

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C03C 17/34

G02B 1/10

G02B 1/11



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 98802337.7

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1213958C

[22] 申请日 1998.2.6 [21] 申请号 98802337.7

[30] 优先权

[32] 1997. 2. 10 [33] FR [31] 97/01484

[86] 国际申请 PCT/FR1998/000230 1998.2.6

[87] 国际公布 WO1998/034884 法 1998.8.13

[85] 进入国家阶段日期 1999.8.6

[71] 专利权人 法国原子能委员会

地址 法国巴黎

[72] 发明人 P·贝勒维尔 P·普雷内

审查员 齐宏毅

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建

权利要求书 4 页 说明书 22 页

[54] 发明名称 制备一种多层的、并经紫外线照射交联化/致密的光学材料的方法以及由该方法制备的光学材料

[57] 摘要

本发明涉及一种制备光学材料的方法，其中将至少两层无机聚合物沉积在一个基质上，每一薄层都是以至少一种金属氧化物或准金属氧化物为基，上述沉积的薄层都经受紫外线照射而致密/交联化。本发明还涉及用上述方法制备的光学材料。用这种方法制备的光学材料主要是多层材料，例如防反射材料以及反射材料。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 制备一种光学材料的方法，其中把至少两层含有至少一种金属氧化物或准金属氧化物的无机聚合物薄层沉积在一个基质上，其特征在于所述薄层是由前体溶液沉积的，该前体溶液并无受光照射，但该沉积的薄层在常温下通过紫外线照射后被致密和/或交联化。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述金属氧化物或准金属氧化物选自：氧化钽，氧化钛，氧化钇，氧化铈，氧化锆，氧化钪，氧化钪，氧化铌，氧化镧，氧化铝，氧化镁和氧化硅。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于在每层无机聚合物薄层沉积以后，才通过紫外线照射实施所述的致密和/或交联化作用。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述通过紫外线照射的致密和/或交联化实施于沉积的所有薄层。

5. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的紫外线照射的能量是 5—10 焦耳/cm²，持续时间是 10 秒—10 分钟。

6. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于在完成紫外线照射的致密和/或交联化后，进行热处理或最终的退火处理。

7. 根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于所述热处理或最终的退火处理的温度是 80—200°C，时间是 10—60 分钟。

8. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述含有至少一种金属氧化物或准金属氧化物的各个无机聚合物涂层是按下列步骤制备与沉积的：

在溶剂 (3) 中制备一种含有金属或准金属的分子化合物，也称金属或准金属分子前体的溶液 (1)；

把所述溶液 (1) 与一种或多种也溶于同一特性的溶剂的溶液相混合，该溶液含有一种或多种金属或准金属化合物，但该金属或准金属不同于溶液 (1) 中的金属或准金属化合物中的金属或准金属；或者

把所述金属或准金属化合物加入到该溶液 (1) 中；由此可制得溶液 (2)；

把所述制得的溶液 (1) 或 (2) 沉积在一个载体上，以便能获得一个均匀的聚合物薄层。

9. 根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于所述溶剂是化学公式为 ROH

的饱和脂族醇，其中 R 代表一个具有 1—5 个碳原子的烷基。

10.根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于所述前体是所述金属或准金属的醇盐和卤化物。

11.根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于所述前体是化学公式为 TaX_5 的五卤化钽，其中 $X=F, Br, I, Cl$ 。

12.根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于在最后的紫外线曝光处理以后，沉积一层含有氟硅烷的耐磨薄层。

13.根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于其中的至少一个沉积薄层是具有高折射率的聚合物层。

14.根据权利要求 13 所述的方法，其特征在于其中的至少一个其它的沉积薄层是选自：

一个具有低折射率的致密/交联化的聚合物薄层；

一个具有中等折射率的致密/交联化的聚合物薄层；

一个含有氟硅烷的耐磨薄层。

15.根据权利要求 14 所述的方法，用于制备具有宽谱带的防反射特性的光学材料，其特征在于在一个有机或无机基质上依次沉积下列薄层：

一个中等折射率薄层；

一个高折射率薄层；

一个低折射率薄层；

任选有一个耐磨薄层。

16.根据权利要求 14 所述的方法，用于制备具有窄谱带的防反射特性的光学材料，其特征在于在一个有机或无机基质上依次沉积下列薄层：

一个高折射率薄层；

一个低折射率薄层；

任选有一个耐磨薄层。

17.根据权利要求 14 所述的方法，用于制备具有反射特性的光学材料，其特征在于在一个有机或无机基质上依次沉积至少一个由两层组成的序列层，该两层包括：

一个低折射率薄层；

一个高折射率薄层；

任选有一个耐磨薄层。

18.根据权利要求 13 的方法,其特征在于所述具有高折射率的薄层是一个含有钽的氧化物的聚合物薄层。

19.根据权利要求 14, 15, 16 或 17 所述的方法,其特征在于所述的中等折射率薄层由包括氧化钽和氧化硅或氧化镁的聚合材料构成,氧化钽和氧化硅或氧化镁的相对比例 Ta_2O_5/SiO_2 或 Ta_2O_5/MgO 可以从 0/100 变化到 100/0, 由此可以随意调制所得到的聚合物薄层的折射率。

20.根据权利要求 14, 15, 16 或 17 所述的方法,其特征在于所述的低折射率薄层是聚合硅石构成的薄层,它选自在 HCl 中制备成的聚合硅石,在 HNO_3 中制备成的聚合硅石或低聚合硅石。

21.根据权利要求 14, 15, 16 或 17 所述的方法,其特征在于所述的耐磨薄层由 $C_6F_{13}-CH_2CH_2-Si(OEt)_3$ 或 $C_6F_{13}-CH_2CH_2-SiCl_3$ 构成。

22.根据权利要求 15 所述的方法,用于制备具有宽谱带的防反射特性的光学材料,其特征在于它包括如下步骤:

- 对基质进行清洗—除锈;
- 在清洗过的基质上沉积中等折射率薄层;
- 通过紫外线照射,对已沉积的中等折射率薄层进行致密和/或交联化处理;
- 沉积具有高折射率的薄层;
- 通过紫外线照射,对已沉积的高折射率薄层进行致密和/或交联化处理;
- 沉积具有低折射率的薄层;
- 通过紫外线照射,对已沉积的低折射率薄层进行致密和/或交联化处理;
- 将耐磨薄层涂敷在低折射率薄层上;
- 热处理所述基质以及沉积的薄层整体。

23.根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述溶于一种溶剂的溶液包括第一种金属或准金属的分子化合物,也称金属或准金属的分子前体,以及一种或多种其金属或准金属不同于所述第一种金属或准金属化合物中的金属或准金属的其它金属或准金属化合物。

24.根据权利要求 23 所述的方法,其中所述溶剂是化学公式为 ROH 的饱和脂族醇,其中 R 代表一个具有 1—5 个碳原子的烷基。

25.根据权利要求 23 所述的方法，其中所述前体及所述其它化合物是金属或准金属的醇盐和卤化物。

26.根据权利要求 23 所述的方法，其中所述金属或准金属选自钽，钛，硅，钇，钆，锆，铪，钽，铌，镧，铝与镁。

27.根据权利要求 23 所述的方法，其中所述前体选自五卤化钽 TaX_5 ，其中 $X=F$ 、 Br 、 I 、 Cl 。

28.根据权利要求 23 所述的方法，其中所述金属或准金属前体，以及所述其它任选的金属或准金属化合物在溶液中的浓度是，以金属氧化物或准金属氧化物的重量当量计，1—20%。

29. 根据权利要求 28 所述的方法，其中所述金属或准金属前体，以及所述其它任选的金属或准金属化合物在溶液中的浓度是，以金属氧化物或准金属氧化物的重量当量计，5—10%。

30. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述溶液是溶于乙醇中的 $TaCl_5(OEt)_3$ 溶液，其浓度是，以 Ta_2O_5 重量当量计，5—10%。

