残余物,随后在高温下烘烤,要么将沉积在晶圆上的层直接在高温下烘烤特定的时间。通常但不限于于此,将涂覆的层在 300°C 、 400°C 和 500°C 烘烤5分钟以及60分钟,如以下实施例中的一些所示。预烘烤以及层烘烤使用允许达到至多 600°C 温度的Harry Gestigkeit的高温热板进行。除非其它部分明确提到了其它条件,否则上述条件和参数适用于所有以下实验例。

[0302] 通常,将直径都是2英寸的石英和/或硅晶圆用于需要平坦且非结构化的用于金属氧化物的载体的所有涂覆实验(例如光谱和椭圆偏光法测量)。

[0303] 结构化基底,通常是硅晶圆,用作边长为 1.5cm 至 2cm 的正方形模具。从直径通常为8英寸的母晶圆上切割和切下晶圆模具。在由沉积到晶圆表面上的 $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ 构成的层叠层中产生并布置结构。结构的尺寸(例如沟槽的横截面宽度和长度)参考Sematech掩模854的结构。通常但不限于于此,提供 40nm 至 50nm 宽度的与沟槽阵列垂直的截面切割物被用作主要感兴趣的沟槽结构,以通过湿式化学涂覆的金属氧化物前体和/或在所述金属氧化物前体热转化时接收的金属氧化物来研究其填充行为。除上述之外,宽度为 100nm 和 150nm 的沟槽阵列的截面也被用于研究金属氧化物的沟槽填充。

[0304] 除非另有说明,否则通过旋涂来涂覆结构化晶圆模具。出于该目的,将体积通常在

每个模具0.15ml至0.5ml之间的涂层制剂吸移并流延到晶圆表面上。允许所述制剂在表面上扩散和沉降一分钟,然后是持续30秒的以500rpm进行的使所述制剂分布和扩散在晶圆模具的整个表面上的步骤,然后是再持续60秒的以2,000rpm进行的最终剥离步骤。旋转速度的加速度设为 $500\text{rpm}/\text{s}^2$ 。结构化晶圆模具的软烘烤和硬烘烤条件选择为与针对平坦基底提到的那些类似或相同。

[0305] 除非在其它部分另有说明,否则所有用于所述合成的化学物质都购自Sigma Aldrich并且没有进行进一步纯化便使用。

[0306] 部分A单金属型多金属氧酸盐

[0307] 实施例1

[0308] 十铌酸四甲基铵 $[(\text{NMe}_4)_6\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 的合成

[0309] 用恒定的Ar流彻底冲洗由装有回流冷凝器、玻璃温度计和磁性搅拌棒的三颈反应烧瓶组成的反应装置。使用作为热源的常规磁性实验室热板以及磁耦合搅拌器。所有下文所述的步骤均在不断搅拌反应混合物的情况下进行。向反应烧瓶中加入689.743g乙醇,并将87.793g (0.276mol) 乙醇铌溶解在溶剂中。将50g (0.276mol) 五水合四甲基氢氧化铵缓慢加入溶液中。将反应混合物的温度升到 90°C ,并允许混合物反应过夜。在反应期间,溶液变成悬浮液。将反应混合物冷却后,通过过滤收集沉淀物并用EtOH洗涤,得到白色粉末,在室温下使用真空炉进行干燥。对产物进行元素分析、ICP-OES分析和TG分析。TG分析得到的残余质量为70.24%w/w,发现这与68.86%w/w的预期值非常吻合。对产物的元素分析得到C为15.2%w/w (14.94%w/w),H为4.4%w/w (4.39%w/w),N为4.5%w/w (4.35%w/w),其中理论预期值为括号内的值。发现铌的含量为46.0%w/w (48.14%w/w)。

[0310] 实施例2

[0311] 多铌酸四丁基铵的合成

[0312] 用恒定的Ar流彻底冲洗由装有回流冷凝器、玻璃温度计和磁性搅拌棒的三颈反应烧瓶组成的反应装置。使用作为热源的常规磁性实验室热板以及磁耦合搅拌器。所有下文所述的步骤均在不断搅拌反应混合物的情况下进行。向反应烧瓶中加入59.25g乙醇,并将9.456g (0.030mol) 乙醇铌溶解在溶剂中。将7.784g (0.010mol) 四丁基氢氧化铵(TBAH $\cdot 30\text{H}_2\text{O}$)缓慢且分次加入溶液中。将反应混合物的温度升到 90°C ,并允许混合物反应过夜。将反应混合物冷却后,使用旋转蒸发器蒸发溶剂,得到黄色糖浆蜂蜜状残余物。对粗产物进行元素分析、ICP-OES分析和TG分析。TG分析得到残余质量为52.42%w/w。对产物的元素分析得到C为32.9%w/w,H为7.2%w/w。发现铌的含量为35.0%w/w。

[0313] 此外对产物进行MALDI-MS分析(见图7)。在 m/z 2831.56Da处的峰表示十铌酸六(四丁基铵) $[\text{C}_{96}\text{H}_{216}\text{N}_6\text{O}_{28}\text{Nb}_{10}]^+$ 的离子对或簇离子。在 m/z 2590.29Da处的峰表明损失了一个四丁基铵配体,从而产生了离子 $[\text{C}_{80}\text{H}_{180}\text{N}_5\text{O}_{28}\text{Nb}_{10}]^+$ 。在 m/z 2493.14Da处的峰被认为同样如此,其对应于 m/z 2734.41Da的簇离子减少一个四丁基铵配体。

[0314] 实施例3

[0315] 将实施例1中得到的产物溶解在由1-甲氧基-2-丙醇(60%w/w)和水(40%w/w)构成的溶液中,得到产物浓度为20%w/w的溶液。根据如以上一般实验部分中所述的程序对石英晶圆进行涂覆。涂覆速度在1500rpm至2500rpm的范围内,间隔为500rpm。涂覆后,直接将晶圆分别在 300°C 、 400°C 和 500°C 下分别烘烤5分钟以及60分钟。通过椭圆偏光法测定经过

涂覆和烘烤的层的层厚度和折射率(见表1)。

固化温度[°C]	固化时间[分钟]	层厚度[nm] (*)	在 520 nm 下的折射率
300	5	115	1.931
		111	
		103	
300	60	252	2.001
		207	
		207	
400	5	191	2.073
		178	
		206	
400	60	211	2.081
		185	
		203	
500	5	212	2.094
		171	
		227	
500	60	205	2.111

[0317] 表1:根据实施例1的材料在根据实施例3施加后的分别以1500rpm、2000rpm和2500rpm涂覆的样品的层厚度[*]从上到下],以及折射率。

[0318] 实施例4

[0319] 将实施例2中得到的产物溶解在1-甲氧基-2-丙醇中,得到克式量浓度为20%w/w的溶液。根据如以上一般实验部分中所述的程序对石英晶圆进行涂覆。涂覆速度在1500rpm至2500rpm的范围内,间隔为500rpm。涂覆后,直接将晶圆分别在300°C、400°C和500°C下分别烘烤5分钟以及60分钟。通过椭圆偏光法测定经过涂覆和烘烤的层的层厚度、折射率和吸收指数(见表2和图8)。

固化温度[°C]	固化时间[分钟]	层厚度[nm] (*)	在 520 nm 下的折射率
300	5	262	1.85
		222	
		213	
300	60	190	2.02
		173	
		169	
400	5	164	2.14
		151	
		144	
400	60	161	2.15
		138	
		130	
500	5	149	2.17
		143	
		129	
500	60	158	2.14
		144	
		136	

[0321] 表2:根据实施例2的材料在根据实施例4施加后的分别以1500rpm、2000rpm和2500rpm涂覆的样品的层厚度[*]从上到下],以及折射率。

[0322] 实施例5

[0323] 将实施例2中得到的产物溶解在1-甲氧基-2-丙醇中,得到克式量浓度为20%w/w的溶液。使用边长为1.5cm至2.5cm的正方形硅晶圆模具作为基底,并用上述混合物涂覆。每个模具包含不同的结构的阵列,主要是具有不同开口宽度的沟槽,其中每个阵列具有边长为约0.5cm的正方形足迹。沟槽的深度是恒定的,其间距根据沟槽的开口宽度而变化(见图9)。将这些阵列对齐,使得沟槽彼此平行或垂直。将0.5ml涂层混合物沉积到模具上,并允许扩散约一分钟,然后以500rpm涂覆模具30秒以及以2,000rpm再涂覆30秒。然后,将模具在60℃预烘烤60分钟,以除去残余溶剂。作为下一个步骤,将模具在200℃下烘烤5分钟。将沟槽阵列垂直于沟槽的延伸方向切割后,对涂覆过的模具进行SEM截面分析。通过溅射给切割部分涂覆2nm厚Pt层。从SEM截面可见,在60℃下进行预烘烤后,沟槽几乎被完全填充(见图10)。在200℃烘烤后(见图11),沟槽仍被涂覆和烘烤的金属氧化物材料填充。

[0324] 实施例6

[0325] 多铌酸四丁基铵+甲氧基乙醇镧

[0326] 将实施例2中得到的产物溶解在1-甲氧基-2-丙醇中,得到克式量浓度为20%w/w的溶液。向4.020g该溶液中加入含2.28g甲氧基乙醇镧的甲氧基乙醇(供应商:abcr)、3.69g 1-甲氧基-2-丙醇和1g冰醋酸,充分搅拌,得到标称氧化物含量为81.3%n/n Nb_2O_5 和17.7%n/n La_2O_3 的氧化物混合物。根据如以上一般实验部分中所述的程序对石英晶圆进行涂覆。涂覆速度在1500rpm至2500rpm的范围内,间隔为500rpm。涂覆后,直接将晶圆分别在300℃、400℃和500℃下分别烘烤5分钟以及60分钟。通过椭圆偏光法测定经过涂覆和烘烤的层的层厚度、折射率和吸收指数(见表3和图12)。

[0327]

固化温度[℃]	固化时间[分钟]	层厚度[nm] (*)	在 520 nm 下的折射率
300	5	71	1.924
		55	
		51	
300	60	61	1.984
		50	
		43	
400	5	52	2.067
		45	
		43	
400	60	59	2.079
		45	
		38	
500	5	47	2.101
		40	
		37	
500	60	52	2.095
		41	
		35	

[0328] 表3:掺杂有氧化镧前体的根据实施例2的材料在根据实施例6施加后的分别以1500rpm、2000rpm和2500rpm涂覆的样品的层厚度[*]从上到下],以及折射率。

