

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01G 35/00

G02B 1/11



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98802336.9

[45] 授权公告日 2005 年 3 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1191200C

[22] 申请日 1998.2.6 [21] 申请号 98802336.9

[30] 优先权

[32] 1997. 2. 10 [33] FR [31] 97/01486

[86] 国际申请 PCT/FR1998/000229 1998.2.6

[87] 国际公布 WO1998/034876 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·贝勒维勒 H·弗洛什

P·普雷内

审查员 左嘉勋

[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 5 页 说明书 31 页 附图 2 页

[54] 发明名称 基于氧化钽的无机聚合材料、其制
法及含有基的光学材料

[57] 摘要

本发明涉及一种以氧化钽为基、特别是高折
射率耐磨损的无机聚合物材料，主要利用以氯化钽衍
生物为基的前体制备该方法以及用这类材料
制备的光学材料，例如防反射材料和反射材料。

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

1. 一种无机聚合材料，其特征在于该材料是在低于 200℃ 的温度下进行热处理或照射紫外线后成为以氧化钽为基的致密或交联式材料，所述材料还包括
- 5 剩余卤离子。
2. 根据权利要求 1 所述的材料，其特征在于所述材料包括致密或交联式羟基氧化钽的无机聚合物。
3. 根据权利要求 1 所述的材料，其特征在于所述卤离子是氯离子。
4. 根据权利要求 1 所述的材料，其特征在于该材料除了该氧化钽以外，还
- 10 包括至少另一种金属氧化物或准金属氧化物，所述金属氧化物或准金属氧化物选自：氧化钛，氧化钇，氧化铈，氧化锆，氧化钪，氧化钽，氧化铌，氧化镧，氧化铝，氧化镁或氧化硅。
5. 根据权利要求 4 所述的材料，其特征在于金属氧化物或准金属氧化物的质量相对于金属氧化物和准金属氧化物的总质量的比例为 1—99%。
- 15 6. 根据权利要求 1—5 任一项所述的材料，其特征在于所述无机聚合材料是折射率为大于 1.8 的材料。
7. 制备和沉积权利要求 1 所述的无机聚合材料的方法，其特征在于该方法包括如下步骤：
- 在溶剂 (3) 中制备包括以钽为基的克分子前体化合物溶液 (1)，其中所
- 20 述化合物选自五卤化钽 TaX_5 ，其中 $X=F, Br, I$ 或 Cl ；
- 任选将在一种具有与溶剂 (3) 同类的溶剂的另一种溶液与所述溶液 (1) 混合，所述另一种溶液包括除了钽以外的金属化合物或准金属化合物，或将所述的金属化合物或准金属化合物添加到所述溶液 (1) 中；两种方法均可得到溶液 (2)；
- 25 —在一种载体上沉积所得到的溶液 (1) 或 (2)，以便形成均匀的一层聚合材料；和
- 在低于 200℃ 的温度下进行热处理或用紫外线进行照射，从而使该以氧化钽为基的聚合材料薄层交联，成为致密状态，接着任选有退火步骤或后热处理步骤。
- 30 8. 根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于在 100—200℃ 的温度下进行所

述的热处理 2—150 分钟。

9. 根据权利要求 7 所述的方法, 其特征在于用能量为 $5-10\text{J}/\text{cm}^2$ 进行所述紫外线照射 10 秒—10 分钟。

10. 根据权利要求 7 所述的方法, 其特征在于所述溶剂选自式为 ROH 的饱和脂肪醇, 其中 R 是 1—5 个碳原子的烷基。

11. 根据权利要求 7 所述的方法, 其特征在于在 $80-200^\circ\text{C}$ 的温度下进行所述的退火步骤或后热处理 10—60 分钟。

12. 根据权利要求 7 所述的方法, 其特征在于将溶液 (1) 中的多余卤离子从该溶液中除去。

13. 根据权利要求 12 所述的方法, 其特征在于在减压下通过蒸发除去溶液 (1) 中的多余卤离子, 然后重新溶解。

14. 根据权利要求 12 所述的方法, 其特征在于通过化学中和反应除去溶液 (1) 中的多余的卤离子。

15. 根据权利要求 7 所述的方法, 其特征在于溶液 (1) 是乙醇中的以钽为基的克分子前体化合物的溶液, 任选由 NH_3 中和, 所述化合物选自五氯化钽和氯—乙氧基钽 $\text{TaCl}_2(\text{OEt})_3$ 。

16. 一种光学材料, 其特征在于该材料包括具有有机或无机性能的基质, 基质上涂敷有至少一层权利要求 1—5 之一所述的无机聚合材料。

17. 一种光学材料, 其特征在于该材料包括具有有机或无机性能的基质, 基质上涂敷有至少一层权利要求 6 所述的无机聚合材料。

18. 根据权利要求 17 所述的光学材料, 其特征在于该材料还包括至少一层下列薄层:

—低于 1.5 的折射率的薄层, 该薄层是:

■ 基于氧化硅、氟化钙或氟化镁的胶体, 其被包敷或不包敷在硅氧烷黏合剂中,

■ 或聚合物形式的氧化硅或氧化镁,

—由以氧化钽和另一种金属氧化物为基的聚合材料制成的折射率为 1.5—1.8 的薄层;

—以氟化硅烷为基的耐磨层。

19. 根据权利要求 18 所述的材料, 其特征在于折射率低于 1.5 的或折射率

为 1.5-1.8 的薄层是致密或交联式的聚合薄层。

20. 根据权利要求 18 所述的光学材料, 该材料在宽光谱带中具有防反射性能, 其特征在于它包括一种具有有机或无机性能的基质, 该基质按顺序涂敷:

—折射率为 1.5-1.8 的薄层;

5 —折射率高于 1.8 的薄层;

—折射率低于 1.5 的薄层;

—任选一耐磨涂层。

21. 根据权利要求 18 所述的光学材料, 该材料在窄光谱带中具有防反射性能, 其特征在于它包括一种具有无机或有机性能的基质, 该基质按顺序涂敷:

10 —折射率高于 1.8 的薄层;

—折射率低于 1.5 的薄层;

—任选一耐磨涂层。

22. 根据权利要求 18 所述的光学材料, 该材料具有反射性能, 其特征在于它包括一种具有有机或无机性能的基质, 该基质连续地被涂覆至少一种顺序的
15 如下述涂层中的二层:

—折射率低于 1.5 的薄层;

—折射率高于 1.8 的薄层;

—任选一耐磨涂层。

23. 根据权利要求 18, 20, 21 或 22 所述的光学材料, 其特征在于所述基质
20 是涂敷有清漆的有机基质。

24. 根据权利要求 18, 20, 21 或 22 所述的光学材料, 其特征在于所述的折射率为 1.5-1.8 的薄层由以氧化钽与氧化硅或与氧化镁为基的聚合材料构成, 氧化钽与氧化硅, 或与氧化镁的相对比例 Ta_2O_5/SiO_2 或 Ta_2O_5/MgO 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。

25. 根据权利要求 18, 20, 21 或 22 所述的光学材料, 其特征在于所述的折射率低于 1.5 的薄层是硅石聚合物构成的薄层, 它选自在 HCl 中制备成的硅石聚合物, 在 HNO_3 中制备成的硅石聚合物或低聚合硅石。

26. 根据权利要求 18, 20, 21 或 22 所述的光学材料, 其特征在于耐磨薄层由 $C_6F_{13}-CH_2CH_2-Si(OEt)_3$ 或 $C_6F_{13}-CH_2CH_2-SiCl_3$ 构成。

30 27. 一种制备权利要求 20 的材料的方法, 所述材料是宽光谱带的防反射材

料，其特征在于它包括如下步骤：

- 对基质进行清洗—擦净；
- 在清洗过的基质上沉积中等折射率薄层；
- 任选对已沉积的中等折射率薄层进行加热交联或致密化处理；
- 5 —清洗—擦净；
- 沉积以 Ta_2O_5 为基的高折射率薄层；
- 任选对已沉积的高折射率薄层进行加热交联或致密化处理；
- 象上面一样进行清洗—擦净；
- 沉积低折射率薄层；
- 10 —任选对已沉积的低折射率薄层进行加热交联或致密化处理；
- 将耐磨薄层涂敷在低折射率薄层上；
- 热处理。

28. 根据权利要求 27 所述的方法，其特征在于：在沉积了以 Ta_2O_5 为基的高折射率薄层、对该薄层进行交联或致密化处理以及对该薄层清洗和擦净以后，

15 在对该高折射率薄层进行第二次擦净和沉积低折射率薄层以前放置 1—24 小时。

29. 根据权利要求 27 所述的方法，其特征在于在沉积了以 Ta_2O_5 为基的高折射率薄层以后，用氨和乙醇的混合物对沉积的薄层进行漂清处理，然后在减压下进行热处理，再用氨/乙醇的混合物进行漂清，此后在沉积低折射率薄层以