制备一种多层的、并经紫外线照射交联化/致密的光学材料的方法以及由该方法制备的光学材料

5

本发明涉及一种制备光学材料的方法，其中将至少两层无机聚合物物质沉积在一个基质或基体上，每一薄层都是以至少一种金属氧化物或准金属氧化物为基，上述沉积的薄层都经受紫外线照射而致密/交联化。

本发明还涉及根据该方法制备的光学材料。

10 根据上述方法制备的光学材料可以是多层的光学材料，例如防反射材料和反射材料。

所述防反射材料和反射材料是由在其上面涂敷几个薄层的有机或无机基质构成的，它们显示出所需的具体光学特性。

具体地说，电介质干涉镜片所含的基质上涂有一层介电膜，该膜反射具有一
15 种或多种设定波长的光，而该膜的固有吸收率要比用于制备镜片的常规金属的低。

上述防反射材料或反射材料的用途很多。

这些有机或无机基质，也就是说，主要是那些涂有一层防反射膜的塑料或玻璃基质对下面的各个领域特别有用：

20 眼科产品和视频产品，也可以用于建筑材料，例如安装在建筑物内或建筑物外的玻璃板。

此外，防反射材料以及电介质干涉镜片也可以用在能量的激光器中，用于太阳能、热能和光电材料，或者用在集成光学体系中。

25 根据现有技术，已经知道一些方法可以制备这些防反射材料或电介质干涉镜片。下面将要描述这些方法。

此外，如果用在眼科方面，特别有效的材料是塑料，例如聚碳酸酯，聚丙烯酸酯，聚碳酸烯丙酯等，玻璃基质也是有效的，这些基质主要用在普通光学领域和屏幕领域中，例如用于显示屏。

30 很容易理解的是，由于空气—玻璃相交的各个交界面的反射损失约有4%，所以玻璃的平均指数为1.5，这对于复杂的光学体系来讲，通常失衡很严重。

因此，长期以来，光学专家们一直用真空物理沉积方法致力于制造一些光学性能好的涂层，特别是制造防反射薄膜，这些方法简称为 PVD 工艺（物理真空沉积）。

在这些方法中，采用单一喷涂法或反应喷涂法，利用（也可以不利用）加速器进行电子或离子加热的简单蒸发方法或反应蒸发方法等。

尽管沉积的光学、化学和机械性能都很好，但是这些技术需要非常精细地设置一些既贵又重的设备，而且工序较长。待处理构件的表面越大，也就越是这样。由此使得这些方法很难成批地进行低成本生产。

例如，目前只有频道很高的电视机显象管屏幕带有“PVD”涂敷的防反射涂层。这就是为什么会用合适的化学方法进行沉积、特别是用溶胶—凝胶进行沉积的原因，这种方法作为真空沉积物理法的一种有效的替代方法。

用溶胶—凝胶进行沉积的方法可以制成沉积在基质上的薄膜，薄膜具有不同的光学性能。相对于真空沉积的常规方法来讲，这种方法具有某些优点，其中特别值得一提的是通常所用的沉积法采用的温度为环境温度，压力为大气压力，而不需要温度很高的加热步骤，该方法减少了设备投资，实施方便、快捷，从而使用灵活。

已经对利用溶胶—凝胶方法沉积具有光学特性的金属氧化物或非金属氧化物作了大量的研究，发现溶胶—凝胶体系或方法可以分成两种：聚合方法或体系以及胶体方法或体系。

各个体系都需要不同的制剂和工作条件，它们取决于所需要处理的溶液的特性和有关氧化物的性能。

聚合体系在于将单体化学物质、低聚化学物质或低分子量化学物质作为前体，这些前体溶化后具有良好分子均匀性，涂敷在基质上以后，利用焙烧方法使其变成氧化物。随着溶剂的蒸发，沉积的液体的粘度会改变，直至基质上形成凝胶。所得到的仍充有溶剂的固体网状物变成氧化物，其中将体系加热到约 500°C 的高温。由此得到致密的牢牢粘在基质上的坚硬层。通常在转换成氧化物的过程中，同时也损失了大量的水和有机材料，从而导致涂层厚度大大减少。这样使沉积物内部产生很大的扩张或收缩的应力，在单组分或多组分的厚层情况下，也就是说其厚度大于几个 μm 的情况下，这些应力可能会使保护层产生陶瓷性能。

例如，德国专利 DE-A-736441 和 DE-A-937913 介绍了用水解化合物来制备各

种不同的干涉膜。这些方法的主要缺陷在于必须要在 500—600°C 之间进行热处理，以便将聚合物中间体变成最终的致密陶瓷。这些高温限制了对需要涂层的基质的选择，而且在工业上实施起来也很困难。

5 美国专利 US-A-2466119 描述了一种制备多层反射膜和/或多层防反射膜的方法，该方法在于水解和凝缩卤化钽和/或烷氧基硅的混合物。通过改变温度来控制薄层的孔率。但是，要得到理想机械强度的薄层需要在很高温度下进行加热，该温度要比常用塑料能够承受的温度高，而塑料的最高热稳定温度一般为 150°C。

10 美国专利 US-A-2584905 描述了一种用 TiCl_4 的醇溶液和烷氧基硅制备反射薄层的方法。在该方法中还需要高温处理步骤，用该步骤可以适当增加氧化物的致密度。在这种方法中，与使材料致密相关的陶瓷化或釉化和去翘问题会显著降低具有高反射性的多层结构的形成。

美国专利 US-A-3460956 描述了一种在乙醇中用四烷基钛酸酯的水解产物制备 TiO_2 反射膜的方法。但是，为了有效地使聚合膜转变成致密氧化物，应当对该膜进行高温加热，温度约为 500°C，然而这样会对有机基质造成损害。

15 美国专利 US-A-2768909 和 2710267 描述了一种用烷氧基钛的醇溶胶制备 TiO_2 反射膜的方法，这些溶胶能在环境湿度下进行水解。这种方法也需要对凝缩或缩聚的中间体进行高温烘烤，所制得的涂层不能耐磨。

20 美国专利 US-A-4272588 描述了一种通过沉积克分子前体中的 TiO_2 和 Ta_2O_5 电介质层，就可以增加贵金属镜片的反射率以及可以从化学作用来说使这些镜片变成钝化。

通过强迫加热到 400°C 左右的温度即得到这类涂层。

这样，通常将氧化钛 (TiO_2) 用作高折射率（例如在 1.9-2.1 之间）光学薄层的聚合材料。但是，为了使薄层具有耐磨强度的机械性能，应当在高达 400°C 左右的温度下进行致密作用，而这对于塑性基质并不适用。

25 美国专利 US-A-4328260 描述的是在太阳能电池上进行防反射处理以及涂敷一个格栅的方法和组合物，该方法在于将一个屏蔽物粘到电池表面上，再在屏蔽物上粘一层烷氧基金属试剂 ($\text{Ta}, \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Y}, \text{Zr}, \text{Te}$)，将电池加热到 300°C—550°C 的温度，以便分解烷氧基，形成金属氧化物。

30 剩余表面用镍涂敷，以便形成金属格栅。在该文献中，同时涂敷防反射涂层及格栅引起的问题在于与本申请有根本的差别，除了要使金属氧化采用很高的温

度以及与例如有机基质一类的基质不相容之外，在基质上涂敷试剂不能精确地控制沉积的厚度。

文献 JP-A-55010455 描述的是通过对烷氧基钽和乙酸类的添加剂的混合物进行沉积，将其加热到 200°C—800°C，以便在硅基质上制备防反射涂层的方法。

- 5 但是这种方法的缺陷在于烷氧基溶液的稳定性很差，成本很高，而且工作温度不适于所有基质。

欧洲专利申请 EP-A-0533030 涉及一种制备显象管上的单层防反射的薄层的方法及设备，其中使用了金属的，特别是硅的烷氧基化合物的水溶液，并用紫外线照射该溶液，使其硬化。

- 10 S.MAEKAWA 等人写的文章“Evaluation of SiO₂ thin films prepared by sol-gel method using photoirradiation”（“Non-Crystalline Solids”杂志，169，（1994），第 207—209 页）描述了用溶胶—凝胶法制备 SiO₂ 薄层，其中将溶于水、硝酸和乙醇的混合物中的 SiO₂ 前体溶液（例如 TEOS 溶液（四乙氧基硅烷））沉积在石英或硅石的基质上。