[0329] 实施例7

[0330] 多钽酸四丁基铵+甲氧基乙醇镧

[0331] 将实施例2中得到的产物溶解在1-甲氧基-2-丙醇中,得到克式量浓度为20%w/w的溶液。向4.826g该溶液中加入含1.173g甲氧基乙醇镧的甲氧基乙醇(供应商:abcr)、4g 1-甲氧基-2-丙醇和1.5g冰醋酸,充分搅拌,得到标称氧化物含量为91.6%n/n Nb_2O_5 和8.4%n/n La_2O_3 的氧化物混合物。根据如以上一般实验部分中所述的程序对石英晶圆进行涂覆。涂覆速度在1500rpm至2500rpm的范围内,间隔为500rpm。涂覆后,直接将晶圆分别在300°C、400°C和500°C下分别烘烤5分钟以及60分钟。通过椭圆偏光法测定经过涂覆和烘烤的层的层厚度、折射率和吸收指数(见表4和图13)。

固化温度[°C]	固化时间[分钟]	层厚度[nm] (*)	在 520 nm 下的折射率
300	5	82	1.913
		69	
		63	
300	60	75	2.006
		57	
		50	
400	5	61	2.010
		50	
		45	
400	60	60	2.113
		48	
		43	
500	5	52	2.136
		43	
		38	
500	60	55	2.135
		47	
		44	

[0332] 表4:掺杂有氧化镧前体的根据实施例2的材料在根据实施例7施加后的分别以1500rpm、2000rpm和2500rpm涂覆的样品的层厚度[*]从上到下],以及折射率。

[0333] 实施例8

[0334] 多钽酸四丁基铵的合成

[0335] 用恒定的Ar流彻底冲洗由装有回流冷凝器、玻璃温度计和磁性搅拌棒的三颈反应烧瓶组成的反应装置。使用作为热源的常规磁性实验室热板以及磁耦合搅拌器。所有下文所述的步骤均在不断搅拌反应混合物的情况下进行。将706.16g乙腈加入反应烧瓶中,并将9.581g(0.012mol)四丁基氢氧化铵($TBAH \cdot 30H_2O$)和2.661g水溶解在溶剂中。将15g(0.037mol)乙醇钽滴加到溶液中,并将混合物搅拌过夜。滤过1 μ m过滤器后,使用旋转蒸发器蒸发溶剂,得到糖浆蜂蜜状残余物。抽取一小部分树脂进行进一步分析,例如元素分析。对产物的元素分析得到C为23.2%w/w,H为4.7%w/w,N为3.2%w/w。发现钽的含量为51%w/w。将主要部分溶解在1-甲氧基-2-丙醇中,得到标称浓度为50%w/w的溶液。溶解后,混合物变得稍微浑浊。通过离心处理除去粗产物中还剩余的纳米级粒子,以6,000rpm的转速将分散液处理两次,每次60分钟。将上清液用于进一步分析或施加实验。在假定多钽酸盐在空气中完全去燃烧且转化的情况下,对溶液的TG分析得到残余质量为36.72%w/w,因此 Ta_2O_5 为

18.36%w/w。

[0337] 此外对溶液进行MALDI-MS分析(见图14)。在m/z 3710.9Da处的峰表示十钽酸六(四丁基铵) $[C_{96}H_{216}N_6O_{28}Ta_{10}]^+$ 的离子对或簇离子。在m/z 3952.1Da和3469.9Da处的峰可能表示增加或减少一个四丁基铵配体,因此分别为 $[C_{112}H_{252}N_7O_{28}Ta_{10}]^+$ 或 $[C_{80}H_{180}N_5O_{28}Ta_{10}]^+$ 。

[0338] 实施例9

[0339] 将实施例8中得到的产物溶解在1-甲氧基-2-丙醇中,得到克式量浓度为20%w/w的溶液。根据如以上一般实验部分中所述的程序对石英晶圆进行涂覆。涂覆速度在1,000rpm至2500rpm的范围内,间隔为500rpm。涂覆后,直接将晶圆分别在300°C、400°C和500°C下烘烤60分钟。通过椭圆偏光法测定经过涂覆和烘烤的层的层厚度和折射率(见表5)。

固化温度[°C]	固化时间[分钟]	层厚度[nm] (*)	在 520 nm 下的折射率
300	60	178	1.897
		147	
		130	
400	60	163	1.979
		127	
		112	
500	60	146	2.043
		113	
		98	

[0340] 表5:根据实施例8的材料在根据实施例9施加后的分别以1,000rpm、2,000rpm和2,500rpm涂覆的样品的层厚度[*]从上到下],以及折射率。

[0341] 实施例10

[0342] 将实施例8中得到的产物溶解在1-甲氧基-2-丙醇中,得到克式量浓度为20%w/w的溶液。使用包含如实施例5中所述的结构晶圆模具并进行涂覆。涂覆条件和基底制备与实施例5所述的条件相同。层的预烘烤在60°C下进行60分钟,然后在200°C下烘烤5分钟,包括在预烘烤和烘烤的平台温度之间的温升阶段。使温度在20分钟内从60°C升到200°C,因此得到7K/分钟的标称加热速率。从SEM截面可见,在60°C下进行预烘烤后,沟槽几乎被完全填充(见图15)。温度从预烘烤温度升至200°C烘烤温度后(见图16),沟槽仍被涂覆和烘烤的金属氧化物材料部分填充。

[0343] B部分双金属型多金属氧酸盐(混合金属中心)

[0344] 实施例11

[0345] 标称组成为50%n/n Nb₂O₅和50%n/n Ta₂O₅的混合四丁基铵多(铌酸盐-钽酸盐)的合成

[0346] 用恒定的Ar流彻底冲洗由装有回流冷凝器、玻璃温度计和磁性搅拌棒的三颈反应烧瓶组成的反应装置。使用作为热源的常规磁性实验室热板以及磁耦合搅拌器。所有下文所述的步骤均在不断搅拌反应混合物的情况下进行。向反应烧瓶中加入29.625g乙醇,并向其中加入4.773g(0.015mol)乙醇铌以及6.094g(0.015mol)乙醇钽。随后,将7.784g(0.010mol)四丁基氢氧化铵(TBAH*30H₂O)加入混合物中。允许混合物在搅拌下回流过夜。然后,使用旋转蒸发器蒸发溶剂,得到非常粘稠的糖浆蜂蜜状残余物。抽取一小部分树脂进行分析,例如元素分析和热重分析。对产物的元素分析得到C为24.2%w/w,H为5.2%w/w,N为1.6%w/w。铌含量为16%w/w,钽含量为30%w/w(两者皆依据ICP-OES)。TG分析得到物质

残余质量为63.24%w/w。

[0348] 通过MALDI-MS进行进一步分析(见图17),得到表6所示的数据。

峰 (m/z) [Da]	短	簇离子的假设总化学式
2832.05	Nb ₁₀	C ₉₆ H ₂₁₆ N ₆ O ₂₈ Nb ₁₀
2920.09	Nb ₉ Ta ₁	C ₉₆ H ₂₁₆ N ₆ O ₂₈ Nb ₉ Ta
3007.96	Nb ₈ Ta ₂	C ₉₆ H ₂₁₆ N ₆ O ₂₈ Nb ₈ Ta ₂
3095.82	Nb ₇ Ta ₃	C ₉₆ H ₂₁₆ N ₆ O ₂₈ Nb ₇ Ta ₃
3183.78	Nb ₆ Ta ₄	C ₉₆ H ₂₁₆ N ₆ O ₂₈ Nb ₆ Ta ₄
3271.70	Nb ₅ Ta ₅	C ₉₆ H ₂₁₆ N ₆ O ₂₈ Nb ₅ Ta ₅
3359.59	Nb ₄ Ta ₆	C ₉₆ H ₂₁₆ N ₆ O ₂₈ Nb ₄ Ta ₆
3447.49	Nb ₃ Ta ₇	C ₉₆ H ₂₁₆ N ₆ O ₂₈ Nb ₃ Ta ₇

[0350] 表6:混合四丁基铵多(铌酸盐-钽酸盐)簇离子的质量峰(m/z)。所得到的材料由包含不同的金属中心的十金属酸盐簇离子组成,从而构成了互混(十)金属酸盐离子。因此,混合多(铌酸盐-钽酸盐)并不代表十铌酸盐和十钽酸盐簇可彼此相邻的混合物。未提到光谱中可能发现的其它簇离子,例如表示簇离子中损失一个或多个四丁基铵配体的簇离子。

[0351] 实施例12

[0352] 将实施例11中得到的产物溶解在1-甲氧基-2-丙醇中,得到克式量浓度为20%w/w的溶液。根据如以上一般实验部分中所述的程序对石英晶圆进行涂覆。涂覆速度在1,000rpm至3,000rpm的范围内,间隔为1,000rpm。涂覆后,直接将晶圆分别在300℃、400℃和500℃下烘烤5分钟以及60分钟。通过椭圆偏光法测定经过涂覆和烘烤的层的层厚度和折射率(见表7)。

固化温度[℃]	固化时间[分钟]	层厚度[nm] (*)	在 520 nm 下的折射率
300	5	206	1.863
		150	
		142	
300	60	211	1.940
		126	
		139	
400	5	163	2.013
		127	
		112	
400	60	174	2.043
		106	
		97	
500	5	160	2.094
		113	
		98	
500	60	167	2.055
		109	
		93	

[0354] 表7:根据实施例11的材料在根据实施例12施加后的分别以1,000rpm、2,000rpm和3,000rpm涂覆的样品的层厚度[*]从上到下],以及折射率。

[0355] 实施例13

[0356] 标称组成为71% n/n Nb₂O₅和29% n/n TiO₂且金属离子与碱之比为3:1的混合四丁基铵多(铌酸盐-钛酸盐)的合成

[0357] 用恒定的Ar流彻底冲洗由装有回流冷凝器、玻璃温度计和磁性搅拌棒的三颈反应烧瓶组成的反应装置。使用作为热源的常规磁性实验室热板以及磁耦合搅拌器。所有下文所述的步骤均在不断搅拌反应混合物的情况下进行。向反应烧瓶中加入95.16g乙醇,并向其中加入15.090g (0.047mol) 乙醇铌以及2.800g (0.0099mol) 异丙醇钛。随后,将15.070g (0.019mol) 四丁基氢氧化铵 (TBAH*30H₂O) 加入混合物中。允许混合物在搅拌下回流过夜。然后,使用旋转蒸发器蒸发溶剂,得到略带泡沫的奶油色-微黄色固体残余物。对残余物进行热重分析和元素分析。对产物的元素分析得到C为33.8% w/w, H为6.7% w/w, N为2.0% w/w。铌含量为30% w/w, 钛含量为3.3% w/w (两者皆依据ICP-OES)。TG分析得到物质残余质量为51.30% w/w。