20 前对高折射率薄层进行交联或致密化处理。

30. 根据权利要求 29 所述的方法，其特征在于在用氨/乙醇的混合物进行最后的漂清以后，而在沉积低折射率薄层以前放置 1—24 小时。

31. 制备权利要求 20 的宽光谱带的防反射材料的方法，其特征在于它包括如下步骤：

- 25 —对基质进行清洗—擦净；
- 在清洗过的基质上沉积中等折射率薄层；
- 任选利用紫外线照射对已沉积的中等折射率薄层进行交联或致密处理；
- 沉积以 Ta_2O_5 为基的高折射率薄层；
- 任选利用紫外线照射对已沉积的高折射率薄层进行交联或致密处理；
- 30 —沉积低折射率薄层；

- 利用紫外线照射对已沉积的低折射率薄层进行交联或致密处理;
- 将耐磨薄层涂敷在低折射率薄层上;
- 对所有涂敷的薄层以及基质进行热处理。

32. 一种在溶剂中制备的包括以钽为基的克分子前体化合物的溶液, 所述化合物选自五卤化钽 TaX_5 , 其中 $X=F, Br, I$ 或 Cl , 还任选含有一种或多种除了钽化合物以外的金属化合物或准金属化合物, 所述溶液是用于制备根据权利要求 1—6 的任一项的无机聚合材料。

33. 根据权利要求 32 所述的溶液, 其中所述的溶剂选自公式为 ROH 的饱和脂肪醇, 其中 R 是 1—5 个碳原子的烷基。

34. 根据权利要求 32 所述的溶液, 其中所述的其它化合物选自金属或准金属的醇盐、卤化物以及其它盐。

35. 根据权利要求 32 所述的溶液, 其中所述的金属或准金属选自钽, 钛, 硅, 钇, 铀, 锆, 钨, 钼, 铌, 镧, 铝, 和镁。

36. 根据权利要求 32 所述的溶液, 其中以钽为基的前体化合物和任选以金属或准金属化合物为基的前体化合物的浓度为 1—20%; 其是以在所述溶剂中的 Ta_2O_5 或金属或准金属氧化物的质量当量计算的。

37. 根据权利要求 36 所述的溶液, 其中所述浓度为 5—10%。

38. 根据权利要求 33—37 之一所述的溶液, 其特征在于从该溶液中除去多余的卤离子。

39. 根据权利要求 38 所述的溶液, 其特征在于在减压下通过蒸发除去溶液中的多余卤离子, 然后重新溶解。

40. 根据权利要求 38 所述的溶液, 其特征在于通过化学中和反应除去溶液中的多余卤离子。

41. 根据权利要求 32 所述的溶液, 其中所述溶剂为乙醇, 任选由 NH_3 中和, 所述化合物选自五氯化钽和氯—乙氧基钽 $TaCl_2(OEt)_3$ 。

42. 根据权利要求 41 所述的溶液, 其中所述化合物为 $TaCl_2(OEt)_3$, 基于 Ta_2O_5 质量当量计算的浓度为 5—10%。

基于氧化钽的无机聚合材料、其制
法及含有其的光学材料

5

本发明涉及一种以氧化钽为基的特别是高折射率耐磨损的无机聚合物材料，主要利用以氯化钽衍生物为基的前体制备该方法以及用这类材料制备的光学材料，例如有防反射材料和反射材料。

- 10 防反射材料和反射材料都有一种有机或无机基质，基质上镀有一层或多层薄层，其中有一些薄层的光学特性是特殊要求的。具体地说，电介质干涉镜片所含的基质上涂有一层介电膜，该膜反射一种或多种需要的波长，而该膜的固有吸收率要比用于制备镜片的常规金属的低。

防反光材料和反射材料的用途很多。

- 15 这样，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：

治疗眼炎的产品和视频产品，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、热能和光电应用，或者用在组合光学体系中。

- 20 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，如果用在治疗眼炎方面，特别有效的材料是塑料，例如聚碳酸盐，聚丙烯酸盐，聚烯丙基碳酸盐等，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。

- 25 很容易理解的是，由于每一空气—玻璃相交的各个交界面的反射损失约有4%，所以玻璃的平均反射损失为 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具有光学性和好的防反射薄膜涂层，这些方法简称为 PVD 工艺（物理真空沉积）。

- 30 在这些方法中，有采用简单或反应喷涂法，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的、既贵又重的设备，而且工序较长。待处理构件的表面越大，这种需要也就越甚，由此使得这些方法很难适合低成本生产。

5 例如，目前只有频道很高的电视机显象管的屏幕带有涂敷«PVD»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。

10 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和减低了成本。此简单和快捷的应用方法令使用灵活。

15 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备和工作条件，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。

20 聚合体系在于将单体品种、齐聚品种以及低分子量品种作为前体，这些前体溶化后具有均匀的分子量，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结构通过将体系大体加热到 500℃ 的高温变成氧化物。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压缩的应力，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，这些应力使涂层有细小的裂缝。

30 例如，德国专利 DE-A-736411 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℃ 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。

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钛和/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下加热，该温度要比常用塑料能够承受的温度高，而塑性的最高热稳定温度一般为 150℃。

5 美国专利 US-A-2584905 描述了一种用 $TiCl_4$ 和烷氧基硅的乙醇溶液制备反射薄层的方法。在该方法中还需要高温处理方法，使氧化物可以适当地致密化。在这种方法中，与使材料致密相关的裂缝和剥落问题相当地减低了多层结构具有高的反射性的发展。

美国专利 US3460956 描述了一种在乙醇中用四烷基钛酸盐的水解产物制备 10 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℃，然而这样会对有机基质造成损害。

美国专利 US2768909 和 2710267 描述了一种用烷氧基钛的乙醇溶胶制备 TiO_2 反射膜的方法，这些溶胶在环境湿度下进行水解。这种方法也需要对凝缩的中间体进行高温烘烤，所制得的涂层不能耐磨。

15 美国专利 US4272588 描述了一种通过沉积出来自克分子前体中的 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从化学角度来说，使这些镜片变成无源的 (passive)。

通过强迫加热到 400℃ 左右的温度即得到这类涂层。

20 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℃ 左右的温度下增加致密度，而这对于例如塑性基质并不适用。

美国专利 US4328260 描述了一种方法和一种组合物，目的是为了将防反射处理以及栅极应用于太阳能电池上，包括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氧化物糊 (Ta, Ti, Nb, Y, Zr, Te)，将电池加热到 300℃ — 25 550℃ 的温度，以便分解烷氧基，形成金属氧化物。

剩余表面用镍涂敷，以便形成金属栅极。在该文献中，同时涂敷防反射涂层及栅极引起的问题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。

30 文献 JP-A-55010455 描述的是通过对烷氧基钽和乙酸类的配合剂的混合物进

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。

但是这种方法的缺陷在于羟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。

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 Ta_2O_5 电介质薄层的方法在于沉积乙醇钽, 并用紫外线进行照射。这种方法的缺陷在于它受到所用的羟基钽的束缚, 而羟基钽又作为前体, 和制备的薄层来自受到光照的不稳定溶液。

10 最后是 T. J. REHG 等人在杂志 “Applied Optics” 的题为«Sol-gel derived tantalum pentoxide films as ultraviolet anti-reflective coating for silicon» (15. 12. 1989, Vol. 28, N. 24, p 5215—) 中介绍的方法, 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。

15 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, 该方法通过萌芽生长机理然后使体系稳定在所需的晶核, 或者通过在合适溶剂中进行沉积—胶溶, 从而得到凝胶悬浮液, 这些悬浮液人们称之为 “溶胶”。

20 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, 从机械的角度来讲并不耐磨。

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 以及 US2432483 和
25 US4271210。

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 SiO_2 — B_2O_3 — Al_2O_3 — BaO 体系中合成, 直至得到某种分子组成, 然后用机械方法裂解聚合物间的桥键, 重新液化凝胶。这样在环境温度下得到的多孔膜的反射率较低 (约 1.23), 这可用于塑性基质, 但是这种膜只有中等耐磨强度。

30 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

制成防反射的电介质涂层，这样可以增加这些涂层的孔隙率，因而减少它们的折射率。如果这些方法具有可以在低温下实施的优点，则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 Optical Coatings》（vol. 69, No. 7, pp. 1141-1143, 1990）中介绍了一种通过使用离心表面涂饰的方法来沉积溶胶-凝胶薄层的方法。

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。因而这种技术使能处理对热易脆材料。

10 但是，这些胶体膜的本身特性，也就是说多孔特性，不论从磨损方面来看，还是从粘到基质上的膜来看，都意味着这些膜的机械强度不高，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。只有这些胶体膜中的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键，各颗粒之间也没有任何化学键。

15 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。

20 美国专利 US2432484 提到使用由乙醇、催化剂和四乙基原硅酸盐组成的化合物，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上，也可以混合到处理试剂（即胶体溶胶）中，并使该结合体一起应用于单次处理。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。

25 从加利福尼亚州 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光学清洗（擦拭）有正常的抵抗力，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。

5 CEA 的法国专利申请 No. 9303987（申请日为 93 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”来讲这种涂层是不理想的。

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和耐
10 磨材料。这种材料包括了有机或无机性能的基质，在该基质上先后涂敷促进剂薄层、涂有硅氧烷黏合剂的氧化硅胶体防反射薄层以及氟化聚合物的耐磨层，所述促进剂薄层的材料选自硅烷。但是，这种材料的典型光谱透射窗只是 100nm 左右的单层涂层，而且其有合理的耐磨性但不是完全防损坏的。