- 15 某些基质通过同时遭受两种波长，即 184nm 与 254nm 的紫外线照射加热到 80—200°C，接着重新被加热，在上述文章中只提及单层薄层，而为了得到硬化与致密的薄层，除了用 UV（紫外线）处理外，还需要两次热处理。

- R.E.Van de LEEST 的文章“UV photoannealing of thin sol-gel films”（Applied Surface Science, 86（1995））描述了聚合物薄层的低温（100°C）的退火—致密化处理，其中该薄层是通过溶胶—凝胶方法，用 Ti 或 Si 的烷氧基化合物溶液，并经
20 受紫外线照射制成的。

上面制成的涂层只是单层的。

- T.J.REHG 等人在杂志“Applied Optics”的题为“Sol gel derived tantalum pentoxide films as ultraviolet antireflective coating for silicon”（15.12.1989, Vol.28, N.24, p 5215）中
25 介绍了一种方法，该方法在于通过对五乙醇钽溶液进行沉积，将其在 300°C—1000°C 的温度下进行热处理，从而在硅上制备防反射涂层。

- T.OHISHI 等人在杂志为 Non-crystalline Solids 的文章“Synthesis and properties of Tantalum oxide films prepared by the sol-gel method using photo-irradiation”【147, 148
（1992）493—498】中描述的制备 Ta₂O₅ 介电薄层的方法在于沉积乙醇钽溶液，其
30 中预先用波长为 254nm 的紫外线对乙氧基钽溶液进行照射，并在常温下将该薄层

暴露在波长为 184nm 的紫外线中。

这类方法的缺陷在于它受到所用的羟基基钽的束缚，而羟基基钽又作为前体，制备的薄层来自受到光照的不稳定溶液。

另一种利用溶胶—凝胶进行沉积的方法或体系是胶体方法或体系，在该方法
5 或体系中将分散的细小颗粒用作光学涂敷层，细小颗粒主要是氧化物或氟化物的晶体或非晶体颗粒，而且已经通过化学反应成为溶液，其粒径最好为几十毫微米。利用溶胶—凝胶或热液合成法预先制备这些颗粒，这种方法在于促进晶核生长，使体系稳定在所要求的成核状态，也可以通过在合适溶剂中进行沉积—胶溶，从而得到凝胶悬浮物，这些悬浮物构成人们称之为“溶胶”的物品。

10 当进行沉积时，溶剂——选择便于蒸发的挥发性大的溶剂——蒸发后使得颗粒浓度增加，在大多数情况下，颗粒沉淀在基质上。

所产生的涂层是多孔涂层，内部没有应力，从机械角度来讲并不耐磨。

利用这种方法制备溶胶—凝胶涂层的例子主要在 US7148458 (NTIS) 的专利申请中作过描述，该文献对应于专利 US4929278 和 US4966812，US2432483 和
15 US4271210 也对此作过描述。

US7148458 (NTIS) 的专利申请描述的将防反射膜沉积在塑性基质上的方法在于将乙醇凝胶在 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ 体系中合成，直至得到某种分子合成，然后用机械方法裂解聚合键，重新液化凝胶。这样在环境温度下得到的多孔膜的折射率较低（约 1.23），这可用于塑性基质，但是这种膜只有中等耐磨强度。

20 美国专利 US2432483 和 US4271210 介绍了可以用氧化硅胶体或氧化铝胶体来制成防反射的介电涂层，这样可以增加这些涂层的孔隙率，因而减少它们的折射率。尽管这些方法具有可以在低温下实施的优点，但得到的胶体层具有很低的耐磨强度，而且对任何物理接触都很灵敏。

此外，杂志《The American Ceramic Society Bulletin》中的题为《Colloidal Sol-Gel
25 Optical Coatings》(vol.69,n⁰7,pp.1141-1143, 1990) 中介绍了一种通过使用离心表面涂饰的溶胶—凝胶法来沉积薄层的方法。

该文章明确指出，利用溶胶—凝胶胶体的悬浮物，合理选择挥发性溶剂，以便构成胶体介质的液体相，可以在环境温度下进行处理，而不需要对基质进行过分加热。因而这种技术可以处理热稳定性较差的材料。

30 但是，这些胶体膜的本身特性，也就是说多孔特性，不论从机械强度来看，

还是从基质上的膜的黏性来看，都意味着这些膜的耐磨强度不高，所述膜是沉积在基质上的。因此这种沉积经不起任何擦拭或清洗的物理接触。这些胶体膜中的唯一粘着力是物理吸附型的力，而在颗粒和基质之间没有任何化学链，各颗粒之间也没有任何化学链。

- 5 但是，通过在颗粒之间添加一种黏合剂就可以明显改善机械性能。该黏合剂在颗粒之间是真正的化学“连接剂”，它可以是有机黏合剂、无机黏合剂或混合黏合剂。它增强了体系的机械粘聚力。

根据现有技术大家都知道至少有三篇文献提到过明显改善以胶体硅土（ SiO_2 ）为基的光学薄层的机械性能。

- 10 美国专利 US2432484 提到使用由乙醇、催化剂和原硅酸四乙酯组成的化合物产品，该产品用于胶体颗粒之间的化学黏合剂，从而加强了多孔结构的粘聚力。这种化学黏合剂可以粘敷到已经沉积的胶体硅土层上，也可以混合到处理试剂（即胶体溶胶）中，并使该结合体经受专门处理。考虑到所用的化学黏合剂的比例，胶体沉积物的孔隙率可以基本不变，由此保持其光学特性。这种薄膜的机械强度
- 15 得到增强，可以进行擦拭和清洗。此外，用低温对涂层的热处理，也就是说用 100°C 的温度进行热处理还可以改善这种强度。但是，当磨损很大时，这种沉积仍是易坏的。

- 从美国加利福尼亚州的 Lawrence Livermore 国家试验室的 R.G MUSKET 等人在杂志“Appl. Phys. Lett.”上的文章（vol. 52（5），1988）知道一种利用离子束
- 20 增加氧化物/氧化物界面间的粘聚力的方法。作者提出通过对以胶体硅土为基的防反射层辐射 200keV 的氦离子 He^+ 进行处理。这种处理可以增强颗粒之间以及颗粒与基质之间的黏附力，从而保证经处理过的薄层可以用常规方法进行清洗（擦拭），而不会改变其光学性能。上面对这种现象的介绍基于胶体颗粒表面反应性，该反应性由于离子的轰击而增加。

- 25 CEA 的法国专利申请 n°9303987（申请日为 1993 年 4 月 5 日）公开了一种在薄膜沉积以后利用碱性反应物改善具有防反射光学特性的薄层的耐磨强度。但是，由于这种方法是在常温常压下完成的，所以对于“广大公众”的应用来讲这种涂层的耐磨性是不理想的。

- CEA 的法国专利 FR-A-2680583 公开了一种具有防反射特性以及疏水特性的
- 30 耐磨材料。这种材料的基质具有有机或无机性能，在该基质上先后涂敷粘聚促进

剂薄层、涂有硅氧烷黏合剂的氧化硅胶体防反射薄层以及含氟聚合物的耐磨层，所述促进剂薄层的材料选自硅烷。但是，这种材料只具有单层涂层的光谱，即100nm级光谱的传动窗口，以及中等程度的耐磨性能，不能经受住任何考验。

CEA的法国专利FR-A-2682486提出一种制备电介质镜片的方法，该镜片耐激光束强度高，该方法在环境温度下完成，它适用于有机基质。具有理想光学特性的薄层由沉积的胶体悬浮物构成，同时交替沉积折射率低的材料和折射率高的材料。

然而，根据多孔性能来看，与用相同材料制成的致密型薄膜比较，所用的胶体薄层是反映出低折射率的薄层。因此，对于相同的反射率来讲，需要堆积许多层涂层，以便减轻这种折射差，这样所用的处理时间就长，同时光学涂层也易碎。