[0358] MALDI-MS提供了进一步分析(见图18和图19)。

[0359] 图18:在m/z 2830Da处的峰是指簇离子[C₉₆H₂₁₆N₆O₂₈Nb₁₀]⁺。从m/z 2646Da处的峰的同位素图案,可以得出物质或簇离子含有Ti的结论。

[0360] 图19:在m/z 3071Da和3127Da处的峰同样如此;两个峰都显示了表明簇离子中存在Ti的同位素图案。在m/z >2900Da处的峰特别是指含钛簇离子。在位置m/z 3071Da和3127Da处可以发现非常明显的这种显示出含钛离子的典型同位素图案的簇离子。在m/z 3027Da处的簇离子似乎是指如下的簇离子,其中一个铌金属中心被交换为钛,由此形成以下簇离子:[C₁₁₂H₂₅₂N₇O₂₈Nb₉Ti]⁺。

[0361] 实施例14

[0362] 将实施例13中得到的产物溶解在1-甲氧基-2-丙醇中,得到克式量浓度为20% w/w的溶液。根据如以上一般实验部分中所述的程序对石英晶圆进行涂覆。涂覆速度在1,000rpm至3,000rpm的范围内,间隔为1,000rpm。涂覆后,直接将晶圆分别在300℃、400℃和500℃下烘烤5分钟。通过椭圆偏光法测定经过涂覆和烘烤的层的层厚度和折射率(见表8)。

固化温度[℃]	固化时间[分钟]	层厚度[nm] (*)	在 520 nm 下的折射率
300	5	264	1.887
		180	
		142	
400	5	170	2.118
		111	
		102	
500	5	223	2.174
		119	
		112	

[0364] 表8:根据实施例13的材料在根据实施例14施加后的分别以1,000rpm、2,000rpm和3,000rpm涂覆的样品的层厚度[*]从上到下],以及折射率。

[0365] 实施例15

[0366] 标称组成为71% n/n Nb₂O₅和29% n/n TiO₂且金属离子与碱之比为1.6:1的混合四丁基铵多(铌酸盐-钛酸盐)的合成

[0367] 用恒定的Ar流彻底冲洗由装有回流冷凝器、玻璃温度计和磁性搅拌棒的三颈反应烧瓶组成的反应装置。使用作为热源的常规磁性实验室热板以及磁耦合搅拌器。所有下文

所述的步骤均在不断搅拌反应混合物的情况下进行。向反应烧瓶中加入95.16g乙醇,并向其中加入15.15g (0.048mol) 乙醇铌以及2.800g (0.0099mol) 异丙醇钛。随后,将29.32g (0.037mol) 四丁基氢氧化铵 (TBAH*30H₂O) 加入混合物中。允许混合物在搅拌下回流过夜。然后,使用旋转蒸发器蒸发溶剂,得到非常粘稠的略带奶油色-微黄色的树脂。对残余物进行热重分析和元素分析。对产物的元素分析得到C为42.5%w/w,H为8.4%w/w,N为2.8%w/w。铌含量为24%w/w,钛含量为2.6%w/w(两者皆依据ICP-OES)。

[0368] 实施例16

[0369] 将实施例15中得到的产物溶解在1-甲氧基-2-丙醇中,得到克式量浓度为20%w/w的溶液。根据如以上一般实验部分中所述的程序对石英晶圆进行涂覆。涂覆速度在1,000rpm至3,000rpm的范围内,间隔为1,000rpm。涂覆后,直接将晶圆分别在300°C、400°C和500°C下烘烤5分钟。通过椭圆偏光法测定经过涂覆和烘烤的层的层厚度和折射率(见表9)。

固化温度[°C]	固化时间[分钟]	层厚度[nm] (*)	在 520 nm 下的折射率
300	5	217	1.856
		136	
		125	
400	5	143	2.113
		96	
		87	
500	5	143	2.151
		110	
		100	

[0370] 表9:根据实施例15的材料在根据实施例16施加后的分别以1,000rpm、2,000rpm和3,000rpm涂覆的样品的层厚度[*]从上到下],以及折射率。

[0372] 实施例17

[0373] 标称组成为81%n/n Nb₂O₅和19%n/n V₂O₅的混合四丁基铵多(铌酸盐-钒酸盐)的合成

[0374] 用恒定的Ar流彻底冲洗由装有回流冷凝器、玻璃温度计和磁性搅拌棒的三颈反应烧瓶组成的反应装置。使用作为热源的常规磁性实验室热板以及磁耦合搅拌器。所有下文所述的步骤均在不断搅拌反应混合物的情况下进行。向反应烧瓶中加入93.95g乙醇,并向其中加入15.19g (0.048mol) 乙醇铌以及5.81g (0.011mol) 三异丙氧基氧化钒。随后,将14.72g (0.037mol) 四丁基氢氧化铵 (TBAH*30H₂O) 加入混合物中。允许混合物在搅拌下回流过夜。然后,使用旋转蒸发器蒸发溶剂,得到深暗绿色略带泡沫的残余物。对残余物进行热重分析和元素分析。对产物的元素分析得到C为32.6%w/w,H为6.4%w/w,N为1.8%w/w。铌含量为27%w/w,钛含量为7.4%w/w(两者皆依据ICP-OES)。TG分析得到物质残余质量为43.53%w/w。

[0375] 通过MALDI-MS进行进一步分析(见图20),得到表10所示的数据。

峰 (m/z) [Da]	短	簇离子的假设总化学式
2830	Nb ₁₀	[C ₉₆ H ₂₁₆ N ₆ O ₂₈ Nb ₁₀] ⁺
2788	Nb ₉ V ₁	[C ₉₆ H ₂₁₆ N ₆ O ₂₈ Nb ₉ V] ⁺
2750	Nb ₈ V ₂	[C ₉₆ H ₂₁₆ N ₆ O ₂₈ Nb ₈ V ₂] ⁺
2708	Nb ₇ V ₃	[C ₉₆ H ₂₁₆ N ₆ O ₂₈ Nb ₇ V ₃] ⁺

2666	Nb_6V_4	$[\text{C}_{96}\text{H}_{216}\text{N}_6\text{O}_{28}\text{Nb}_6\text{V}_4]^+$
2588	$\text{Nb}_{10}\text{-NBu}_4$	$[\text{C}_{80}\text{H}_{180}\text{N}_5\text{O}_{28}\text{Nb}_{10}]^+$

[0377] 表10:混合四丁基铵多(铌酸盐-钒酸盐)簇离子的质量峰(m/z)。所得到的材料由包含不同的金属中心的十金属酸盐簇离子组成,从而构成了互混(十)金属酸盐离子。因此,混合多(铌酸盐-钒酸盐)不是由例如可彼此相邻的十铌酸盐和十钒酸盐的混合物组成。此外,在m/z 2871Da和2913Da处发现了簇离子,表明铌正式交换为钒,这可能是42Da质量差的原因。通常,这样的交换伴随着(给定簇)离子,例如十铌酸根离子的质量的减少。在这里,当采取十铌酸根簇离子时,记录到簇离子的质量正式增加42Da。

[0378] 实施例18

[0379] 将实施例17中得到的产物溶解在1-甲氧基-2-丙醇中,得到克式量浓度为20%w/w的溶液。根据如以上一般实验部分中所述的程序对石英晶圆进行涂覆。涂覆速度在1,000rpm至3,000rpm的范围内,间隔为1,000rpm。涂覆后,直接将晶圆分别在300℃、400℃和500℃下烘烤5分钟。通过椭圆偏光法测定经过涂覆和烘烤的层的层厚度和折射率(见表11)。

固化温度[℃]	固化时间[分钟]	层厚度[nm] (*)	在 520 nm 下的折射率
300	5	189	2.097
		151	
		124	
400	5	191	2.164
		131	
		110	
500	5	226	2.057
		174	
		158	

[0380] 表11:根据实施例17的材料在根据实施例18施加后的分别以1,000rpm、2,000rpm和3,000rpm涂覆的样品的层厚度[(*)从上到下],以及折射率。

[0382] 实施例19

[0383] 标称组成为75%n/n Ta_2O_5 和25%n/n V_2O_5 的混合四丁基铵多(钽酸盐-钒酸盐)的合成

[0384] 用恒定的Ar流彻底冲洗由装有回流冷凝器、玻璃温度计和磁性搅拌棒的三颈反应烧瓶组成的反应装置。使用作为热源的常规磁性实验室热板以及磁耦合搅拌器。所有下文所述的步骤均在不断搅拌反应混合物的情况下进行。将706.161g乙腈加入反应烧瓶中,加入29.916g(0.037mol)四丁基氢氧化铵($\text{TBAH}\cdot 30\text{H}_2\text{O}$)和8.308g水并溶解。随后,以滴加方式加入35.13g(0.086mol)乙醇钽和7.039g(0.029mol)三异丙氧基氧化钒。加入完毕后,允许搅拌混合物过夜。使用1 μm 过滤器过滤反应混合物后,使用旋转蒸发器蒸发溶剂。抽取一小部分树脂进行热重分析,得到残余质量为63.74%w/w。将主要部分溶解在1-甲氧基-2-丙醇中,得到标称浓度为50%w/w的溶液。溶解后,混合物变得稍微浑浊。通过离心处理除去粗产物中还剩余的纳米级粒子,以6,000rpm的转速将分散液处理两次,每次60分钟。将上清液用于施加实验。

[0385] 实施例20

[0386] 用正丁醇进一步稀释实施例19中得到的产物,得到克式量浓度为20%w/w的溶液。

根据如以上一般实验部分中所述的程序对石英晶圆进行涂覆。涂覆速度在1,000rpm至3,000rpm的范围内,间隔为1,000rpm。涂覆后,直接将晶圆分别在300℃、400℃和500℃下烘烤5分钟。

[0387] 通过椭圆偏光法测定经过涂覆和烘烤的层的层厚度和折射率(见表12)。

固化温度[℃]	固化时间[分钟]	层厚度[nm] (*)	在 520 nm 下的折射率
300	5	162	1.945
		113	
		97	
400	5	151	2.017
		102	
		91	
500	5	136	2.075
		101	
		89	

[0388] 表12:根据实施例19的材料在根据实施例20施加后的分别以1,000rpm、2,000rpm和3,000rpm涂覆的样品的层厚度[*]从上到下],以及折射率。