CEA 的法国专利 FR 2682486 提出一种制备电介质镜片的方法，该镜片激光束
15 稳定性很高，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。

20 CEA 的法国专利申请 FR9308762 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聚合物的金属氧化物胶体。裹住胶体的有机聚合物使氧化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，并且改善了其对激光束的抵抗性。

25 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，耐磨机械性能仍然不足，上述屏幕主要是电视显象管的屏幕或其他设备。

因此，本发明旨在克服上述现有技术的缺陷，提供一种高折射率的材料，该
30 材料的机械强度性能很好，即主要是有好的耐磨性能，而且对任何基质都有满意

的黏结性能。

本发明的目的还在于利用本发明的材料，特别是高折射率的材料制备具有光学性能的材料。

具有光学性能的材料例如是在宽光谱带或窄光谱带上具有防光性能的材料，特别是具有好的疏水性能和好的耐磨性能的材料，因此很容易清洁，因为反射材料具有耐磨性能。

本发明的上述目的和其它目的可以通过以致密交联的无机聚合材料实现，在中等温度下进行热处理或照射紫外线可以使上述聚合材料成为致密交联材料。该材料主要是具有高折射率的材料，特别是机械耐磨性能好的材料。

具体地说，根据本发明的特征，所述材料包括致密或交联羟基氧化钽的无机聚合物，这种聚合物通常包括剩余卤离子，例如氯离子。

本发明的聚合物由以钽为基的分子化合物或分子前体得到，所述分子化合物或分子前体溶解在一种溶剂中，溶剂最好是乙醇溶剂，例如在通过热处理或照射紫外线使所述分子化合物或分子前体成为致密或成为交联以后，就得到无机聚合薄膜（或薄层）。

根据本发明，交联一致密化热处理通常在中等不高的温度下实现，例如低于或等于 200℃，最好低于或等于 150℃，特别是 100℃—200℃，分子前体最好是无水化合物，用卤素化合物更好，例如氯化钽。

由于本发明的特征，以钽为基的分子化合物与环境湿度中的水分进行反应，在形成薄膜期间形成无机聚合物。致密步骤使无机网格成为交联网状，也就是说形成钽—氧—钽的共价化学链。由此增加了与无机网状的致密程度相关的沉积薄层的折射率，提高了机械耐磨性能。

本发明的材料是以氧化钽为基的材料，也就是说它可以只由氧化钽构成，但除了该氧化物以外，还可以包括至少另一种金属氧化物或准金属氧化物，它们选自：氧化钛，氧化硅，氧化钇，氧化铈，氧化铅，氧化钪，氧化铌，氧化锆，氧化镧，氧化铝和氧化镁，其质量相对于金属氧化物或准金属氧化物的总质量的比例为 1—99%，最好为 10—90%。

这类化合物可以使以氧化钽为基的材料性能得到改变，特别是可以改变折射率和耐磨性能。

这样，用只由氧化钽构成的聚合物材料或用除了该氧化钽以外还包括至少另

一种上述的金属氧化物或准金属氧化物构成的聚合物材料就可以产生例如高折射率，所述金属氧化物或准金属氧化物选自上述金属氧化物或准金属氧化物，但最好不包括氧化硅和氧化镁。

用除了氧化钽以外至少还包括例如氧化硅和/或氧化镁的聚合物也可以产生高折射率，中折射率或低折射率。

本发明还涉及这种聚合物材料的制备和沉积方法。根据本发明的特征，该方法包括如下步骤：

一在包括以钽为基的分子化合物的溶剂（3）中制备溶液（1），这种分子化合物也称作钽分子前体；

一可以在一种具有相同性能的溶剂的另一种溶液与上述溶液（1）混合，所述的溶剂包括除了钽以外的金属化合物或准金属化合物，或将所述的金属化合物或准金属化合物添加到上述溶液（1）中；两个方法均能得到溶液（2）；

一在一种载体上沉积所得到的溶液，以便形成均匀的一层聚合材料；和

一在中等温度下进行热处理或用紫外线照射，从而使该以氧化钽为基的聚合材料变成交联化，成为致密状态，后面也可以有退火步骤或后热处理步骤。

根据本发明，交联一致密化处理主要在中等不高的温度下实现，例如在120℃—200℃，最好不超过150℃，和/或可以通过用紫外线照射来实现，紫外线波长主要约在180—280nm之间，也可以通过其它所有交联化方法实现，这种方法可以在环境温度和中等温度下实现理想的交联。

聚合物材料的交联化温度最好不超过150℃，在紫外线或其他放射线照射等的情况下，甚至可以是环境温度，因而该方法适用于不能承受高温处理的塑性材料或任何其它材料的基质。

另外，在用紫外线照射进行交联一致密化处理时，该方法可以用特别短的时间完成。

本发明还涉及一种光学材料，其特征在于该材料包括具有有机或无机性能的基质，基质上涂敷有至少一层上述以氧化钽为基的聚合物材料，聚合物材料具有高、中和低折射率，而且具有耐磨机械性能。

本发明还涉及这样一种光学材料，其特征在于该材料除了具有高折射率的以氧化钽为基的聚合材料薄层外还有至少一层下面的涂层：

一以氧化硅，氟化钙或氟化镁的胶体为基的低折射率薄层，胶体上涂敷或不

涂敷硅氧烷黏合剂，也可以是聚合物形式的氧化硅，

一由以例如氧化钽和另一种金属或准金属氧化物为基的材料制成的中等折射率薄层，

一以例如氟化硅烷为基的耐磨层。

5 根据本发明，低折射率薄层和中等折射率薄层最好是交联一致密化的聚合物层，其条件优选和高折射率薄层的相同。

此外，本发明还涉及两种典型的光学材料，即窄带或宽带的防反射材料和电介质镜片。

10 防反射材料的特征在于它包括一种具有有机或无机特性的基质，该基质先后涂敷：

一上面所述的具有高折射率和具有耐磨性能的以氧化钽为基的聚合材料薄层，

一例如以氧化硅，氟化钙或氟化镁的胶体为基的低折射率薄层，胶体上涂敷或不涂敷硅氧烷黏合剂，也可以是聚合物形式的氧化硅。

15 这种材料应该是窄带的而性能极好的防反射材料，它尤其适用于眼镜业。

另外，如果该防反射材料还包括在以氧化钽为基的高反射率的聚合材料以下的中等折射率薄层（«底层»），该薄层最好根据本发明由以氧化钽为基的聚合材料以及另一种金属氧化物或准金属氧化物构成，金属氧化物或准金属氧化物最好是氧化硅，而且将该薄层黏附到基质上，使其在高折射率的以氧化钽为基的聚合材料薄层的底部时，就可以得到称作«宽带»的防反射材料，«宽带»防反射材料与«窄带»防反射材料之间的带宽差通常为50%或更多。

在低折射率薄层上的防反射材料还包括耐磨层，该耐磨层最好根据本发明由氟-有机硅烷（氟化硅烷）构成。

25 另外应注意的是，当用在有机载体上时，要特别注意使用一些变形小的材料，即热膨胀系数较小的材料，也可以使用预先就涂敷有清漆的塑性载体，所述清漆最好是合适的有机硅烷清漆，这种清漆可以使以钽为基的薄层变成致密或成为交联，但不会产生应力。

当光谱范围较大时，也就是说在 $\Delta\lambda$ 为300nm，光谱集中在550nm时，这种«三层»式材料的结构对于得到最大光学透射响应是最佳的。

30 因此，为满足该标准所采用的折射率公式是一从基质来讲一：中折射率/高折

射率/低折射率。这样，在 400—750nm 之间就将处理过的基质的镜反射减少到最多少于 1%，例如对于 580nm 时少于 0.8%。

此外，具有本发明的以氟化硅烷为基的耐磨层可以保留防反射性能，同时大大提高耐磨特性。

5 另外，氟化硅烷薄层使沉积具有防粘性能，特别是具有理想的疏水性能，易于处理表面的清洗。

这样制备出的防反射层是均匀的，而且没有裂痕和/或内部解理面。所以，得到的防反射薄膜黏附到塑性基质上时，其弹性足以进行少量的扭曲和变形。另外，该薄膜可以承受湿、热环境，而且不怕盐水气氛，即使连续多次浸入沸腾的盐水
10 （多于或等于 10 次）中以后，也可以保证有很长的使用寿命。

当黏附到玻璃基质上时，用溶胶—凝胶方法制备的本发明的宽带（例如带宽为 300nm，光谱集中在 550nm）防反射涂层的机械强度特性很好，因而可以被广大公众使用，例如用于电视机的阴极显象管屏幕。