CEA的法国专利申请FR 93 08762提出一种制备高折射率的复合材料，其特征在于这类材料包括裹有可以在乙醇溶剂中溶解的聚乙烯基聚合物涂层的金属氧化物胶体。裹住胶体的有机聚合物使氧化物颗粒之间的剩余开气孔率减少。由此增加了沉积薄层的折射率，因为聚合物用作颗粒之间的黏合剂，所以相对于相应的胶体薄层来讲，提高了机械耐磨性能，并且改善了耐激光束的性能。

但是，要提高所得到的薄层的耐磨机械性能就需要使用黏附促进剂层或黏结剂或偶联剂层。这增加了制造时间，提高了加工成本。此外，主要在广大公众应用的情况下，例如在对屏幕进行防反射处理的情况下，机械耐磨性能仍然不足，上述屏幕主要是电视显象管的屏幕等。

因此，本发明目的之一就是克服上述现有技术的缺陷，提供一种制备光学材料的方法，其中在一个基质上沉积至少两层以至少一种金属或准金属氧化物为基的无机聚合物组成的薄层，并且是在不高的温度，最好是在常温下实施该方法。因此，适用于所有的各类基质。而且设备简单，耗费不高，制备时间显著减少。

用该方法也可以制备具有良好机械性能，特别是耐磨性能的光学材料，而且该材料的各薄层之间或各薄层与基质之间的粘合情况很好。

用本发明可以实施上述目的和其它目的，即根据本发明的一种制备光学材料的方法，其中在一个基质上沉积至少两层以至少一种金属或准金属氧化物为基的无机聚合物组成的薄层，其特征在于上述薄层是由未受光照射的前体溶液沉积而成，而且在常温下使上述沉积的薄层受紫外线照射发生致密/交联化作用。

因为是在常温下实施上述交联/致密化作用，因此本发明的方法可适用于塑性

基质或所有其它不能经受高温处理的物质所组成的基质，此外，该方法所需要的制备时间特别短，所需的设备很简单，不象其它的交联/致密化方法，需要许多装置，如真空或调节空气的烘箱，冲洗设备等，而且耗能很高。

5 通过紫外线照射处理可以交联各个薄层的聚合物网格，如金属或准金属的羟基氧化物，而且可使该薄层致密化。这种处理可以得到更好的机械性能，而且比起未受该处理的相同薄层来讲，其折射率有所增加。

本发明的方法出乎意料地兼有两类溶胶-凝胶方法的优点，而不包含其缺点，即意味着一方面如同胶体体系，可以在常温下实施，却得到坚固的薄层；另一方面，与聚合的溶胶-凝胶体系相反，上述坚固性是在低温下获得的。

10 上述金属或准金属氧化物最好选自：氧化钽，氧化钛，氧化钇，氧化钪，氧化锆，氧化钪，氧化钪，氧化铌，氧化镧，氧化铝，氧化镁和氧化硅。

根据本发明的一个优点，在每个薄层的聚合物中包含有剩余氯离子（卤离子）的情况下，用 UV（紫外线）照射的致密化还可以改进以该物质为基的薄层的（表面）可湿润性。

15 根据本发明的第一个实施方案，在进行交联/致密化时，用紫外线照射沉积的所有薄层（叠置的），该实施方案的主要优点在于实施该方法所需的时间大大减少。

根据本发明的第二个实施方案，在沉积各层无机聚合物后，在进行交联/致密化时，用紫外线一层一层地照射。

20 上述实施方案，由于用 UV 照射的致密化，还可以产生表面的可湿润性，可确保薄层之间良好的相互作用，而且还可改进涂层的耐磨机械强度。但是，本实施方案在时间方面所获得的好处稍小于上述第一实施方案。

本发明的方法可以制备具有任意层的以金属或准金属氧化物为基聚合物薄层的光学材料。

25 此外，本发明还特别制备一种光学材料，其中包括一个有机或无机的基质，该基质上涂有至少一层交联/致密化的以金属或准金属氧化物，例如以钽的氧化物为基的聚合物薄层，该薄层具有高折射率及耐磨机械强度，该光学材料最好还包括至少一个下列的其它沉积薄层：

30 一个交联/致密化的，以金属或准金属氧化物，特别是以硅的氧化物或镁的氧化物为基的，并具有低折射率的聚合物薄层；

一个交联/致密化的，以金属或准金属氧化物，例如以钽的氧化物为基的或以其它金属或准金属氧化物，如硅的氧化物为基的，并具有中等折射率的聚合物薄层。

本发明还可以专门制备窄带或宽带的防反射材料，以及介电的镜片。

5 上述防反射材料包括一个有机或无机的基质，该基质依次涂有下列薄层：

一个具有高折射率的交联/致密化的聚合物薄层；

一个具有低折射率的聚合物薄层。

上述物质，确切地说具有“窄带”的防反射材料是性能特好的材料，特别适用于眼镜业。

10 如果该防反射的置于具有高折射率的薄层下面的基质上还沉积一个具有中等折射率的薄层（底部薄层）时，就称其为“宽带”的防反射材料，上述“宽带”的防反射材料与“窄带”的防反射材料之间的带宽的差约为 50%或更大些。

本文中所述的“低”、“中等”和“高”折射率分别表示该折射率是小于 1.5，在 1.5-1.8 之间与大于 1.8。然而。基质的折射率大约为 1.45-1.60。

15 上述防反射材料也可以在其具有低折射率的薄层上包括一个优选以氟有机硅烷（含氟硅烷）为基的耐磨薄层。

本发明上述的以含氟硅烷为基的耐磨薄层的存在可以保持其防反射的特性，同时显著提高其耐磨性能。

20 此外，上述以含氟硅烷为基的耐磨薄层会使沉积薄层具有抗黏附特性与疏水性，这有利于方便洗净受处理的表面。

本发明方法制备的防反射薄层在常温下通过紫外线照射发生交联/致密化作用，该薄层是均匀的，没有裂痕和/或不会层离。因此，上述防反射薄层具有足够的弹性，以致于在塑性基质上涂敷薄层时，可以经受轻微的扭曲和变形。此外，上述薄层能耐抗湿热与含盐的大气，甚至在连续多次浸渍在沸滚的盐水中后（十
25 次以上），还显示出较长的寿命。

当将根据本发明方法制备的其带宽是 300nm，对准中心是 550nm 的宽带防反射薄层涂敷在玻璃基质上时显示出显著的机械耐磨性能，因此能应用于大众领域中，例如应用于电视机显象管的显示屏。

30 通常，按照本发明方法制备的防反射材料实际上也出人意料地满足下列应用的所有要求：

在 580nm 时，其镜片反射小于 0.8%；

在 450—700nm 的所有光谱宽度上，反射小于 1%；

与反射角的相关程度最小；

- 经严格按 US-MIL-C-0675-C 标准所进行的耐磨机械性能试验，其特征是经 40
5 次处理后仍未发现损坏；

以抗耐日常维护保养用品、抗耐酸、碱与抗耐有机溶剂（乙醇、丙酮等）为特征的耐化学性。

按照本发明的方法也可以制备反射材料，其中包括一个有机或无机基质，该基质上按顺序至少涂敷以下两个薄层：

- 10 一个类似于前述的具有低折射率的薄层；
一个前述以钽的氧化物为基的具有高折射率与耐磨机械性能的聚合物薄层；
一个可以耐磨的薄层。

上述得到的反射材料是单色或多色的钝化介电镜片，它反射的波长从紫外线附近到红外线附近，它可以在常温下，按照便于操作的方法制备出来。

- 15 根据本发明方法制备的反射材料也可以包括一个基质，后者被至少一个前述的具有低折射率的薄层与至少一个具有“中等”折射率的薄层所涂敷，该“中等”折射率的薄层类似于前述的用于防反射材料的由一个以钽的氧化物与另一个金属或准金属氧化物，最好是硅的氧化物或镁的氧化物为基的聚合物所构成的薄层。