[0390] 实施例21

[0391] 标称组成为50% n/n Ta₂O₅和50% n/n V₂O₅的混合四丁基铵多(钽酸盐-钒酸盐)的合成

[0392] 用恒定的Ar流彻底冲洗由装有回流冷凝器、玻璃温度计和磁性搅拌棒的三颈反应烧瓶组成的反应装置。使用作为热源的常规磁性实验室热板以及磁耦合搅拌器。所有下文所述的步骤均在不断搅拌反应混合物的情况下进行。将706.165g乙腈加入反应烧瓶中,加入29.917g (0.037mol) 四丁基氢氧化铵 (TBAH*30H₂O) 和8.308g水并溶解。随后,以滴加方式加入23.42g (0.058mol) 乙醇钽和14.078g (0.058mol) 三异丙氧基氧化钒。加入完毕后,允许搅拌混合物过夜。使用1μm过滤器过滤反应混合物后,使用旋转蒸发器蒸发溶剂。抽取一小部分树脂进行热重分析,得到残余质量为61.81% w/w。将主要部分溶解在1-甲氧基-2-丙醇中,得到标称浓度为50% w/w的溶液。溶解后,混合物变得稍微浑浊。通过离心处理除去粗产物中还剩余的纳米级粒子,以6,000rpm的转速将分散液处理两次,每次60分钟。将上清液用于施加实验。

[0393] 实施例22

[0394] 用正丁醇进一步稀释实施例21中得到的产物,得到克式量浓度为20% w/w的溶液。根据如以上一般实验部分中所述的程序对石英晶圆进行涂覆。涂覆速度在1,000rpm至3,000rpm的范围内,间隔为1,000rpm。涂覆后,直接将晶圆分别在300℃、400℃和500℃下烘烤5分钟。

[0395] 通过椭圆偏光法测定经过涂覆和烘烤的层的层厚度和折射率(见表13)。

固化温度[°C]	固化时间[分钟]	层厚度[nm] (*)	在 520 nm 下的折射率
300	5	181	2.055
		129	
		116	
400	5	167	2.146
		129	
		97	
500	5	151	2.091
		115	
		103	

[0397] 表13:根据实施例21的材料在根据实施例22施加后的分别以1,000rpm、2,000rpm和3,000rpm涂覆的样品的层厚度[*]从上到下],以及折射率。

[0398] 实施例23

[0399] 标称组成为79%n/n Ta₂O₅和21%n/n TiO₂的混合四丁基铵多(钽酸盐-钛酸盐)的合成

[0400] 用恒定的Ar流彻底冲洗由装有回流冷凝器、玻璃温度计和磁性搅拌棒的三颈反应烧瓶组成的反应装置。使用作为热源的常规磁性实验室热板以及磁耦合搅拌器。所有下文所述的步骤均在不断搅拌反应混合物的情况下进行。将481.152g乙腈加入反应烧瓶中,加入17.75g (0.022mol) 四丁基氢氧化铵 (TBAH*30H₂O) 和7.923g水并溶解。随后,以滴加方式加入25.05g (0.062mol) 乙醇钽和2.35g (0.008mol) 异丙醇钛。加入完毕后,允许搅拌混合物过夜。使用1μm过滤器过滤反应混合物后,对仍含有纳米级粒子的滤液进行离心处理,以3,700rpm的转速将分散液处理两次,持续30分钟。在旋转蒸发器中处理上清液以除去溶剂,得到非常粘稠的微黄色树脂。对粗产物进行元素分析和热重分析。稍后得到残余质量为59.99%w/w。对产物的元素分析得到C为26.4%w/w,H为6.4%w/w,N为2.4%w/w。钽含量为43%w/w,钛含量为2%w/w(两者皆依据ICP-OES)。

[0401] 实施例24

[0402] 将实施例23中得到的产物用1-甲氧基-2-丙醇进一步稀释,得到克式量浓度为20%w/w的溶液。根据如以上一般实验部分中所述的程序对石英晶圆进行涂覆。涂覆速度在1,000rpm至3,000rpm的范围内,间隔为1,000rpm。涂覆后,直接将晶圆分别在300°C、400°C和500°C下烘烤5分钟。通过椭圆偏光法测定经过涂覆和烘烤的层的层厚度和折射率(见表14)。

固化温度[°C]	固化时间[分钟]	层厚度[nm] (*)	在 520 nm 下的折射率
300	5	166	1.875
		92	
		95	
400	5	152	1.972
		94	
		83	
500	5	110	2.019
		85	
		76	

[0404] 表14:根据实施例23的材料在根据实施例24施加后的分别以1,000rpm、2,000rpm和3,000rpm涂覆的样品的层厚度[*]从上到下],以及折射率。

[0405] 实施例25

[0406] 标称组成为67% n/n Ta₂O₅和33% n/n TiO₂的混合四丁基铵多(钽酸盐-钛酸盐)的合成

[0407] 用恒定的Ar流彻底冲洗由装有回流冷凝器、玻璃温度计和磁性搅拌棒的三颈反应烧瓶组成的反应装置。使用作为热源的常规磁性实验室热板以及磁耦合搅拌器。所有下文所述的步骤均在不断搅拌反应混合物的情况下进行。将705.828g乙腈加入反应烧瓶中,加入29.91g (0.037mol) 四丁基氢氧化铵 (TBAH*30H₂O) 和8.3g水并溶解。随后,以滴加方式加入24.3g (0.060mol) 乙醇钽和5.1g (0.015mol) 异丙醇钛。加入完毕后,允许搅拌混合物过夜。使用1μm过滤器过滤反应混合物后,对仍含有纳米级粒子的滤液进行离心处理,以3,700rpm的转速将分散液处理两次,持续30分钟。在旋转蒸发器中处理上清液以除去溶剂,得到非常粘稠的微黄色树脂。对粗产物进行元素分析和热重分析。稍后得到残余质量为51.31% w/w。对产物的元素分析得到C为33.2% w/w, H为6.7% w/w, N为2.6% w/w。钽含量为38% w/w, 钛含量为0.3% w/w (两者皆依据ICP-OES)。

[0408] 实施例26

[0409] 将实施例23中得到的产物用1-甲氧基-2-丙醇进一步稀释,得到克式量浓度为20% w/w的溶液。根据如以上一般实验部分中所述的程序对石英晶圆进行涂覆。涂覆速度在1,000rpm至3,000rpm的范围内,间隔为1,000rpm。涂覆后,直接将晶圆分别在300°C、400°C和500°C下烘烤5分钟。通过椭圆偏光法测定经过涂覆和烘烤的层的层厚度和折射率(见表15)。

[0410]

固化温度[°C]	固化时间[分钟]	层厚度[nm] (*)	在 520 nm 下的折射率
300	5	130	1.856
		91	
		81	
400	5	109	1.960
		78	
		66	
500	5	93	2.026
		65	
		57	

[0411] 表15:根据实施例25的材料在根据实施例26施加后的分别以1,000rpm、2,000rpm和3,000rpm涂覆的样品的层厚度[*]从上到下],以及折射率。

[0412] 上述实施例表明实现了本发明的技术目的。

[0413] 附图标记列表

[0414] 1 具有RI 02的材料02

[0415] 2 具有RI 01的材料01

[0416] 3 基底(例如玻璃)

[0417] 4 由宽箭头表示的入射光的衍射

[0418] 5 光的全内反射(TIR)

[0419] 6 波导

[0420] 7 具有间隙(沟槽)的结构化层叠层

[0421] 8 基底(例如玻璃或硅)

- [0422] 9 材料(例如高折射率材料或高耐蚀刻性材料)的覆盖层
- [0423] 10 提供间隙填充的材料(例如高折射率材料或高耐蚀刻性材料)
- [0424] 11 空隙
- [0425] 12 高折射率材料(例如金属氧化物前体)的制剂(例如油墨)
- [0426] 13 提供具有可选凹形几何形状的间隙填充的高折射率材料(例如金属氧化物)
- [0427] 14 覆盖层(可选)
- [0428] 15 能量