通常本发明的防反射材料有效地、出人意料地满足一系列使用所需要的要
15 求，即：

—在 580nm 时的镜反射低于 0.8%，

—反射角相关程度小，

—在整个光谱宽度上，450—750nm 之间的反射低于 1%，

—按照 US-MIL-C-0675-C 标准，根据严格的耐磨规定，限定机械性能，即
20 在 40 次处理以后仍没有出现损伤，

—化学性能，该性能体现在能够经得起日常保养维护所用物质的磨损，耐酸，耐碱，以及耐有机溶剂（乙醇，丙酮等）。

此外将在后面看到，本发明不用高温制备防反射材料的方法既简单，费用也不太高。

25 本发明还涉及一种反射材料，其特征在于它包括一种有机或无机的基质，该基质按顺序至少涂敷两层：

—与上面所述的相类似的低折射率薄层，该涂层例如由氧化硅，氟化钙或氟化镁的氧化胶体构成，胶体上涂敷或不涂敷硅氧烷黏合剂或氧化硅黏合剂，也可以是聚合物形式的氧化镁黏合剂；

30 —高折射率的以氧化钽为基的聚合材料薄层，该薄层具有上面所述的耐磨机

械特性；和

—也可以有耐磨薄层。

所得到的反射材料是单色或多色的无源电介质镜片，其反射光的波长从近紫外线到近红外线。

- 5 高折射率的以氧化钽为基的材料主要适用于制造多层干涉镜片。实际上，为了得到给定的反射率，所需的层数是各个折射率的比值的函数（在叠置情况下，两种折射率的薄层反射四分之一波长）。

当交替沉积低折射率薄层（低折射率 n_b ）和高折射率薄层（高折射率 n_H ）时，比值（ n_H/n_b ）越大，所需要的层数越少。此外，光谱宽度也是这两个折射率之间差的函数。

10 由于利用了本发明的高折射率的以氧化钽为基的材料，例如为获得给定反射率所需的层数要比中等折射率所用的层数少 1.5—2 倍。这样，当可以在环境温度或中等温度（例如低于或等于 150°C）下实现多层镜片的制造方法时，就可以减少制造时间，而且可以减少污染。

- 15 反射材料还可以包括涂敷有上面已经描述过的至少一层低折射率薄层以及至少一层与上面已经描述过的相类似的«中等»折射率薄层的基质，所述中等折射率薄层作为防反射材料，根据本发明，该防反射材料最好由以氧化钽和另一种金属氧化物或准金属氧化物为基的材料构成，所述金属氧化物或准金属氧化物最好为氧化硅或氧化镁。

- 20 因而得到的材料可称作«半反射材料»。

同样，当将上面所述的各防反射材料薄层的顺序颠倒过来时，也可以得到反射材料或半反射材料。

下面通过对本发明的实施方案的描述将会更清楚地理解本发明，该实施方案仅作为非限定性的例子作为说明而已。该描述结合下面的附图进行，其中：

- 25 一图 1 表示的是制造上述材料的各个步骤；
一图 2 是本发明防反射材料的剖面图；
一图 3 的曲线图表示裸露硅石基质和本发明的防反射材料的透射值（T）与波长（ λ ）（nm）之间的关系；
一图 4 是本发明反射材料的剖面图。

- 30 图 1a 到 1c 表示的是制备和沉积本发明的以氧化钽为基的聚合材料的方法，

特别是该材料具有高的折射率，并且具有机械耐磨性。

该方法的第一步骤在于将一种溶液在一种溶剂中进行合成，该溶液包括能够通过
通过与空气中的水蒸汽进行水解—凝缩反应而在沉积时形成羟基氧化钽的均匀聚
合薄膜的钽克分子前体化合物。

- 5 根据本发明，通过将钽的无水盐、最好将五卤代钽 TaX_5 （其中 $X=F, Br, Cl$ 或 I ）溶解后得到该溶液 1。还有最好通过在溶剂 3 中溶解五卤代钽 TaX_5 得到溶液 1。

溶剂 3 最好选自化学式为 ROH 的饱和脂族醇，其中 R 是例如 1—5 个碳原子的
烷基，另外，溶剂最好是纯乙醇。

- 10 根据下面的平衡式，这如 Pascal P. 在“le Nouveau traite de chimie Minerale”（1959 年第 XII 卷，p.576）中所述的那样，当卤素是氯时，这种混合导致形成羟氧基氯化钽（chloroalcoxyde de tantale）：



例如 $x=3$ ，则有下面的平衡式：

- 15 $TaCl_5 + 3EtOH \leftrightarrow TaCl_2 (OEt)_3 + 3HCl$

反应是轻微的放热化学反应（温度升高到 $50^\circ C$ 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。

- 因此，本申请的方法与现有技术中将羟氧基金属用作前体有根本的不同，所
述羟氧基金属例如是羟氧基钽，羟氧剂钽例如是在 HCl 酸或 CH_3COOH 中水解的五
20 乙氧基钽 $Ta(OEt)_5$ 。用约 2—3 天时间使这类溶液比较快地胶凝，因此，它们的
稳定性比本发明的氯化羟氧基金属溶液的稳定性差许多。

另外，羟氧基溶液必须有配合剂，它们要比例如用 $TaCl_5$ 制成的溶液贵很多，
 $TaCl_5$ 是很容易得到的产品，而且价钱也不高。

- 例如在乙醇中的羟氧基氯化钽（chloroalcoxyde de tantale）的溶液 1 也称
25 作 $TaCl_5/EtOH$ 溶液，这在后面将要描述，溶液 1 的 Ta_2O_5 的浓度（质量）通常为 1
—20%。该溶液对空气中的水分很敏感。如果在溶液中添加水，例如按照 H_2O/Ta
的摩尔比为 10 进行添加，则很快形成凝胶，因此，这样的溶液在储存时应当避免
接触到空气水分。

- 虽然可以非常理想地使用这种溶液，根据上面已经提到的理由，该溶液明显
30 优于目前所用的羟氧基溶液，但是在混合物中有过量的 HCl 会引起两个问题。

首先，来自溶液的酸蒸汽对邻近的金属造成腐蚀。其次，根据本发明在低温下，即例如低于或等于 150°C 的温度下进行交联化的热处理不能消除沉积薄层上的卤离子，例如多余的氯离子，这些卤离子使涂层表面变得比较干燥，不能使后面的沉积具有良好的黏附能力。

- 5 对于含金属的前体来讲，最好应设法消除掉卤离子，特别是溶液中过量的氯离子，或者至少要限制过量的氯离子。

例如可以通过蒸发来消除过量盐酸（如果 $X=Cl$ ），也就是说在低压下，例如 10^{-2} 毫巴的压力下通过蒸发将混合物 $TaCl_5$ 的过量盐酸和乙醇消除掉。这样得到的白色固体就是 $TaCl_2(OEt)_3$ ，然后将部分剩余物重新溶解在乙醇中，从而得到的
10 溶液的 Ta_2O_5 的浓度（质量）例如为 5—10%，最好为 5—7%。例如在 80°C 下回流 4 小时就可以完全溶解。将混合物过滤以后，就可以得到 pH 值为 2 左右的清澈透明的溶液。

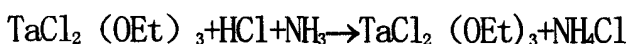
在下面的描述中，将这种溶液称作 $TaCl_2(OEt)_3/EtOH$ 。

- 显然，上面所述的对于 $X=Cl$ 和 $R=Et$ 的溶液也可以推广到上面所述的任何 X
15 和 R。

该溶液对水分的敏感性与溶液 $TaCl_5/EtOH$ 的敏感性类似。

- 消除多余氯离子的第二种方法在于中和这些离子，例如使这些离子沉积成氯化铵 (NH_4Cl)，并使无水气态氨 (NH_3) 在 $TaCl_5/EtOH$ 混合物中起泡， $TaCl_5/EtOH$ 中的 Ta_2O_5 浓度（质量）为 5—10%。发现形成的白色沉淀物就是并不易溶于醇的氯化铵。
20 氯化铵。

根据下面的方程进行反应：



混合物过滤以后，在乙醇中得到 pH 的测量值约为 6—7 的清澈溶液。

在下面的描述中，将这种溶液称作 $TaCl_2(OEt)_3/EtOH-NH_3$ 。

- 25 显然，上面所述的对于 $X=Cl$ 和 $R=Et$ 的溶液也可以推广到上面所述的任何 X 和 R。

该溶液对空气水分不太敏感，但如果在溶液中添加水，例如按照 H_2O/Ta 的摩尔比为 10 添加，则很快形成凝胶。

- 第三种方法在于减少溶液中的氯离子（或卤离子）相对于金属前体的比例，
30 即添加没有氯离子的另一种金属化合物或准金属化合物，并在沉积、交联化热处

理等以后保持材料的光学性能和机械性能。

在例如 150°C 的温度下进行热处理以后, 尽管氧化钛的机械性能一般, 但仍可以作为优良的替补材料, 但可以用于氧化钽制剂中提供材料的耐磨性能。

- 可以使用质量为 1—99%, 例如为 10—90% 的没有氯离子的金属氧化物前体, 但优选所用的制剂可使得到的薄层可以满足耐磨要求和折射率要求, 最后氧化钛的质量比例少于或等于 50%。

为了得到这样的体系, 在 TaCl₅/EtOH 溶液中添加四异丙氧基钛(Ti(iOPr))₄ 作为前体, 虽然也可用另一种烷氧基钛或另一种前体化合物以得到氧化钛。在混合物过滤以后, 得到 pH<2 的清澈透明的溶液(2)。