上述制得的材料可以是或更确切地说被称为“半反射性材料”。

- 20 同样，颠倒前述的防反射材料的薄层的顺序也可以制得反射材料或半反射材料。

本文中还包括一个作为示例的本发明的实施方案，但它并不构成对本发明的限制。

- 25 根据本发明的每一个以至少一种金属或准金属氧化物为基的无机聚合物薄层是按下列步骤制备与沉积的：

制备溶于溶剂（3）中的溶液（1），其中含有金属或准金属的分子化合物，也称金属或准金属的分子前体；

- 30 把上述溶液（1）与一种或多种也溶于同一特性的溶剂的溶液相混合，该溶液含有一种或多种金属或准金属化合物，但该金属或准金属不同于溶液（1）中的金属或准金属化合物中的金属或准金属；或者

把上述金属或准金属化合物直接加入到该溶液(1)中;由此可制得溶液(2);然后把上述制得的溶液沉积在一个载体上,该载体可以由基质与薄层或预先沉积的多个叠置的薄层所组成,以便能获得一个均匀的聚合物薄层。

这就是至少以一种金属或准金属氧化物为基的聚合物薄层,它在常温下通过
5 紫外线照射经受了交联/致密化作用。

根据本发明的一个特征,上述用于沉积的前体溶液与现有技术相反,在进行沉积以前并没有经受照射,特别是光照射。

因为对前体溶液的照射,而不是对沉积薄层的照射,势必造成该溶液的不稳定性,从而影响了其寿命。

10 每个薄层的沉积方法中的第一步骤包括在溶剂中合成一种含有金属或准金属分子前体化合物的溶液,在沉积过程中,通过与空气中的水汽发生水解,综合反应后可以形成一个均匀的金属或准金属的氢氧化物的聚合物薄层。

把一种金属或准金属的前体化合物溶解在一种溶剂中就可以制得溶液(1),上述化合物可以包括所有适用的化合物,例如金属或准金属的羟基化物或其它
15 盐类,例如卤化物(碘化物,氟化物,溴化物,氯化物),尤其是氯化物。

上述溶剂最好选自化学式为ROH的饱和脂族醇,其中R是具有1—5个碳原子的烷基。

上述金属或准金属最好选自钽,钛,硅,钇,钷,锆,铪,钽,铌,镧,铝与镁。

20 上述金属或准金属的前体化合物的浓度最好是1—20%,并以5—10%为佳(相当于溶剂中的金属或准金属氧化物的重量)。

例如在沉积一个高折射率的薄层时,上述金属盐可以是无水的钽盐,最好是钽的五卤化物TaX₅(其中X=F, Br, Cl或I),最好是将上述五氯化钽TaCl₅溶解于无水酒精的溶剂中,以制得溶液1。

25 根据下面的平衡式,这如Pascal P.在“Nouveau traite de chimie Minerale”(Masson Ed. Paris, 1959年第XII卷,p.576)中所述的那样,当卤素是氯时,这种混合导致形成氯羟基钽(chloroalcoxyde de tantale):



例如x=3,则有下面的平衡式:

30 $\text{TaCl}_5 + 3\text{EtOH} \leftrightarrow \text{TaCl}_2 (\text{OEt})_3 + 3\text{HCl}$

反应差不多是放热化学反应(温度升高到 50°C 左右)。在冷却和过滤以后得到的溶液(1)是清澈透明的,而且酸性很大。

在上述较佳实施方案中,至少有一个沉积薄层,更确切地说,一个高折射率薄层是由钽盐的无水溶液(1)制备的,比起现有技术,本发明申请的方法还具有许多优点,在现有技术中,通常用金属或准金属的烷氧基化物,例如烷氧基钽,如水解在 HCl 或 CH_3COOH 介质中的五乙氧基钽(五乙醇钽) $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ 作为前体。这类溶液胶凝比较快,经约2—3天后,其稳定性明显下降,不如本发明优先使用的氯烷氧基化物溶液的稳定性。此外,上述烷氧基化物的溶液必不可少地需要(稳定剂)添加剂,其价格也比由 TaCl_5 制备的溶液要昂贵得多,因为后者是易得到的产品,而且价格低廉。

溶液(1),例如溶于乙醇的氯烷氧基钽溶液,在本文中也称其为 $\text{TaCl}_5/\text{EtOH}$ 溶液,通常其浓度是1—20%(以 Ta_2O_5 重量当量表示)。

上述溶液不易受空气湿度的影响,但是,如果以 $\text{H}_2\text{O}/\text{Ta}$ 摩尔比例等于10的程度加入水时,它就迅速形成凝胶。实际上,该溶液最好应避大气湿度保存。

虽然该溶液可以令人满意地加以使用,而且由于前述的理由可以比至今使用的烷氧基化物溶液更加优越,但是存在于混合物中的剩余 HCl 会导致两个弊病:

首先,来自于溶液的酸气会腐蚀所接触的金属物体。其次,沉积的薄层含有过剩的卤化物离子,如氯化物离子,它使涂层表面变得不湿润,并会妨碍随后沉积薄层的黏附性,而且该离子在低温热处理过程中不能被清除掉。

最好人们能够设法将该溶液中过剩的卤化物离子消除掉,特别是氯化物离子,或者能限制金属前体中的过剩比例。

我们可以用蒸发方法除掉上述过剩离子,例如盐酸(当 $X=\text{Cl}$ 时)。也就是说,在减压条件下,例如 10^{-2} 毫巴压力下,由 TaCl_5 蒸发除掉过剩盐酸与乙醇组成的混合物,由此可以得到白色固体物 $\text{TaCl}_2(\text{OEt})_3$,然后用乙醇部分地重新溶解该剩余物,形成5—10%,又以7%为宜的(Ta_2O_5 重量当量)的溶液。经过在 80°C 下回流4小时后才完全实现上述溶解。将上述混合物过滤以后,可得到其 pH 值接近2的清澈透明溶液。在本文中称此为 $\text{TaCl}_2(\text{OEt})_3/\text{EtOH}$ 溶液。

该溶液对湿度的敏感性与 $\text{TaCl}_5/\text{EtOH}$ 溶液的情况相近。

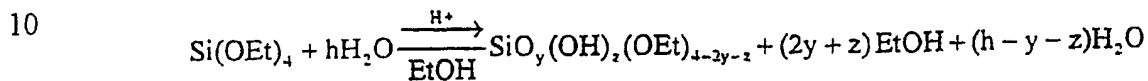
如前所述,我们也可以把不同的金属盐 TaX_5 (X 除了 Cl 外,也可以是 $\text{F}, \text{Br}, \text{I}$)溶解于乙醇中,以制备其浓度为5—10%(以 Ta_2O_5 重量当量计)的钽的溶液(1),

为此，可得到其酸性弱些的处理溶液，而且可以消除由于氯化物的存在所引起的沉积薄层的湿润性问题。

在所有情况下，化合物的浓度，即钽的分子前体在溶剂中，如醇溶剂中的浓度是1—20%，并以5—10%为宜（以钽的氧化物的重量计）。

- 5 在沉积低折射率薄层的情况下，该薄层可以是由聚合物状的硅的氧化物（聚合物硅石）或镁的氧化物所形成的。

用于获得聚合物硅石薄层的处理溶液最好通过在 HCl 酸或 HNO₃ 介质中对原硅酸四乙酯（TEOS, Si(OEt)₄）进行水解—凝缩作用得到。这样，根据下列反应形成低聚物：



因为在硅的情况下，形成硅酸盐网格的水解和凝缩反应速度比较慢，所以该溶液是不稳定的，而且随时间变化。

- 15 聚合物硅石的薄层的光学特性，机械特性和化学特性与这些物化参数紧密相关。

例如在优化以后，得到下面的制备条件：

制备聚合物硅石的母液，其中 SiO₂ 在乙醇中所占的重量为 10.6%，也就是说 h=10，pH 约为 2。

- 20 经过 4 小时的磁力搅拌和 3—4 周的室温静止熟化以后，用纯乙醇将该母液稀释到浓度约为 4%（重量）左右（例如 3.75%），这样就可以减慢硅石网格的形成，并使该网格稳定。所得到的溶液是清澈透明的。当母液胶化一个月以上时，该溶液至少保持 12 个月的稳定。