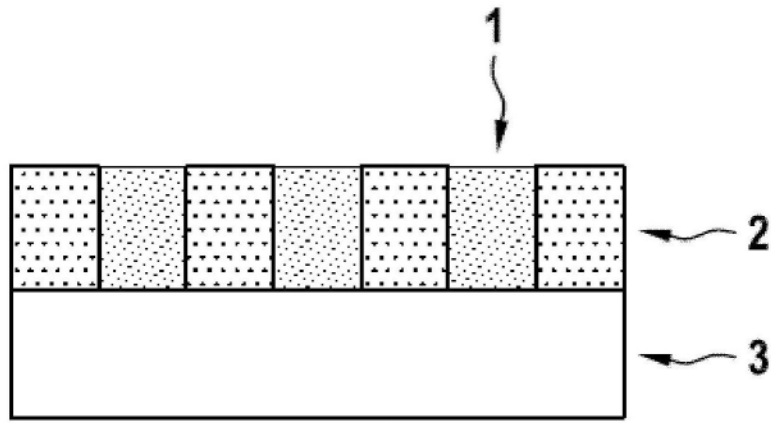


图1

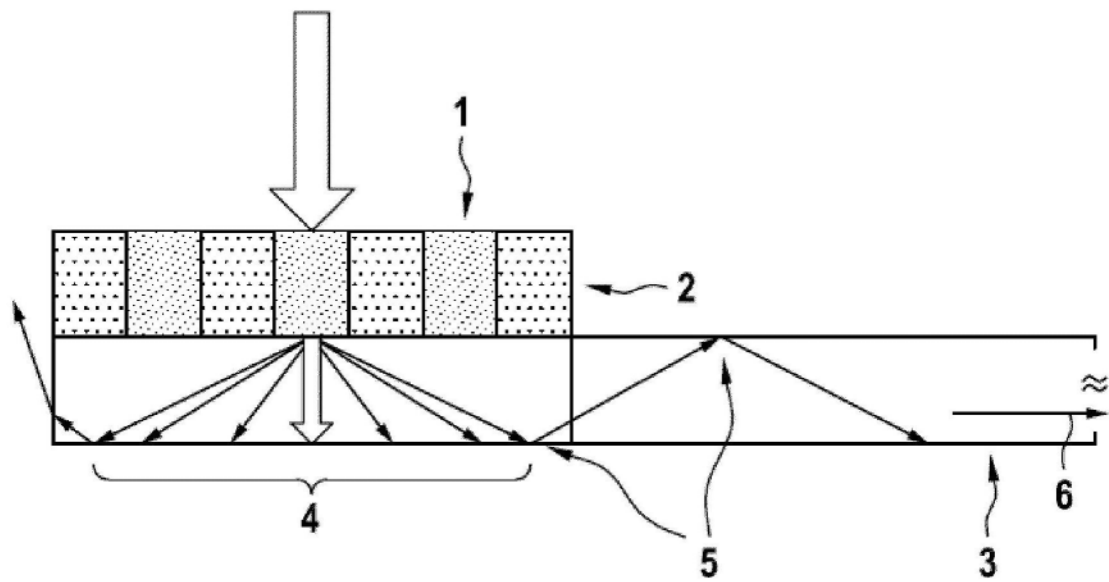


图2

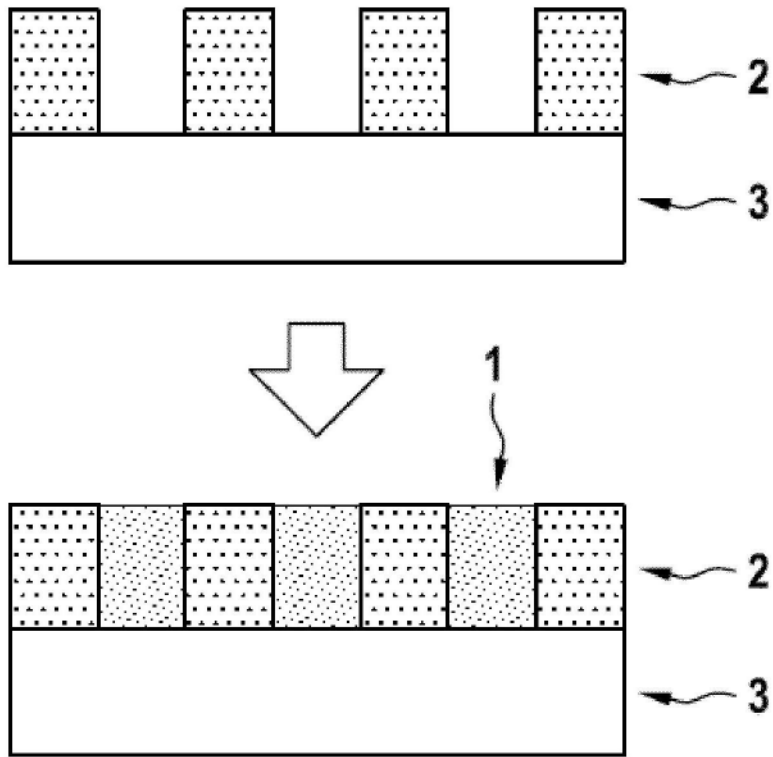


图3

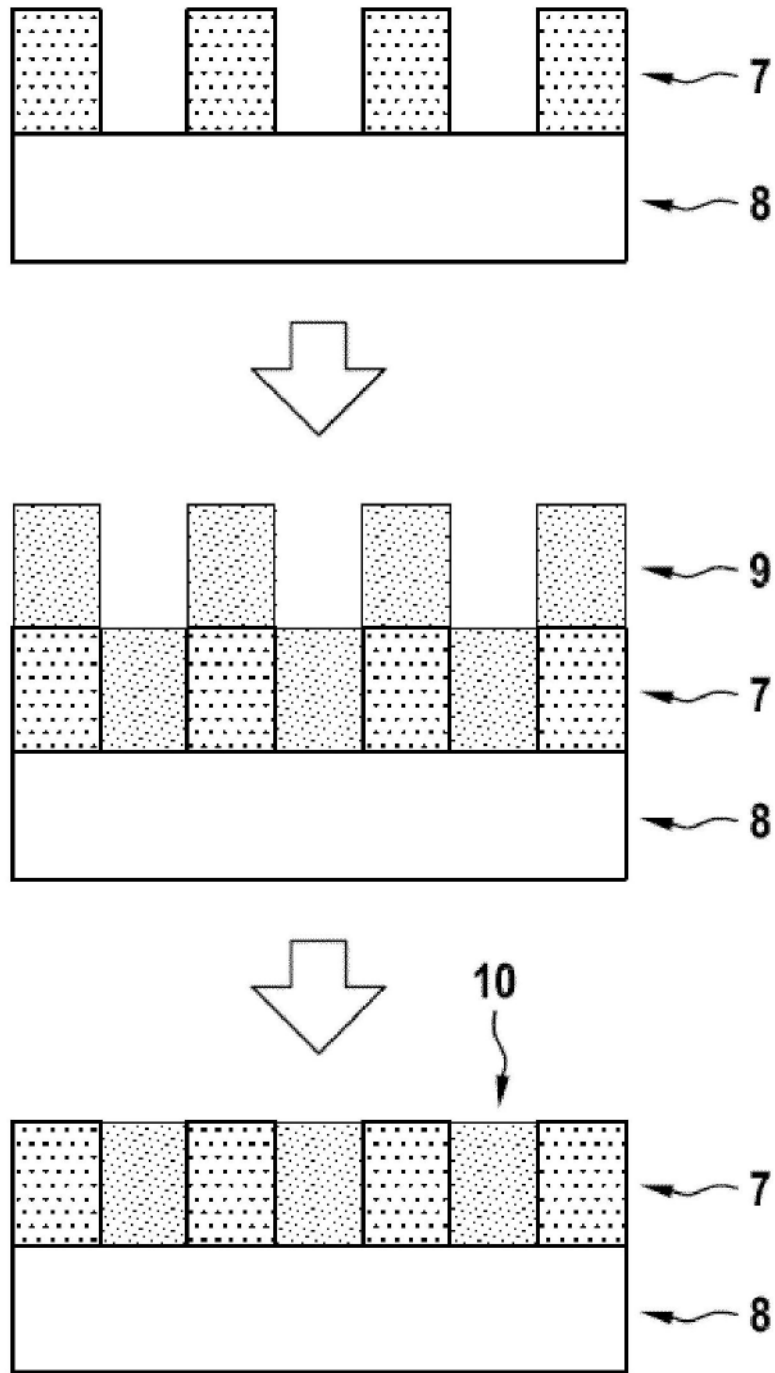


图4

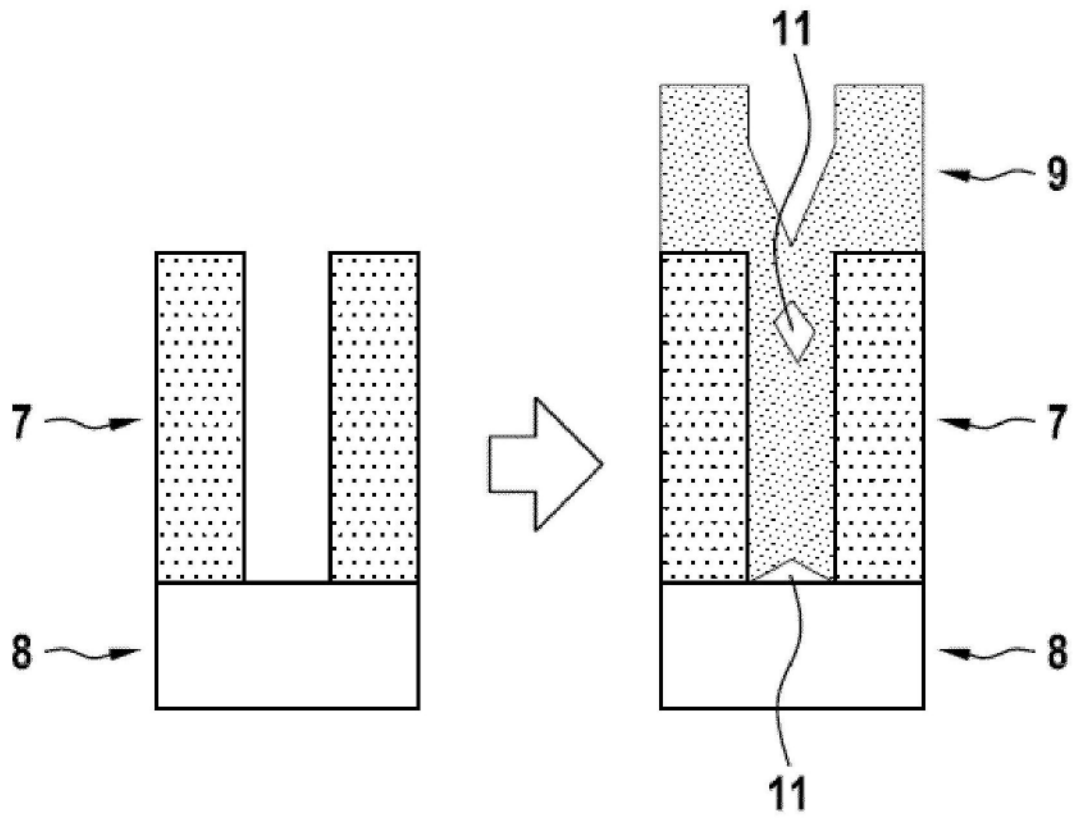


图5