- 10 在下面的描述中, 这种溶液称作 TaCl₅-Ti(iOPr)₄/EtOH。

也可以象上面已经描述过的那样, 除了溶解在乙醇中的 Cl 外, 还用不同的金属盐 TaX₅ (其中 X=F, Br, I) 来制备钽溶液(1), 金属盐的 Ta₂O₅ 的质量当量为 5—10%, 从而得到的处理溶液酸性较小, 消除了沉积薄层的浸湿性问题, 这些问题的产生主要和氯化物的存在有关。

- 15 在任何情况下, 溶剂中的钽克分子前体的氧化钽的比例最好是 5—10% 质量当量, 溶剂例如是醇溶剂。

- 更广泛地说, 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, 所述的溶液还包括一种除了钽以外的金属化合物或准金属化合物, 这种前体化合物然后产生以加入的金属氧化物或准金属氧化物为基的成分, 对于 0—100% 的氧化钽来讲, 金属氧化物或准金属氧化物的比例为 100—0% (较好的是 1—99%, 最好是 10—90%)。

如果想要得到更高的折射率, 除了钽以外的金属或准金属最好选自钛(如上所述), 铪, 铈, 锆, 钪, 钽, 铌, 镧, 或铝, 如果想要得到中等或更低的折射率, 则在硅和镁之间进行选择。

- 25 金属或准金属的前体化合物可以选自所有合适的化合物, 例如烷氧基化合物或其它。

也可以将除了钽之外的金属或准金属化合物直接添加到以钽为基的分子化合物溶液中, 从而得到理想的浓度。

- 30 还可以将若干包括除钽之外的若干金属或准金属化合物的溶液与溶液(1)混合, 也可以将除钽以外的若干金属或准金属化合物直接添加到溶液(1)中。

在任何一种情况下，所得到的克分子前体的溶液（2）的金属氧化物的浓度为5—10%质量当量，金属氧化物/氧化钽的当量比例从0/100变到100/0。

如图1b所示，将所得到的含有钽克分子前体的溶液（1或2）沉积在载体7上，以便得到标号9的羟基氧化钽（oxy-hydroxyde de tantale）的聚合物薄层。

- 5 一般的术语«载体7»表示所有有机或无机基质，例如下面将要描述的基质，或表示所有反应涂层或有利于粘结在所述基质上的所有薄层。

通常，基质是平面基质或具有一些小弧度的基质，例如电视机阴极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。

- 10 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的方法来沉积薄层9。

图1c示出的是该方法的第三步骤，该步骤利用热处理或紫外线照射对薄层9进行交联或致密化处理。

- 15 热处理或紫外线照射处理分别表示成标号11和13。

例如，在一个温度为100—200°C，较理想的温度为120—200°C，最好为150°C温度的烤箱中或在红外灯下进行2—150分钟、较理想的是15—60分钟的热处理11，例如在150°C下处理30分钟。

- 20 在紫外灯下，例如汞蒸汽灯或准分子灯（lampe excimere）下进行处理13，这些灯的发射波长优选在UV-B和UV-C范围内，也就是说180—280nm的波长。

由薄层接收到的UV值足以引起交联。在上述波长范围内，朝向UV的时间是灯的发射能量的函数。

所述的紫外线照射能量通常为5—10J/cm²，最好为5—6J/cm²，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。

- 25 通常在用UV进行交联化处理的步骤以后就是退火或后热处理步骤，热处理的温度例如为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。

- 30 交联处理也可以用本领域普通技术人员公知的方法，例如用光渗照射方法完成，该方法可以通过激光束，也可以通过电子束或离子束对本发明的无机聚合物进行交联或致密化处理。

通过紫外线照射进行的致密化处理可以改善薄膜的表面状态，特别是在刚照射完以后产生的薄层较湿。

利用紫外线进行交联一致密化处理的另一个重要优点在于处理时间比所述的热处理时间短许多，即使在该处理以后还要有所述的热退火处理也是如此，所述的退火处理通常明显改善了 Ta_2O_5 薄层的致密性能。

例如，本发明在 UV 下照射时间最多为几分钟，最好为 5 分钟或少于 5 分钟，而不是通常在 150°C 下进行交联一致密化处理的 30 分钟。

另外，利用 UV 进行的交联一致密处理很容易实施，需要更少的设备，并可避免需较长时间使温度升高或降低。

10 例如由两个处理 11 和 13 组成的第三步骤可以使羟基氧化钽 (oxy-hydroxyde tantale) 的聚合物网格交联，从而使薄层致密。这种处理使薄膜具有优良的机械性能，与没有经受这种处理的相同的薄层相比，提高了折射率。

这样，本发明方法出人意料地兼有溶胶—凝胶的两类优点，而没有它们的缺点，在该意义上来说，一方面就象胶体体系那样，可以在中等温度下实施该方法，而且得到很强的涂层，另一方面，又与聚合的溶胶—凝胶体系相反，可以在低温下得到这种强度。

根据本发明，因为聚合材料通常包括剩余氯（卤）离子，所以通过用 UV 照射进行的致密处理可以改善以该材料为基的薄层的可湿润性。

20 这样，在高折射率聚合材料的情况下，所制备出的聚合材料精确地具有“高”折射率，例如为 1.86–1.95，具体地说在溶液 1 时为 1.93，在溶液 2 时为 1.86。

根据本发明，溶液 1 或 2 还可以与一种相容的溶液混合，这种溶液具有另一种含羟氧基式的金属或准金属前体，也可以与溶解在一种溶剂中的金属盐混合，或与聚合材料或胶体材料进行混合，这样，就可以自由地调制沉积以后得到的聚合物薄层的折射率，同时可以保留机械耐磨性能，所用的金属或准金属最好与溶液 1 或 2 中已有的各种金属和/或准金属不同，金属或准金属最好选自上面已经描述过的金属和准金属。

30 下面的表 1 作为比较例子对本发明所用的某些材料在致密化处理以后比较各个不同的折射率，例如根据氧化钽与氧化硅的当量比例，使溶液 1 或 2 与 SiO_2 前体四乙氧基原硅盐酸 (tetra-ethoxy-ortho-silicate) 进行混合。

表 1

Ta ₂ O ₅ /SiO ₂ 当量比例	折射率
0/100	1.45
20/80	1.46
51/49	1.59
57/43	1.62
80/20	1.73
85/15	1.78
100/0	1.93

因此通过改变混合物的组分比例，就可以连续将以氧化钽和氧化硅为基的聚合体系的折射率调制在 1.45—1.93 之间。

- 5 为了调制折射率，可以根据上述比例使用除了氧化硅以外的其它任何氧化物，制得合适的前体。为此可以例举有氧化镁。

通过在溶液 1 中添加含有例如以钛为基的前体的溶液，致密化后，还可以将以氧化钽为基的薄层的折射率提高到 2.04，同时保留良好的机械耐磨性能。上面已经描述过这种情况。

- 10 但是，必须保持使用以 TiO₂ 为基的复合材料，而不要使用大功率激光器。因为这种氧化物本身具有光能的本征吸收能力，它可以将激光流通量限制到低值。反之，由于这种聚合物材料 (Ta₂O₅/TiO₂) 与胶体硅密切相关，所以对于其它用途来讲是很理想的，例如在组合光学中或对于塑性材料的半反射片来讲，它所形成的各个折射率的比值很高，例如为 1.67。

- 15 另外，具有本发明光学性能的光学材料包括至少一层以氧化钽为基的聚合材料，特别是这种材料具有上面所述的高或中等折射率，而且具有机械耐磨性能。

- 下面将要描述几个有关这些光学材料的具体实施例。但是，本发明覆盖了所有下列光学材料：即这些材料不仅包括以氧化钽为基的聚合材料，特别是这种材料具有上面所述的高或中等折射率，并具有机械耐磨性能，而且还包括任何组合
20 光学材料层。

根据光学薄层的性质、薄层的厚度以及各薄层的布置，即可制成各种防反射或反射材料。

通常，称作«薄层»的薄层厚度为 0.1-10 μm 。

图 2 示出的是在制造宽光谱带的防反射材料时涂敷以氧化钽为基的具有高等折射率，并具有机械耐磨性能的聚合材料，所述宽光谱带的防反射材料具有很好的疏水性和机械耐磨性能。

5 根据本发明的特征，这种材料按顺序包括：

—有机或无机特性的基质 15（折射率为 n_s ）；

—中等折射率的以氧化钽和氧化硅为基的材料的薄层 17 或 M；

—高折射率 n_H 的包括以上述氧化钽为基的聚合材料的薄层 9 或 H；

—低折射率 n_B 的包括例如氧化硅，氟化钙或氟化镁的胶体，有聚合物性质的

10 硅氧烷黏合剂或氧化硅黏合剂的薄层 19 或 B；

—以氟化硅烷为基的耐磨层 21。

根据本发明，上述薄层通常由聚合溶胶—凝胶体系构成，所述溶胶—凝胶通常在低于或等于 150 $^{\circ}\text{C}$ 的中等温度下进行致密—交联化处理，而且出人意料地具有杰出的机械强度。