在利用烘烤进行交联化处理前后，聚合物硅石薄层在 550nm 时的折射率为 1.40 左右。

- 25 聚合物硅石薄层具有杰出的耐磨性能，它们可以耐常用的有机溶剂：乙醇，丙酮，以及稀酸和稀碱（除了氢氟酸）。

聚合物硅石薄层的表面对水和乙醇具有良好的耐湿性能，根据本发明，该特性经用紫外线照射以后更加突出。

- 30 可以在一种溶剂的溶液（溶液 1）中将一种具有相同性能的溶剂内的溶液混入，所述的具有相同性能的溶液包括一种金属或准金属的前体化合物，这种前体

化合物的金属或准金属与溶液 1 中的金属或准金属化合物的金属或准金属不同，然后该前体化合物产生以金属氧化物或准金属氧化物为基的化合物，成为添加物，当溶液（1）中的金属氧化物或准金属氧化物的比例为 100—0%时，该添加物中的金属或准金属氧化物为 0—100%。

- 5 上述金属或准金属选自上述溶液（1）中所用的元素，但不同于上述溶液（1）的前体化合物中的金属或准金属。

也可以将金属或准金属化合物直接添加到含有金属或准金属前体分子化合物的溶液（1）中，但该金属或准金属不同于溶液（1）中的前体化合物中的金属或准金属，以便直接调制所需的浓度。

- 10 根据上述任一种情况，我们可以制备其浓度为 1—20%，并以 5—10%为宜（以其金属或准金属氧化物的重量当量计）的分子前体溶液（2），该溶液（2）的金属或准金属氧化物含量相对于溶液（1）的金属或准金属氧化物含量的当量比例是 0/100-100/0。

- 15 例如，在用金属或准金属的卤化物，例如金属或准金属氯化物，即五氯化钽作为该溶液（1）的金属或准金属的前体化合物时，可以减少溶液中的氯化物离子（或卤化物）相对于金属前体的比例，其中，可以加入不含有氯化物离子的其它金属化合物，而且在沉积与交联化处理以后仍能保持材料的光学与机械性能。

钛的氧化物是较佳的选择，钛的氧化物可确保材料具有耐磨性能。

- 20 我们可以使用 1—99%，例如 10—90%（以氧化物的重量当量计）的不含有氯化物离子的金属前体化合物，例如钛的氧化物，在可制备符合耐磨性能以及折射率的要求的情况下，上述组成的最终比例最好是含有等于或小于 50%（重量）的钛的氧化物。

- 25 为了制备上述体系，我们可以向 $\text{TaCl}_5/\text{EtOH}$ 溶液添加作为前体的四异丙氧基钛 $(\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4)$ ，然而，我们也可使用其它的烃氧基钛或其它钛的氧化物前体化合物，经对上述混合物过滤后，可以得到一个清澈透明、其 $\text{pH}<2$ 的溶液（2）。

在本文中称上述溶液为 $\text{TaCl}_5\text{-Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4/\text{EtOH}$ 溶液，用该溶液可以沉积高折射率薄层。

- 30 此外，也可以向溶液（1）中加入多种含有多种金属或准金属化合物的溶液，或者向溶液（1）中直接加入多种金属或准金属化合物，但是上述金属或准金属不同于溶液（1）中的金属或准金属化合物中的金属或准金属。

我们也可以随意调制所制备的聚合物薄层的折射率，同时保持该薄层的耐磨机械强度。

我们可以通过改变混合物中的组成比例，连续地调制以钽的氧化物与硅的氧化物为基的聚合物体系的折射率，使其处于 1.45-1.93 的范围。

- 5 为了调制折射率，我们也可以以前述的比例使用不是硅氧化物的其它所有氧化物，以制得适当的前体，例如可以用镁的氧化物。

我们可以向溶液（1）中加入一种含钛的前体溶液，以提高含有钽的氧化物的薄层的折射率，例如在致密化以后，达到 2.04，同时还保持其良好的耐磨性能。

- 10 然而，我们最好使含有 TiO_2 的混合物具有不同于强能激光器的用途。实际上，这种氧化物具有本能的吸收光能的性质，因此限定了其抗耐低能值的激光流的能力。反之，这种聚合物材料 ($\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$) 特别适用于其它用途，例如用于集成光学或在塑料上的半反射薄片，因为它结合使用胶质态硅石时，它会形成一对很高的折射率比例，例如 1.67。

- 15 此外，我们也可以制备以三个或更多的以氧化物为基，例如以钽的氧化物，钛的氧化物与硅的氧化物为基的聚合物薄层，上述三个（或更多）组分的含量比例可以按所有可能的平衡值变化，而且可随意调制沉积薄层的折射率，从而制备低的，中等的或高的折射率的薄层。

- 20 每种溶液（1）或（2）含有金属或准金属的分子前体，并在制备后将其沉积在一个载体上，以便每次都形成一个金属或准金属的氧羟基化物(oxy-hydroxide)的聚合物薄层。

上述“载体”是有机或无机基质，这将在下文描述，或者是沉积在该基质上的所有反应薄层或有利于黏附的所有薄层。显然，本领域技术人员都知道，如果不是第一个被沉积的薄层，那么该薄层将被沉积在由一个基质和已被沉积的一个（或多个）薄层所组成的载体上。

- 25 在下文中，所述的“有机基质”指塑性基质，如聚丙烯酯，聚碳酸酯，聚碳酸烯丙基酯或聚酰胺。然而上述示例不是限定性的，通常还包括有机聚合物材料。

本文中的“无机基质”通常是包括矿物的基质，例如非晶质或晶质的物质，特别是硅石，硼硅酸盐玻璃或钠钙玻璃，含氟磷酸盐以及磷酸盐。

- 30 与矿物基质相比较，上述有机基质显得价格低廉，较易调制，更轻质，而且受冲击时不易脆裂。但是在使用时，需要在该有机基质与第一个沉积薄层之间插

入一个薄层，以便在致密化处理时确保该接触面的良好相容性，以及吸收产生的应力。根据本发明所选用的上述接触面薄层或釉表面薄层优先选自最好可以载有矿物胶质体的有机硅烷聚合物。

通常，基质是平面基质或基体或具有一些小弧度的基质或基体，例如电视机
5 显象管的显示屏的表面，也可以是眼镜玻璃，但本发明的方法可以涂敷任何形状的基质或基体。

例如通过浸泡—提取法（英语称作“浸涂”法），离心涂层法（英语称作“旋转敷涂”法），层流涂层法（英语称作“片流涂层”法），利用水平刀具（英语称作“铸片”）或通过其它所有能够得到均匀沉积和相同厚度的涂层方法来沉积薄层。

10 根据本发明方法所制备的光学材料，在其基质或基体上涂敷了至少两个含有金属或准金属氧化物的无机聚合物薄层。

下面将描述用本发明方法制备光学材料的几个特定实施例。

然而本发明方法可以制备所有包括至少两种以金属或准金属氧化物为基的无机
15 聚合物薄层的光学材料，以及所有可能的具有各种特性的光学薄层的结合材料。

根据光学薄层的特性、厚度以及相互间的布置，我们可以制备防反射材料或反射材料。

通常薄层的厚度是0.1至几个微米，例如0.1-10微米，薄层的数量约为2个至十多个，例如2—10个。

20 根据本发明方法的第一个实施方案，我们首先沉积薄层，然后将所有沉积薄层用紫外线照射进行交联/致密化处理。

用UV（紫外线）灯进行照射处理，例如水银蒸汽灯，受激二聚物灯，发射出波长为180—280毫微米的UV-B与UV-C射线。

薄层所吸收的UV量应足以引起交联化作用。

25 用UV(紫外线)的照射时间取决于所用灯在指定波长范围内发出的光线强度。

通常该照射强度是5—10焦耳/厘米²，最好是5—6焦耳/厘米²，即典型功率是350mW/cm²，照射时间为10秒—10分钟，最好为30秒—5分钟，例如是1分钟。最好在满功率下进行。