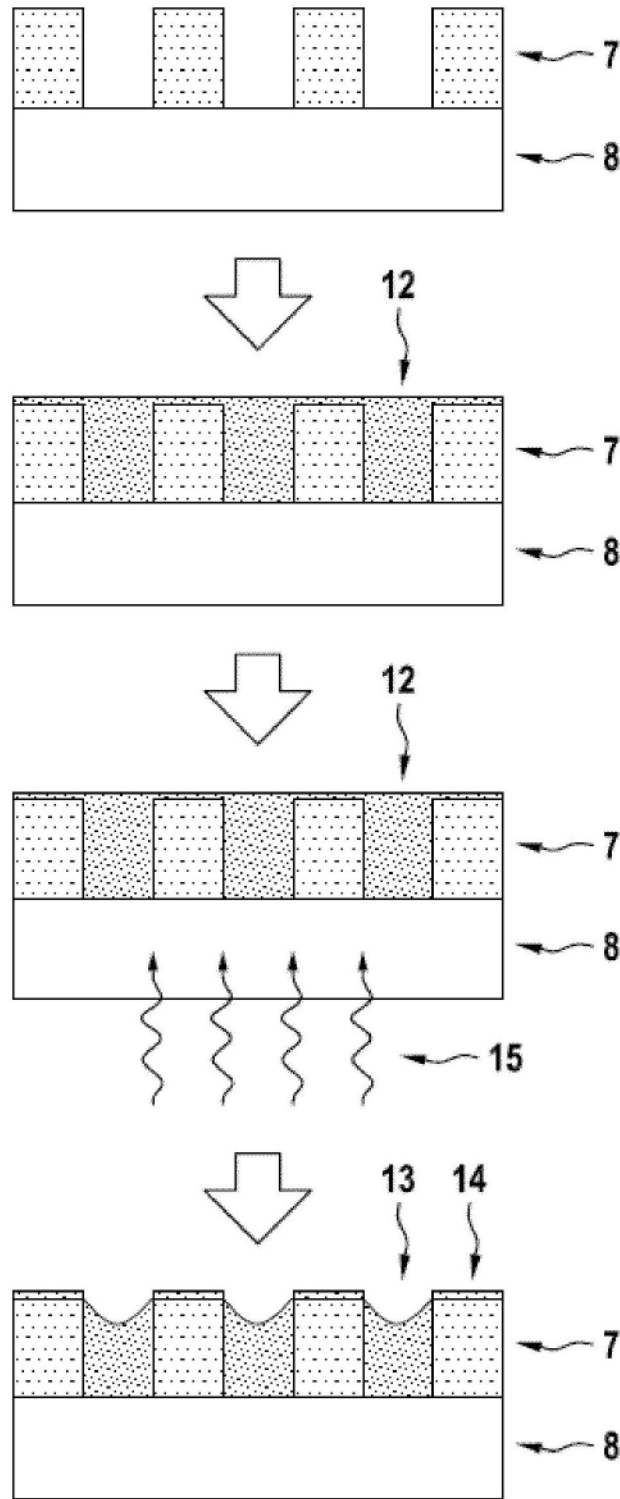


图6

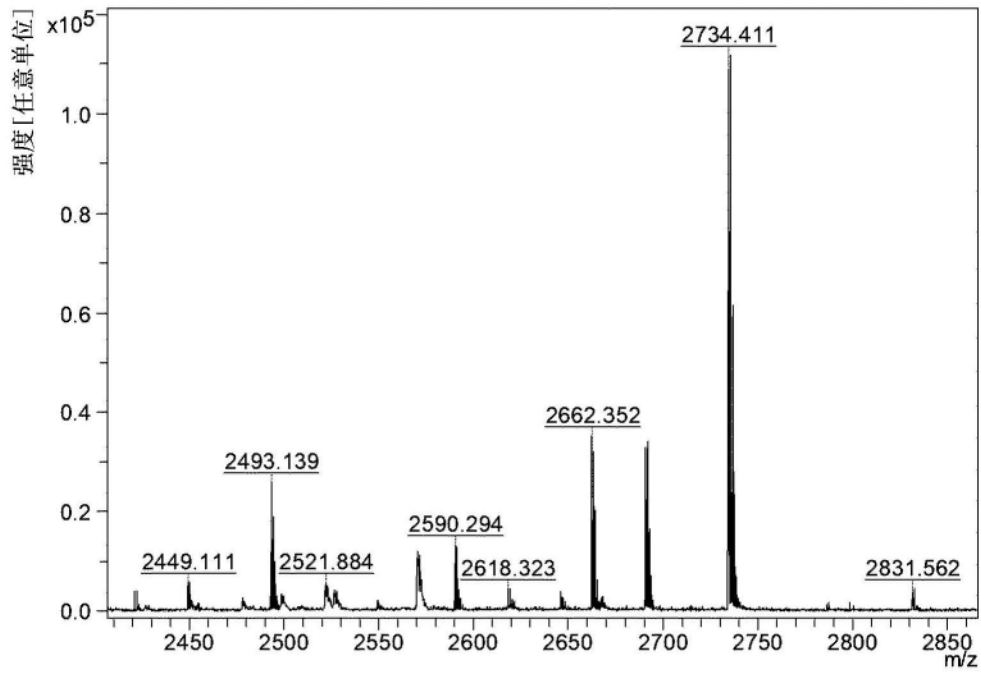


图7

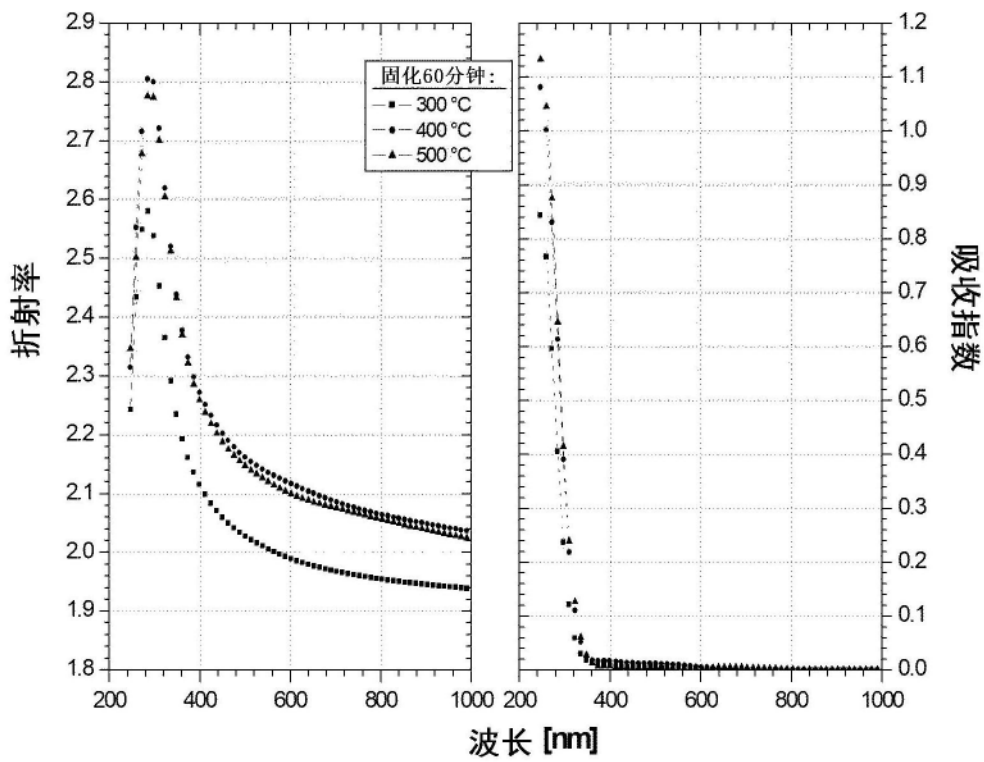


图8

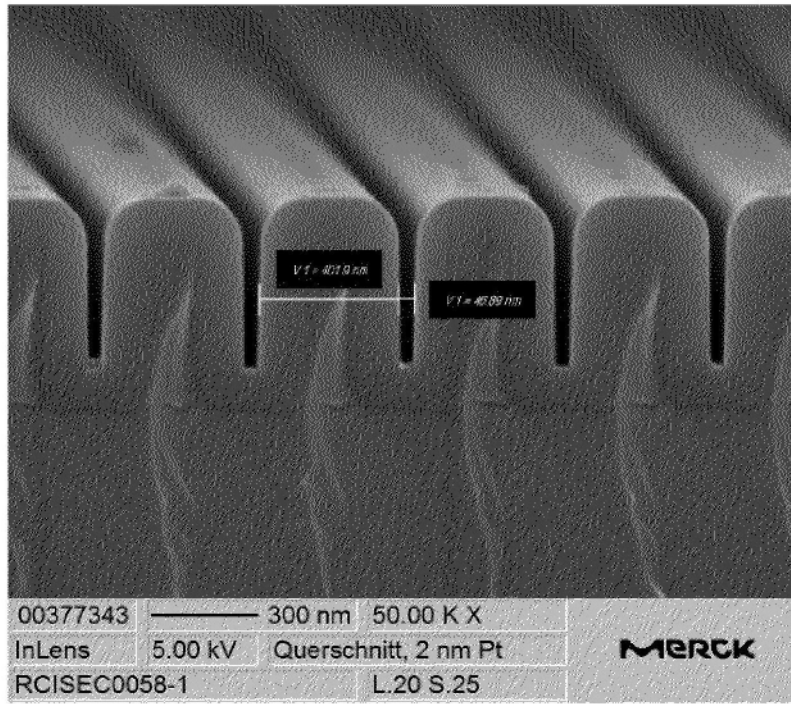


图9

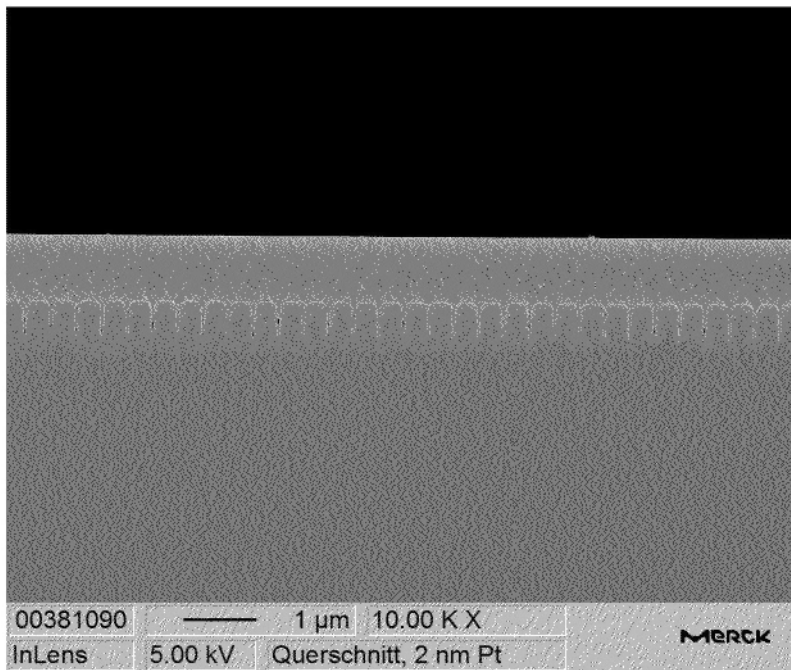


图10