15 此外，可以快速制备这种多层组分的涂层，并可以将其涂敷到任何基质上，甚至可以涂敷到塑性基质上。

薄层 B, H 和 M 的折射率分别为 n_B , n_H 和 n_M ，其中 $n_B < n_M < n_H$ 。体系总的透射取决于差值 $\Delta n = n_H - n_B$ 。

20 Δn 越大就约接近 100%。薄层 M 的折射率的影响在对反射曲面的形状和厚度之上。

低中，高折射率通常应当分别理解为折射率约低于约 1.5，在约 1.5—1.8 之间以及约大于 1.8。而基质的折射率例如约在 1.45—1.60 之间。

在下面的描述中，术语«有机基质»确切地指塑性基质，例如选自下面的某一基质：聚丙烯酸酯，聚碳酸盐，聚烯丙基碳酸酯 (polyallylcarbonate) 和聚酰胺。

25 但是并不限于所列的这些，更广泛地说，它覆盖了有机聚合材料。

更确切地说，术语«无机基质»覆盖了矿物基质，也就是说，例如是非晶体材料，甚至是晶体材料，特别是硅石，硼硅酸盐或钠—钙玻璃，氟磷酸盐和磷酸盐。

与矿石（无机）基质相比，塑性基质首先是便宜，易于调制，较轻和耐冲击。但是，使用塑性基质最好需要在有机基质和第一层薄层之间加一层薄层（在该情
30 况下是 17），从而当执行致密处理化步骤时保证与界面能够相容，特别是能够减

轻引起的应力。根据本发明，清漆或界面薄层最好选自有机硅烷聚合物，有机硅烷中可以加矿物胶体。

本发明的中等折射率薄层最好以氧化钽和氧化硅为基，这在上面的表 1 中已经作了说明。

- 5 这种薄层可以得到非常连续的化学网状结构，并在所涂的薄层之间产生很强作用力。混合体系 $Ta_2O_5-SiO_2$ 可以得到中等折射率以及良好的机械性能。

利用 $TaCl_5/EtOH$ 溶液可以有两种合成 $Ta_2O_5-SiO_2$ 体系的方法：或者添加预先已经制备好的硅石聚合物溶液，也可以添加 TEOS，即添加 $Si(OEt)_4$ 。在后一种情况下，混合物的使用寿命增加。

- 10 在这些情况中，混合物得到清澈溶液。钽的前体也可以以 $Ta(OEt)_5$ 或 $TaCl_2(OEt)_3/EtOH-NH_3$ 的形式被引入。

正如上面已经描述过的那样（表 1），在经过交联化处理以后，例如在加热交联化处理以后，改变各种组分与优选作为前体的 $TaCl_5-Si(OEt)_4/EtOH$ 的比例， $Ta_2O_5-SiO_2$ 氧化体系的折射率就可以从 1.45 到 1.93 进行调制。

- 15 与用 $TaCl_5/EtOH$ 溶液制得薄层的理由相同，用混合物 $TaCl_5-Si(OEt)_4/EtOH$ 制得的 $Ta_2O_5-SiO_2$ 薄层在例如 $150^\circ C$ 下热处理 30 分钟后并不潮湿。但是，由于该中等折射率的薄层涂有化学性能相近的 Ta_2O_5 层，所以 $Ta_2O_5-SiO_2$ 层的浸湿性能对薄层之间的界面影响很小，从而可以确保化学网状结构的连续性。

前面已经详细描述了高折射率的薄层，所以此处不再重新进行描述。

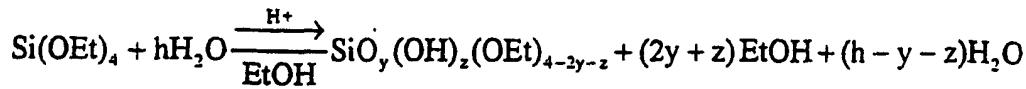
- 20 最好也用溶胶—凝胶技术制备低折射率的薄层。通常，该层是胶体的单分散的悬浮物产物，悬浮物的直径约为 $100-200\text{\AA}$ ，最好选自氧化硅，氟化钙或氟化镁，而且涂有可溶的聚合硅氧烷黏合剂。胶体和黏合剂都是由克分子前体合成得到。在本发明中，原硅酸四乙酯优选用作氧化硅的克分子前体。但是，也可以用原硅酸四甲酯或其它烃氧基硅。对于氟化钙或氟化镁来讲，分别将醋酸钙和甲氧基镁用作前体。
- 25

然而，该薄层最好包括 25—30%左右的硅石胶体，75—70%左右的硅氧烷黏合剂（质量）。还可以在该薄层中添加非离子型的表面活性剂，例如烷基苯氧基—聚乙氧基乙醇（alkylphenoxy-polyethoxyethanol）。这样可以增加所述沉积物的可湿润性。

- 30 但是，低折射率材料的薄层最好由聚合物形式的氧化硅或氧化镁（聚合硅石）

构成。

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



- 5 因为在硅的情况下, 形成硅酸盐光栅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。

硅石聚合物的薄层的光学特性, 机械特性和化学特性与这些物化参数的关系很大。

例如在优化以后, 得到下面的制备条件:

- 10 制备硅石聚合物的母液, 其中 SiO₂ 在乙醇中所占的质量为 10.6%, 也就是说 h=10, pH 约为 2。

- 15 经过 4 小时的磁力搅拌和约 3-4 周的静止老化以后, 在室温下用约 4%左右 (例如 3.75%) 的纯乙醇 (重量) 稀释该母液, 这样就可以减慢硅石光栅的形成, 并使该光栅稳定。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。

在利用例如加热进行交联化处理前后, 硅石聚合物的薄层在 550nm 时的折射率接近于 1.40。

硅石聚合物的薄层具有杰出的耐磨性能, 它们可以耐常用的有机溶剂: 醇、丙酮、弱酸和碱 (除了氢氟酸)。

- 20 硅石聚合物薄层的表面对水和乙醇都具有良好的浸湿性能。

根据本发明, 虽然防反射涂层已经具有杰出的耐化学侵蚀性能和机械性能, 但为了加强防反射叠置涂层的化学性能和机械性能, 根据本发明, 使用折射系数低的耐磨疏水薄膜, 以便保护折射率低的薄层。

- 25 使用疏水剂 (例如 Teflon[®]) 不能满足需要, 这是由于保护层和特别是硅石聚合物的上层之间的相互作用较小的缘故, 从而使脆弱体系受到磨损。氟化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硅石聚合物薄层表面上的羟基组群进行反应的组群, 且氟化长链确保了疏水性能和沉积物的低摩擦系数。

在现有的产品中,选择 ABCR 的商标为 T2494 的 $C_6F_{13}CH_2CH_2-Si(OEt)_3$ ((tridecafluoro-1, 2, 2, 2-tetrahydro-octyl)-1-triethoxysilane) 或 ABCR 的商标为 T2492 的 $C_6F_{13}CH_2CH_2-SiCl_3$ ((tridecafluoro-1, 1, 2, 2-tetrahydro-octyl)-1-trichlorosilane)。

- 5 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 MONTEISON 公司的 GALDEN HT110®。

所得到的硅石聚合物体系—«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。

- 10 由于疏水薄层很薄(例如几个毫微米,也就是说约 10nm),所以该层并不影响低折射率薄层的光学性能,例如不影响硅石聚合物薄层的性能。

现在描述在进行交联和致密化的热处理时连续沉积防反射材料薄层的方法。

- 最好(但不是绝对的)先利用稀释成 1%的氢氟酸对基质进行仔细的清洗擦净然后用大量去离子水对基质进行漂清处理。接着用光学清洗剂去油,重新用蒸馏水漂清一次,用乙醇干燥。
- 15

这种清洗步骤例如需要大约 5 分钟。

下面的步骤在于在已经清洗过的基质上涂敷由能够产生 $Ta_2O_5-SiO_2$ 薄层的前体溶液、特别是由 $TaCl_5-Si(OEt)_4/EtOH$ 溶液,构成的中等折射率的薄层,各氧化物的比例为 80/20。

- 20 利用浸泡—提取法(浸涂)或者离心涂层法(速度约为 10cm/分钟,约 1000-rpm),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。

- 在该沉积以后可以在上面已经描述过的条件下用烘烤法加热,进行交联一致密化处理步骤(也就是说该步骤可以省略),烘烤温度最好为 150°C,烘烤时间为 30 分钟。也可以在任何合适的装置中进行烘烤,例如在烘箱等装置中,加热方式也可以是任何适于该目的的加热方式:例如利用红外线等进行加热。
- 25

- 然后用与上述相同的方式进行清洗擦净,再沉积高折射率的薄层,该薄层可以由上面已经描述过的以 Ta_2O_5 为前体的溶液(1)或(2)制备得到,最好用溶液 $TaCl_2(OEt)_3/EtOH-NH_3$,此后可用与上述相同的方法对该薄层进行烘烤(交联—
- 30