通常UV进行交联化处理还可以伴随最终的热处理或退火热处理，热处理
30 温度例如为80—200°C，最好为100—150°C，处理时间为10—60分钟，最好是15

—30 分钟,例如在 150°C 下处理 30 分钟,上述处理可以完善沉积薄层的致密化作用,但是即使没有进行最终的退火处理,它也已经是完全令人满意的。

根据本发明方法的第二个实施方案,每一个无机聚合物薄层,在刚结束其沉积过程以后,就用紫外线照射进行交联/致密化处理,其操作条件如同前述。

5 这里需要指出的是,可以根据沉积薄层的性质改变 UV 照射的参数,例如在含有聚合 SiO₂ 的低折射率薄层的情况下,可以降低照射能量和/或照射时间进行照射,例如大约 250—300 毫瓦/厘米² 的照射强度。

同样,也可以根据前述的相同实施条件,在薄层的沉积与交联化以后,对其进行加热或最终的退火处理。

10 虽然用本发明方法制备的光学材料的耐化学蚀性与机械强度已经足够优良,但是在用紫外线进行最后处理以后,也就是说,对最后一个薄层进行 UV 照射处理以后,并在可能的退火处理以前,为了加强上述光学叠置材料的化学特性与机械特性,根据本发明,最好沉积一个低摩擦系数的耐磨的疏水性薄层,以便保护最后一个沉积薄层,例如可能是一个低折射率的薄层。

15 使用疏水剂(例如聚四氟乙烯 Teflon[®])不能满足需要,这是由于保护层和上面的聚合硅石薄层之间的相互作用较小的缘故,从而使体系脆弱,容易受到磨损。

含氟的硅烷化合物的好处在于可以形成化学键,因为它们包括可以与处在聚合硅石薄层表面上的羟基组群进行反应的组群,该氟化硅烷化合物还可以形成确保沉积物的疏水性能和低摩擦系数的氟化长链。

20 在现有的产品中,选择 ABCR 的商标为 T2494 的 C₆F₁₃CH₂CH₂-Si(OEt)₃ ((tridecafluoro-1, 2, 2, 2-tetrahydrooctyl)-1-triethoxysilane) 或 ABCR 的商标为 T2494 的 C₆F₁₃CH₂CH₂-SiCl₃ ((tridecafluoro-1, 1, 2, 2-tetrahydro-octyl)-1-trichlorosilane)。

25 这些衍生物的折射率较低,即 1.4 左右,它们易溶于某些全氟化合物中,全氟化合物例如是 MONTEDISON 公司的 GALDEN HT110[®]。

所得到的聚合硅石体系—(T2494)对强酸和强碱以及常用的有机溶剂并不敏感。薄层的疏水性能很好,很少受到乙醇的湿润。该薄层可以经受住 US-MIL-C-0675C 军事标准的严格试验,而且可以很方便地进行清洗。

30 由于疏水薄层很薄(例如几个毫微米,也就是说约十个 nm),所以该层并不影响低折射率薄层的光学性能,例如不影响聚合硅石薄层的性能。

现在根据本发明描述特别用于制备具有三个薄层的光学材料的方法，其中对每一个沉积的薄层用紫外线进行照射，进行交联/致密化处理。

根据优先但非强制性的方式，我们首先对基质或基体进行仔细的清洗—除锈，例如借用稀释到 1% 的氢氟酸溶液，然后用大量的去离子水冲洗该基质，接着用光学肥皂去油渍，又用蒸馏水冲洗，最后用乙醇将其干燥。

上述洗净步骤约化 5 分钟的时间。

下一个步骤是在上述洗净的基质上沉积一个中等折射率薄层，例如利用一个能形成 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 薄层的前体溶液，特别是 $\text{TaCl}_5\text{-Si(OEt)}_4/\text{EtOH}$ 溶液，溶液中的两组分比例分别是 80/20（以氧化物计）。

接着利用浸泡—提取法（浸涂）或者离心涂层法（速度约为 10cm/分钟，约 1000t/分钟），也可以用层流涂层法将该薄层均匀地涂敷在基质上。后两种方法较佳，因为这两种方法只需要很少的处理溶液。但也可用其它沉积技术。这种溶液沉积法的优点在于能够用很纯的不太粘的处理溶液涂敷比较大的表面。

接着我们也可以（也就是说，这个步骤可以省略）用 UV 照射对该薄层进行致密/交联化处理，例如用 UVB 或 UVC 辐射线，即具有 5—6 焦耳/cm² 能量的辐射线，照射 1 分钟（或在同一时间内的 350 毫瓦/cm²），最好是采用充足的强度。

在让基质冷却 1—5 分钟以后，例如由于具有带压气流，沉积出以 Ta_2O_5 为基的高折射率薄层，因而该薄层可由上面已经描述过的 Ta_2O_5 (1, 2) 前体溶液制备，然后可以在与中等折射率薄层相同的条件下用紫外线照射方法对该薄层进行致密—交联化处理。

然后利用合适的处理溶液沉积例如 SiO_2 聚合物的低折射率薄层，处理溶液例如是上面已经介绍过的处理溶液，也就是说聚合硅石的乙醇溶液，该溶液由 HCl 或 HNO_3 中的 Si(OEt)_4 得到，也可以是这样一种溶液，例如在 HCl 或 HNO_3 中的 $[\text{SiO}_2]=2.4\%$ ， $[\text{HO}_2/\text{Si}]_{\text{mol}}=12$ 和 $\text{pH}\approx 2$ 的溶液，俗称为“低聚合硅石”。根据本发明，该溶液没有受到任何光照射，尤其是 UV 照射。

然后用 UV 照射对该薄层进行致密—交联化处理，但要使低折射率的薄层在短时间内，例如 30 秒内置于约 6 焦耳/cm² 的能量下，这是因为 UV 对该薄层的致密作用比高折射率和中等折射率时的有限。

利用对涂层表面的加热，以便在热状态下用上面所述的方法涂敷疏水剂，例如 (T2494)。

这样，基质或基体和涂敷的三层一起在例如 80—200°C 的温度下受到热处理或退火处理，处理温度最好是 100—150°C，处理时间是 10—60 分钟，最好是 15—30 分钟，如在 150°C 下处理 30 分钟，从而更好地促进三个薄层的致密化作用。

所得到的防反射涂层的光学性能、机械性能以及耐磨性能相当好。

5 该方法总的的时间约为 1 小时。

根据本发明，利用紫外线照射进行交联一致密化处理的由人工制备这种防反射薄层的方法特别适用于有机基质的处理，例如不能承受高温热处理的塑性基质。

10 这种方法还可以制造宽带耐磨的防反射涂层，特别是显象管的显示屏，它完全满足上面所述的要求。用 UV 进行致密化处理可以减少制造三层涂层的时间，而且将热处理（例如 150°C）的次数从 4 次减少到 1 次，减少了基质单位体积的热惯性，实际上所述热惯性使处理时间增加了两倍。

15 此外，刚照射完以后表面可变湿，用 UV 进行致密化处理可以省略中间的清洗步骤，它保证使各薄层之间具有良好的相互作用，并且可以改善涂层的机械耐磨性能，特别适用于来自“低聚合物硅石”制剂的聚合硅石薄层的情况。

最后一次对三层薄层进行热处理以前，利用 UV 引起表面发热可以在热状态下沉积疏水剂，这样，用很少的费用就可以提高涂层的机械性能；所以，这种致密化处理方法在工业上实施起来要比上面提出的一系列加热处理方法方便得多。

20 现在我们描述根据本发明的用于制备具有宽带光谱的反射材料的方法，该材料包括一个有机或无机基质，在该基质上沉积至少一个由两个薄层形成的组合体，例如由两个薄层形成的组合体，也就是：