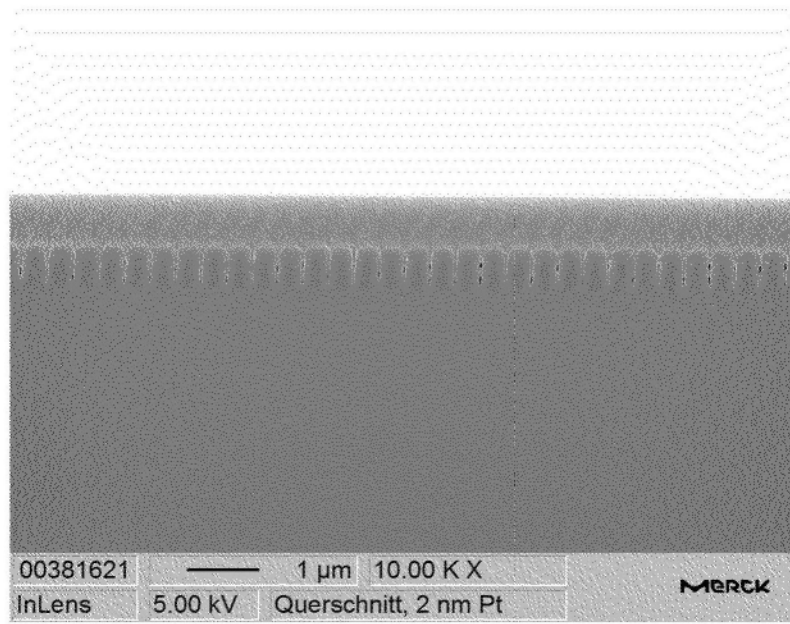


图11

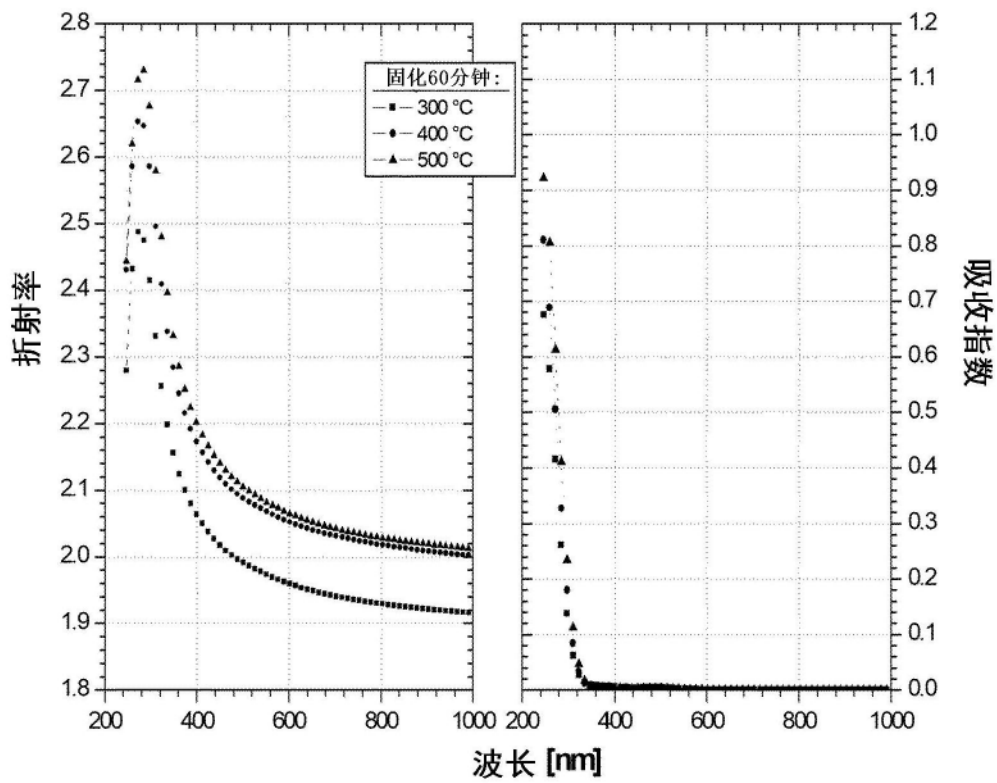


图12

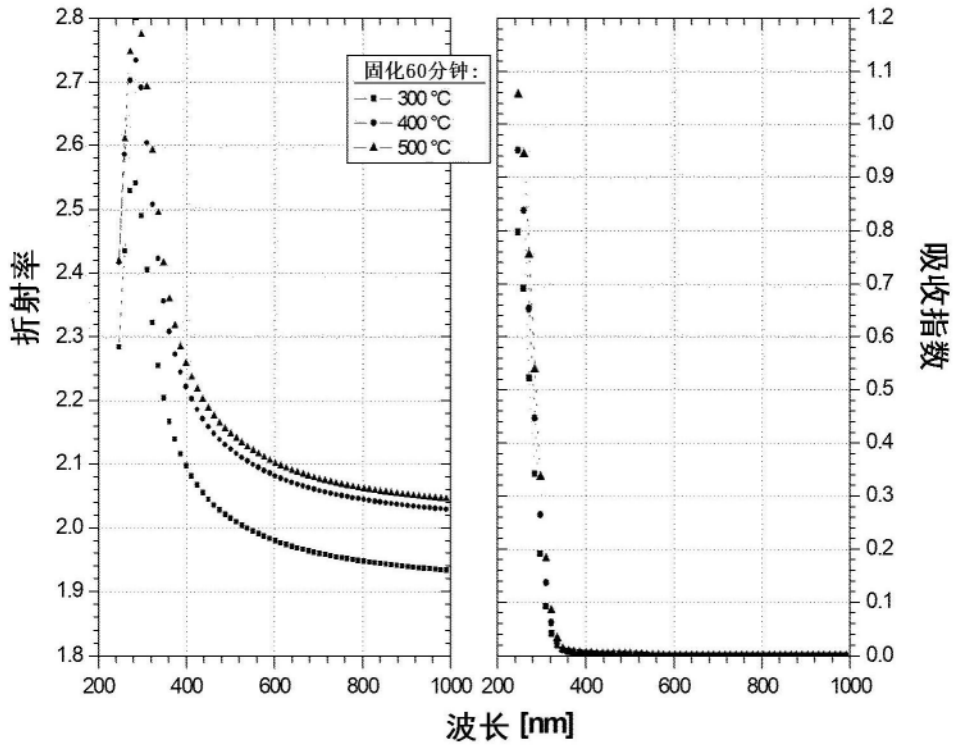


图13

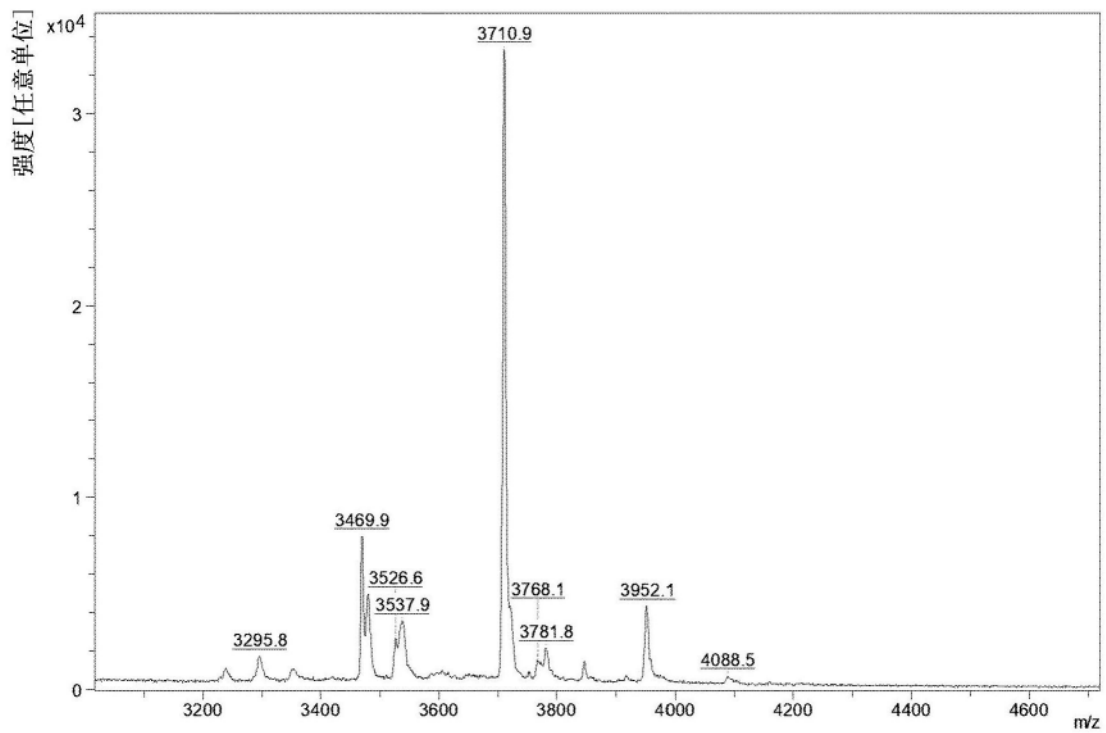


图14

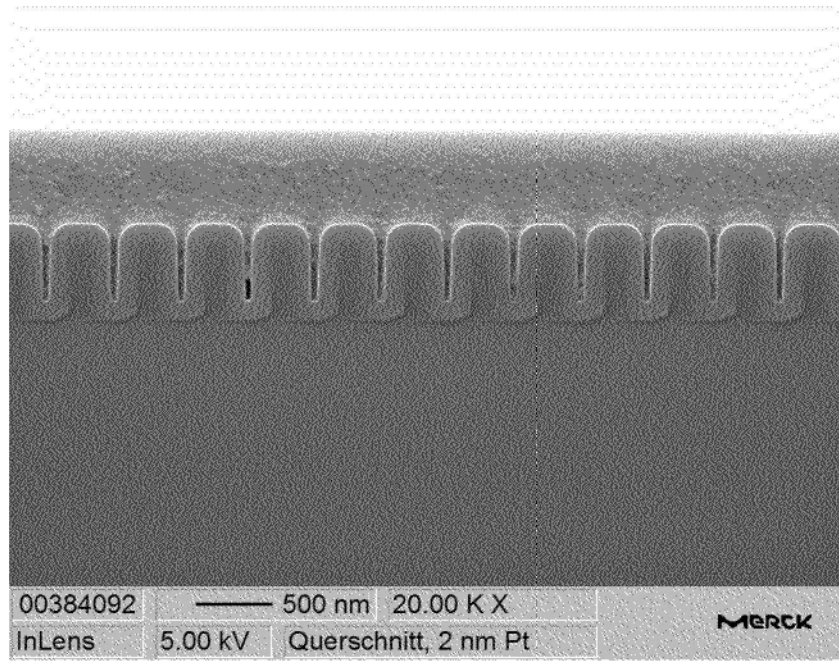


图15