致密化的加热处理)。

用与上述相同的方式对所沉积的薄层再次进行清洗一擦净,然后沉积低折射率的薄层,该薄层例如由 SiO₂ 的聚合物溶液或其它任何包括适于该薄层的前体的溶液制备得到, SiO₂ 氧化物的含量最好为 2—5%。

- 5 然后用与上述相同的条件可以对得到的硅石聚合物的薄层进行烘烤(交联—致密化的加热处理)。

接着,例如最好用喷涂法在最后沉积的低折射率薄层上涂敷疏水剂,最好是上面已经描述过的氟化硅烷的疏水剂,例如«T2494»。通常将疏水剂放在例如 MONTEISON 公司的 GALDEN HT110® 的全氟溶剂中进行稀释,其质量为 2%,在加热

10 到约 100°C 的温度下涂敷该疏水剂,但最好对其进行喷涂。

最好在 150°C 的温度下烘烤 15 分钟完成最后的加热处理,此后,利用浸满乙醇的抹布将剩余的疏水剂(例如«T2494»)除去。

在低温下进行处理制备得到本发明的防反射材料出人意料地符合上面所述的一系列要求,这些要求包括光学性能,机械耐磨性能和化学耐磨性能。

- 15 根据本发明方法的第一种变型,在沉积了以 Ta₂O₅ 为基的高折射率薄层和对该薄层进行烘烤以后,如上所述对该薄层进行清洗一擦净处理,然后在对以 Ta₂O₅ 为基的薄层进行第二次除锈处理和用硅石聚合物沉积低折射率薄层以前,将其放置一段时间,例如放置 1—24 小时,最好是 12 小时。

- 20 根据本发明方法的第二种变型,先沉积高折射率的薄层,然后用氨(例如为水的 28%)和乙醇的混合物对制备的薄层进行漂清,氨和乙醇的质量比例最好为 50/50,漂清时间为 1—20 分钟,最好为 5 分钟,乙醇的作用在于保证混合物具有杰出的湿润性,此后在 100—200°C,最好在 150°C 的温度下热处理一段时间,例如 1—15 分钟,最好为 5 分钟,热处理时的压力为低压,例如在 10⁻¹—10⁻³ 毫巴,最好是 10⁻² 毫巴。

- 25 先漂清后烘烤的处理最后重复 2—10 次,例如重复 2 次,然后再用 NH₄OH/乙醇漂清,最后按照上面所述的方法执行高折射率的薄层的烘烤,低折射率薄层的沉积以及其它步骤。

- 30 根据本发明方法的第三种变型,其方法与第二种变型类似,但也与第一种变型类似。在沉积低折射率薄层和进行该方法的其它步骤以前,先放置一段时间,例如放置 1—24 小时,最好是 12 小时,然后再用氨/乙醇混合物进行最后的漂清。

该第三种对以 Ta_2O_5 为基的高折射率薄层进行致密—交联化处理的变型方法，也就是说在低压下进行热处理和用混合物 $NH_4OH/EtOH$ 进行漂清的方法得到的结果对于薄层的黏附力和防反射涂层的耐磨机械性能来讲是非常杰出的。

用第三种变型方法制备出的涂层已经远远超出«广大公众»应用所需要的要求。

另外，利用 $TaCl_2(OEt)_3/EtOH-NH_3$ 一类的处理溶液也可以得到杰出的结果。

现在描述在利用紫外线照射进行交联和致密化处理时连续沉积防反射材料薄层的方法。

上述方法需要用中等温度对高折射率薄层进行致密化处理的步骤，因为这样可以得到非常理想的防反射涂层，该涂层特别可以经受住 US-MIL-C-0675-C 标准的严格试验，但是该方法也存在缺陷，它的停留时间较长，而且需要很多设备，例如真空烘箱，清洗槽等，因为要有四次 $150^\circ C$ 温度的热处理，所以消耗的能量比较多。

正如上面已经描述过的那样，利用紫外线照射进行致密化处理尤其可以得到«高折射率»的以 Ta_2O_5 为基的薄层，而且非常致密，例如 $n=1.83$ ，而不是 1.93 ，时间也短，该薄层在灯照以后比较潮湿，其温度升高不多，例如在基质部位的温度约低 $70^\circ C$ 。

这种 UV 致密—交联化处理也可配有加热退火处理，这种处理也可以用到中等折射率薄层上和用到例如由 SiO_2 聚合物构成的低折射率薄层上。

与上述用热处理进行致密—交联化的方法相同，首先用 1% 的氢氟酸仔细地对基质进行清洗—擦净，然后用大量的去离子水进行漂清。用光学清洗剂去油，重新用蒸馏水漂清，用乙醇干燥。这种清洗步骤例如需要大约 5 分钟。

下面的步骤在于在已经清洗过的基质上涂敷由能够产生 $Ta_2O_5-SiO_2$ 薄层的前体溶液、特别是由 $TaCl_5-Si(OEt)_4/EtOH$ 构成的中等折射率的薄层，氧化物的比例例如为 80/20。在沉积方法范围内，利用上面已经描述过的技术之一将该薄层均匀地涂敷在基质上，同时进行致密—交联化的加热处理。

然后可以利用紫外线 UV（例如 UV B 或 C）照射对该薄层进行致密—交联化的处理（也就是说可以省略该步骤），能量为 $5-10 J/cm^2$ 比较好，最好为 $5-6 J/cm^2$ ，照射时间为 10 秒—10 分钟比较好，最好为 30 秒—5 分钟，例如 1 分钟（也就是说能量为 $300-350 mW/cm^2$ ）。

最好满功率运行，即 $350\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

在让基质仅冷却 1—5 分钟以后，例如用具有带压气流，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任何一种 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
5 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任一种处理溶液，也就是说硅石聚合物的乙醇溶液，该溶液由 HCl 或 HNO_3 中的 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 得到，也可以是这样一种溶液，例如在硝酸或盐酸中的 $[\text{SiO}_2] = 2.4\%$ ， $[\text{H}_2\text{O}/\text{Si}]_{\text{mol}} = 12$ 和 $\text{pH} \sim 2$ 的溶液，而没有进行称作“低聚合
10 硅石”的 UV 照射，通过改变由杂志“Non-Crystalline Solids”(169, 1994, p. 207) 的作者 MAEKAWA S. 和 OHISHI T. 描述的方法就可以制备上述硅石。

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 秒内置于低能量下，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。

15 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，例如热的«T2494»。

这样，基质和涂敷的三层一起在例如 $80-200^\circ\text{C}$ 的温度下受到热处理或退火处理，处理温度最好是 $100-150^\circ\text{C}$ ，处理时间是 10—60 分钟，最好是 15—30 分钟，例如在 150°C 下处理 30 分钟，以使三层尽可能致密。

20 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。

该方法总的的时间约例如为 1 小时。

根据本发明，利用紫外线照射进行交联—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。

25 这种方法还可以制造宽带耐磨的防反射涂层，特别是阴极显象管的显示屏，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，实际上所述热惯性是处理时间的三倍。

30 此外，刚照射完以后表面变湿时，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，特别是如果用商标为“MAEKAWA”的制剂制成硅石聚合物薄层时更是如此，上述制剂也叫做“低聚合硅石”（silice oligomérique）。

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。

图4为光学材料的第二个实施例，即宽光谱带的防反射材料的第二个实施例。

根据本发明的特征，该材料包括具有有机性能和无机性能的基质15，在该基质上至少沉积两层薄层（按顺序），在图4中，这两层薄层是：

—低折射率的薄层19；

—高折射率的薄层9。

基质15和薄层19及9与上面所述的制作防反射材料的基质和材料相同。

现在结合图4描述相继沉积反射材料薄层的方法。

首先，最好（但不是绝对的）对有机或无机性能的基质进行仔细的清洗，这和上面所述的制作防反射材料的步骤相同。

然后按照上面已经描述过的任一种溶液沉积技术在清洗过的基质15上沉积第一层低折射率的薄层19。溶剂最好选自脂肪族乙醇。

此后根据上面已经描述过的用于防反射涂层的条件利用UV或热处理对该薄层进行交联化处理。

然后通过公知的方法利用HF为1%的溶液对该薄层进行清洗一擦净。如果利用UV照射进行交联一致密化处理，则该处理步骤可以省略。

而后沉积高折射率涂层9，重新利用UV或热处理对该薄层进行致密化处理。

然后重复与上面所述相同的沉积操作，以便得到理想的反射率。

当通过UV进行交联化处理时，最好按照与制作防反射涂层相同的条件使叠置的薄层经受烘烤或加热退火。

也可以通过沉积一层耐磨疏水薄层改进涂层的性能，所述耐磨疏水薄层与上面的防反射材料的情况中描述的薄层（该薄层是叠置的最后一层薄层）类似，所述耐磨疏水薄层在加热状态下进行涂敷，其方法与防反射涂层中的方法相同，例