一个低折射率的薄层；和

一个高折射率的薄层。

25 上述基质与低折射率薄层以及高折射率薄层均与前述的制备防反射材料时的薄层及基质是相同的。

根据优先的但非限制性的方式，上述有机或无机基质首先受到仔细的洗净，正如前述制备防反射材料时的情况。

根据前述的溶液沉积方法之一的方法，在上述洗净的基质上沉积第一个具有低折射率的薄层，其中所用的溶剂最好是脂族醇。

30 接着对该薄层进行紫外线照射，以进行交联化处理，其中的实施条件正如前

述的制备防反射薄层时的情况。

然后又沉积一个具有高折射率的薄层，并重新实施紫外线照射，以进行致密化处理。

接着按需要的次数重复前述的沉积操作，以获得所需要的反射率。

- 5 还可以使上述叠置的组合物经受加热退火或烘烤处理，处理条件类似于制备防反射涂层时的情况。

我们还可以改进涂层的耐用强度，其中沉积一个疏水的耐磨薄层，这类似于前述的制备防反射材料时的情况，它完成了叠置过程，该薄层是通过加热雾化方法涂敷的，它类似于制备防反射涂层时的情况。

- 10 现在参照下列实例进一步描述本发明，但并不构成对本发明的限定。

实例 1

- 本实例描述了具有两个薄层的光学材料的制备，根据本发明方法的第一个实施方案，它包括一个含 Ta_2O_5 的具有高折射率的薄层和一个含 SiO_2 的具有低折射率的薄层，并且是用紫外线照射由上述薄层形成的组合物，以进行最终的交联/致密化处理。
- 15

我们首先制备含 Ta_2O_5 的具有高折射率的薄层，其中用三种处理溶液进行沉积：

$TaCl_5/EtOH$ (7.0%的氧化物重量)， $TaCl_2(OEt)_3/EtOH$ (6.5%) 和 $TaCl_2(OEt)_3/EtOH-NH_3$ (7.6%)。

- 20 将基质的转速分别固定在每分钟 1200 转，1000 转和 1700 转。

干燥两分钟以后，所沉积的薄层的折射率分别为 1.601，1.639 和 1.616，各薄层的厚度为 167，141 和 163nm。致密化以前的最大反射分别为 1070，925 和 1053nm (四分之一波的峰值)。

- 接着制备含 SiO_2 的具有低折射率的薄层，其中用四种处理溶液，在上述已沉积了第一个含 Ta_2O_5 的基质上沉积薄层：
- 25

溶于 HCl 介质的聚合 SiO_2 ，它是由一个前体溶液制备的，其中 SiO_2 浓度为 10.6%， H_2O/SiO_2 摩尔比例是 10，pH 值接近 2，熟化处理一个月，并将 SiO_2 浓度稀释到 3.75%；

溶于 HNO_3 介质的聚合 SiO_2 ，其制备方法如同上述；

- 30 根据 S.MAEKAWA 与 T.OHISHI 在“Non-Crystalline Solids”杂志(169, (1994)，

第 207 页) 上所描述的条件制备含 SiO_2 的溶液[$\text{SiO}_2=2.4\%$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比例是 12, pH 值接近 2, 搅拌一整夜, 但与出版物所述相反, 该溶液没有经受紫外线的照射]。

这里应指出的是用一种由溶于乙醇介质的四乙氧基硅烷和 HCl 酸催化剂溶液组成的混合物所制备的含 SiO_2 溶液的应用, 其中 $\text{SiO}_2=2.4\%$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比例是 12, pH 值接近 2, 搅拌一整夜, 但与前述的制备一样, 该溶液没有经受紫外线的照射。

后两种制备物称为“低聚合硅石”。

将基质的转速分别固定在每分钟 3400 转, 3700 转和 1000 转。干燥两分钟以后, 所沉积的薄层的折射率分别为 1.393, 1.394 和 1.409, 各薄层的厚度为 128, 133 和 123nm。致密化以前的最小反射分别为 715, 740 和 691nm(四分之一波的峰值)。

用足够强度(即能量为 $350\text{mW}/\text{cm}^2$) 的紫外线照射所形成的双层薄层, 使其进行致密化处理。

将涂层表面加热到 80°C , 以便根据加热雾化法沉积疏水剂。

上述叠置成的组合体在 150°C 的温度下经受 30 分钟的加热处理, 以使上述双层薄层完善其致密化作用。

制备一个直径为 80mm 的上述薄片总共需要约半个小时。

用低聚型 SiO_2 的溶液能达到更好的制备结果, 其中双层薄层上涂敷有 T2494 疏水剂, 并可以通过 US-MIL-C-0675-C 规定的“严格”耐磨试验, 经过该试验, 防反射薄层只有轻微的脱色。

通过比较, 用溶于 HCl 或 HNO_3 的 SiO_2 聚合物的薄层所进行的试验表明, 得到的涂层在磨损过程中稍微易于损坏, 其机械性能则可以与只用加热处理作为致密化方法的制备方法所制得的产品相当。

在使用低聚合的 SiO_2 溶液的情况下, 该前体结合紫外线反应, 能够在硅石薄层与含 Ta_2O_5 的具有高折射率的薄层之间确立较强的相互作用, 从而确保了良好的机械性能。

紫外线的照射剂量似乎发挥很大的作用, 因为它针对含 Ta_2O_5 和含 SiO_2 的薄层减少剂量时, 该涂层的耐磨性能会受到影响。

此外, 紫外线对含 T2494 疏水剂的薄层的照射, 并不会改进双层薄层的机械性能。

实例2

本实例描述本发明方法的第二个实施方案。

也就是说，它涉及防反射的光学材料的制备，其中该材料包括有三个薄层叠置的组合物，紫外线对每个沉积薄层进行照射。

5 所用的处理溶液包括下列溶液：

用于制备中等折射率的薄层的 $\text{TaCl}_5\text{-Si(OEt)}_4/\text{EtOH}$ ，用于制备高折射率的薄层的 $\text{TaCl}_2(\text{OEt})_3/\text{EtOH-NH}_3$ ，用于制备低折射率的薄层的 HCl 的 SiO_2 聚合物， HNO_3 的 SiO_2 聚合物或低聚合的 SiO_2 。首先仔细地清洗由硅酸盐玻璃制成的直径为 80mm 的基质，然后在该基质上沉积含有 $\text{TaCl}_5\text{-SiO}_2$ (80/20) 的中等折射率的薄层，并在满功率（也就是说用 350mW/cm^2 的辐射量）下利用 UV 照射对该薄层进行致密化处理，再用低压气流将基质冷却约 3 分钟，然后沉积高折射率的薄层 Ta_2O_5 ，再用相同的条件利用 UV 照射对该薄层进行致密处理。尔后沉积低折射率薄层 SiO_2 ，并用 250mW/cm^2 的辐射量对其进行 UV 的照射处理。

将涂层表面加热到 80°C 左右后在热状态下利用喷涂来沉积疏水剂。

15 在 150°C 的温度下将整个叠置物进行热处理 30 分钟，以便使这三层达到最佳致密化程度。对于直径为 80mm 的薄片来讲，该方法的总时间约为 1 小时。

用低聚合形式的 SiO_2 溶液得到的结果最佳，利用这种溶液，实际上，涂敷有 T2494 疏水剂的三层涂层可以经受 US-MIL-C-0675-C 规定的“严格”耐磨试验，经过该试验，防反射薄层只有轻微的脱色。

20 通过比较，用溶于 HCl 或 HNO_3 的 SiO_2 聚合物的薄层所进行的试验表明，得到的涂层在磨损过程中稍微易于损坏，其机械性能则可以与只用加热处理作为致密化方法的制备方法所制得的产品相当。在低聚合溶液 SiO_2 的情况下，在 UV 的作用下易于结合的前体可以在硅石薄层和 Ta_2O_5 的高折射率薄层之间产生很强的相互作用力，从而保证具有很好的机械性能。

25 紫外线的照射剂量似乎发挥很大的作用，因为当它针对含 Ta_2O_5 和含 SiO_2 的薄层减少剂量时，该涂层的耐磨性能会受到影响。此外，紫外线对含疏水剂 T2494 的薄层的照射，并不会改进上述三层薄层的机械性能。