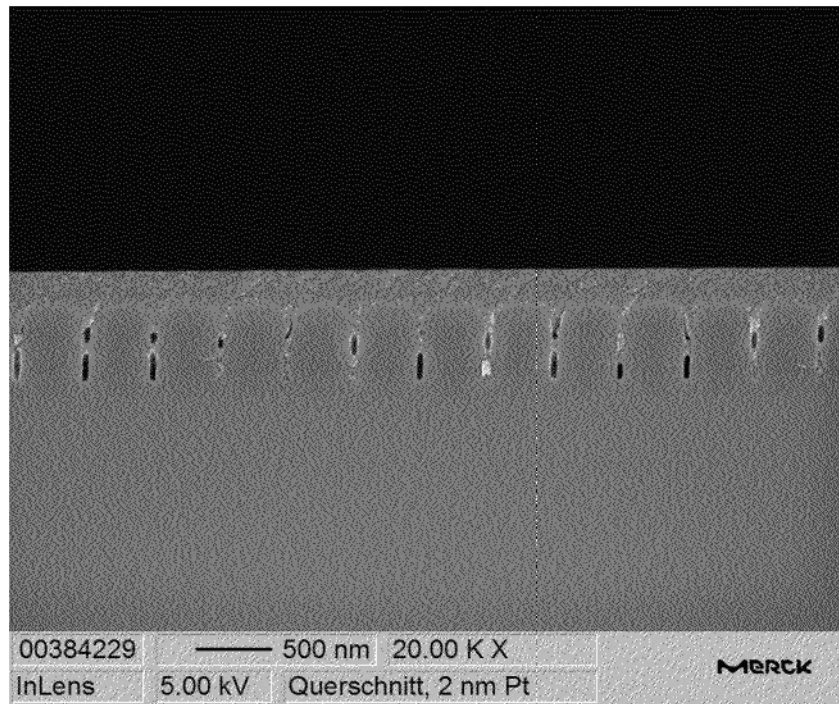


图16

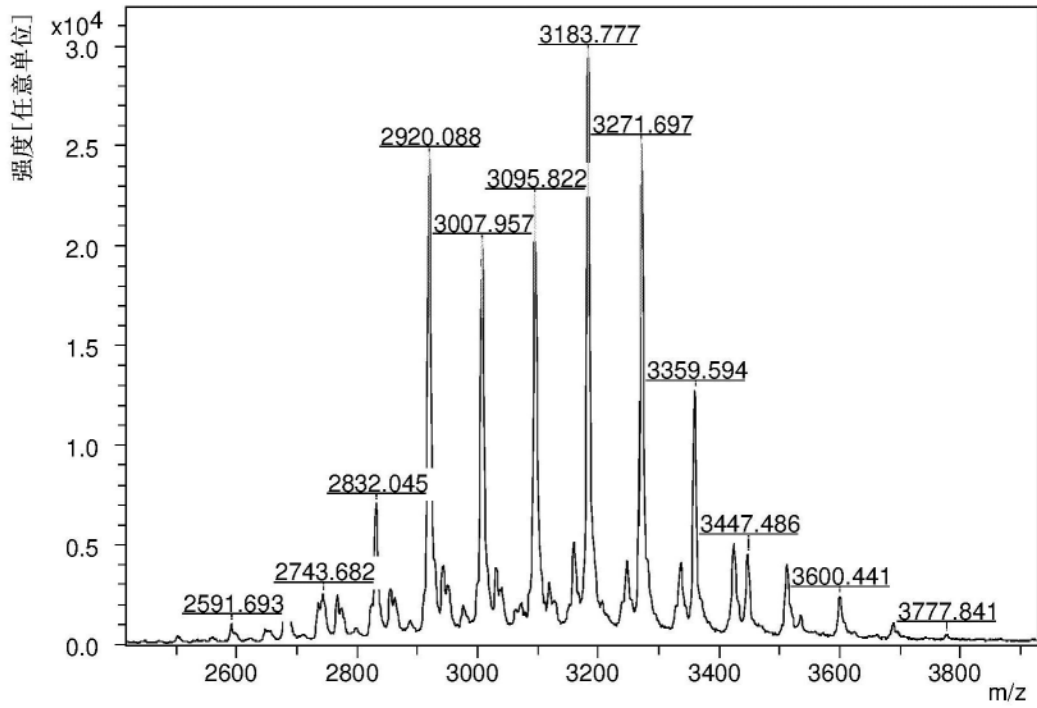


图17

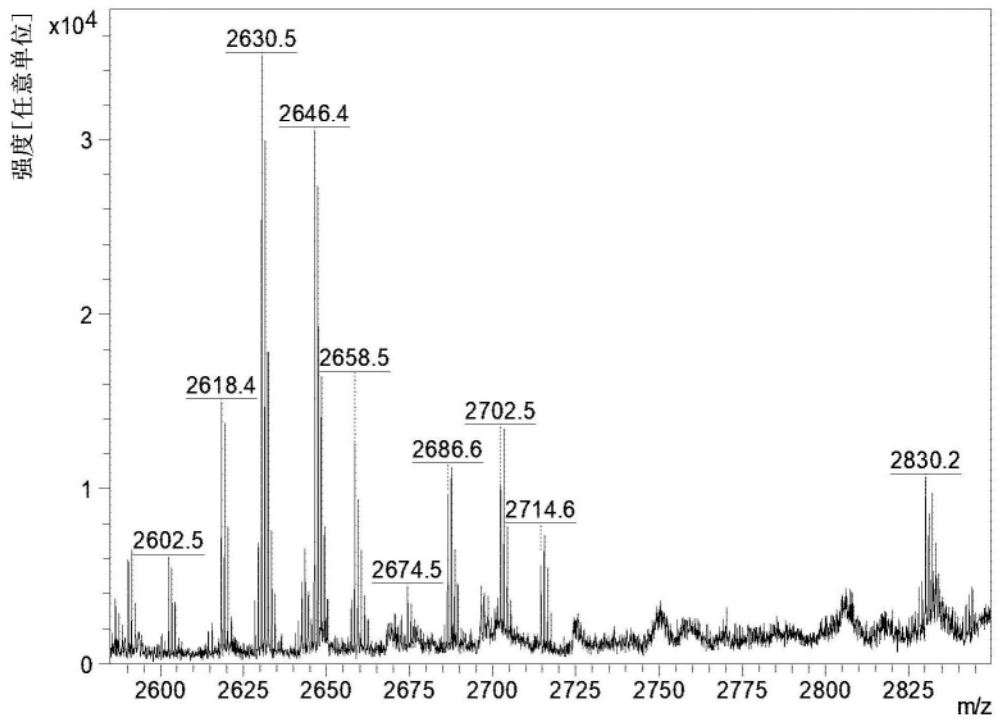


图18

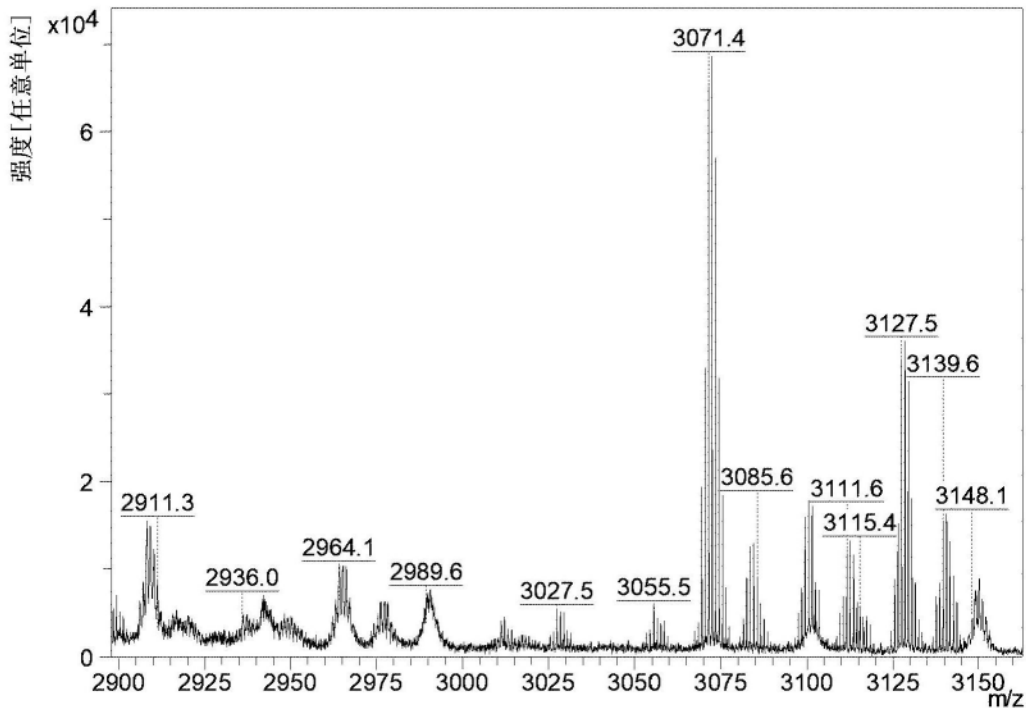


图19

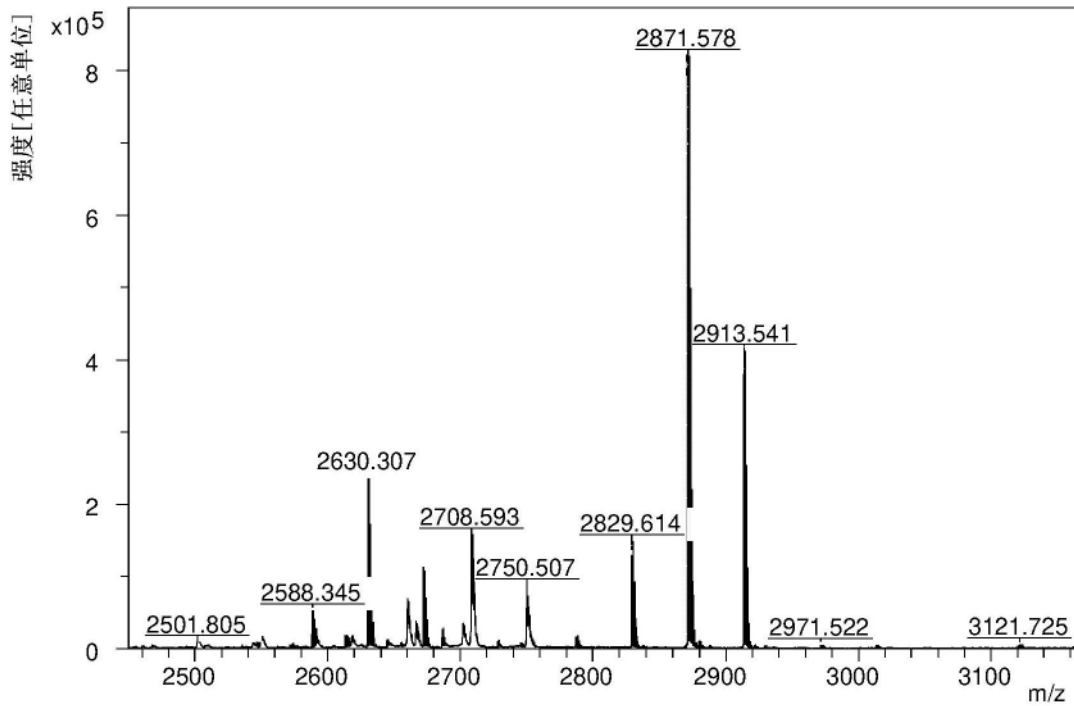


图20