如用喷涂法。

下面给出本发明材料以及实施本发明方法的实施例。

沉积最好在等级为 100 (US 标准) 的超净环境中进行, 而且通过片流涂覆进行。

5 实施例 1: 制备以氧化钽为基的薄层, 其中用热处理进行交联化处理

首先利用 1% 的氟氢酸溶液清洗直径为 5cm 的硅石 (二氧化硅) 基质 (折射率为 1.45), 再用水进行彻底漂清。

然后用植物光学皂 (《绿皂》) 对该基质去油, 重新用蒸馏水进行漂清, 并用乙醇进行干燥。

- 10 在刚要沉积以前, 使基质经受《牵引—洗刷》, 以便除去灰尘和因乙醇蒸发引起的最后痕迹。

确切地说, 英语称作《牵引—洗刷》式的擦拭操作在于将待处理表面通过一张光学纸, 该光学纸的前部蘸有部分乙醇, 而其下部是干燥的, 从而先将表面湿润, 然后立即将其擦干。

- 15 用约 1.5ml 处理溶液, 通过离心法进行沉积。平均散布时间约为 3—4 秒, 基质的转速根据溶液中的钽含量以及所用前体的规格定为每分钟 1000—2000 转。在 25°C 下干燥 2 分钟以后, 得到钽的均匀薄层。

a) 热处理的影响

- 20 与温度影响和加热时间影响相关的结果来自 Ta_2O_5 的质量当量浓度为 7% 的 $TaCl_5/EtOH$ 溶液产生的沉积物。

将基质的转速固定到每分钟 1750 转。在 25°C 下干燥 2 分钟以后, 沉积薄层的折射率为 1.63, 其厚度为 131nm。最大反射为 850nm (峰值四分之一波长)。

n 的最大值在 150°C 下为 1.95。

b) 钽前体的影响

- 25 用下面各种处理溶液在 150°C 下热处理 30 分钟以后, 得到的薄层的折射率 n (550nm) 和收缩系数 Δe 在表 2 中给出, 上述各种处理溶液是: $TaCl_5/EtOH$, $TaCl_2(OEt)_3/EtOH$, $TaCl_2(OEt)_3/EtOH-NH_3$, $TaCl_5-Ti(Opr^1)_4/EtOH$ (50/50)。

表 2

550nm 时的折射率和收缩系数

处理溶液	折射率 (550nm)		收缩系数 Δe
	加热前	加热后	
TaCl ₅ /EtOH	1.63	1.93	52%
TaCl ₂ (OEt) ₃ /EtOH	1.61	1.93	52%
TaCl ₂ (OEt) ₃ /EtOH-NH ₃	1.59	1.86	56%
TaCl ₅ -Ti (OiPr) ₄ /EtOH (50/50)	1.67	2.01	45%

C) 薄层的机械和化学性能以及表面状态

- 5 从薄层的机械和化学性能来看，不论所用的是什么类型的克分子前体，本发明的以 Ta₂O₅ 为基的薄层经热处理以后是非常杰出的。因为这些薄层非常耐磨，而且可以经受住 US-MIL-C-0675C 军事标准的严格试验，也就是说在 2^{1/2}1b 的压力下来回 20 次都无损伤。

此外，这些薄层不会受下面的化学产品破坏：

- 10 一有机溶剂（乙醇，丙酮...）；
 一强酸（HCl 12M, HF 10%, 纯乙酸...）；
 一强碱（NaOH 5M, 28%的氨液, TMAOH 1M, ...）。

实施例 2：在二元氧化物 Ta₂O₅-SiO₂ 体系中制作薄层

- 15 用 7% 质量当量 Ta₂O₅ 的 TaCl₅/EtOH 溶液制备 Ta₂O₅-SiO₂ 体系，在该溶液中添加已经预先制备好的硅石聚合物溶液（在乙醇中的质量为 5%，pH 为 2 的水解酸（HCl），h=水含量/Si 含量=8），老化一个月或 TEOS (Si (OEt)₄)。也可以如希望的那样改变 Ta₂O₅ 和 SiO₂ 各自的质量百分比。

首先利用 1% 的氢氟酸溶液清洗直径为 5cm 的硅石基质（折射率为 1.45），然后用水进行彻底漂清。再用光学肥皂《绿色肥皂》去油，重新用大量蒸馏水进行

漂清，并用乙醇进行干燥。在要沉积以前，使基质经受《牵引—洗刷》，以便除去灰尘和因乙醇蒸发引起的最后痕迹。

5 用约 1.5ml 的处理溶液，通过离心法进行沉积。平均沉积时间约为 3—4 秒，基质的转速根据溶液中的钽和硅石的含量以及所用含硅前体的规格定为每分钟 1000—2000 转。在 25°C 下干燥 2 分钟以后，得到以钽和硅石为基的均匀薄层。

在 150°C 温度下热处理 30 分钟以后，折射率 n 、收缩系数 Δe 和耐磨试验均满足测量特性。

10 显然，通过改变各种组分相对于混合物 $TaCl_5-Si(OEt)_4/EtOH$ 的比例，可以将二元氧化物体系 ($Ta_2O_5-SiO_2$) 的折射率从 1.46 调制到 1.93。从机械性能来看，可以发现：

· 最好有一定比例的 Ta_2O_5 (约 55% 的质量)，以便使 $Ta_2O_5-SiO_2$ 薄层具有 US-MIL-C-675C 标准严格要求的耐磨性能。

· 对于 Ta_2O_5/SiO_2 的质量比例 $>20/80$ 时，使产生的 $TaCl_5-Si(OEt)_4/EtOH$ 混合物在其使用期内更稳定。

15 实施例 3：制备防反射材料，其中通过热处理进行交联化处理

在该实施例中，制备以氧化钽和硅石聚合物为基的三层防反射涂层，将该涂层涂敷到一个硅石圆片的两面，该涂层具有可见的中等折射率 (1.45)。

我们选择的三层光学薄膜的形式是：

20 · 一层用 TEOS— $TaCl_5/EtOH$ 溶液 ($e=79nm$) 制备的 $Ta_2O_5-SiO_2$ (80/20) 薄层，其折射率 $n_a=1.73$ ，四分之一波长为 550nm，

· 用 $TaCl_5/EtOH$ 溶液 ($e=71nm$) 制备的 Ta_2O_5 薄层，其折射率 $n_b=1.93$ ，四分之一波长为 550nm

· 聚合的 SiO_2 薄层，其折射率 $n_c=1.42$ ，四分之一波长为 550nm ($e=97nm$)，

· 耐磨保护层。

25 实施模式

在加热之前，在基质的另一面上重复沉积各个光学薄层。

30 制备各个薄层按顺序包括清洗，沉积，分别在 150°C 下加热 5 分钟，2 分钟和 30 分钟，但沉积耐磨的疏水剂薄层除外，此时只进行沉积和加热 15 分钟

总的处理时间约为 2 个半小时。

30 利用转速为 2700 转/分钟的离心涂饰法，将氧化混合物的当量质量为 8.5% 的

TaCl₅-Si(OEt)₄/EtOH 溶液沉积成 Ta₂O₅-SiO₂ (80/20) 薄层。

利用转速为 1100 转/分钟的离心涂饰法, 将氧化物质量为 7% 的 TaCl₅/EtOH 溶液制备成 Ta₂O₅ 薄层。

利用转速为 2800 转/分钟的离心涂饰法, 将氧化物质量为 3.75% 的溶液老化 15 天沉积成 SiO₂ 聚合物薄层。

各个薄层在 150°C 下热处理 30 分钟。在以 Ta₂O₅ 为基的薄层每次加热以后, 用 1% 的氢氟酸溶液清洗涂层, 除去表面上的氯离子, 使薄层变湿, 以便进行以后的沉积。

在对硅石聚合物薄层加热以后, 利用喷涂法将已在质量为 2% 的 GALDEN HT100[®] (MONTEDISON 公司的) 中稀释过的疏水剂«T2494»沉积在温度约为 100°C 的热片上。

在 150°C 下热处理 15 分钟以后, 用蘸有乙醇的抹布除去多余的«T2494»。

根据上面的实施例 3 制备的防反射材料的光学性能

图 3 是纯硅石基质和本发明防反射材料的波长 (λ) 与透射值 (%) 的关系, 本发明的防反射材料是根据实施例 3 制备的。

根据上面的实施例 3 制备的防反射材料的化学和机械性能

防反射涂层耐强酸, HCl 12 M, HF 1%, 纯乙酸, 强碱 5M NaOH, 28% 的氨溶液, TMAOH 1M, 并且可以耐有机溶剂, 醇, 丙酮。

由于与水滴接触的角度大于 90°C, 而且很少受到乙醇的湿润, 所以该涂层的疏水性能很好。

防反射涂层可以耐实验室橡胶和从上面扯下胶布带。并不会因 US-MIL-C-0675C 标准的«中度»试验而损坏, 也就是说在 1 磅压力下经受 50 次试验。反之, 经过严格试验 (2^{1/2} 磅的压力) 10 次以后就会出现擦痕, 经光学显微镜观察发现硅石聚合物薄层产生脱层。

实施例 4: 利用 UV 照射进行致密化处理在体系 Ta₂O₅-SiO₂ (80/20) 中制备中等折射率的薄层

将总氧化物含量为 8.75% 质量的 TaCl₅-Si(OEt)₄/EtOH 进行沉积以后制备出 Ta₂O₅-SiO₂ (80/20) 的中等折射率薄层。

将基质的转速固定在每分钟 2180 转, 干燥两分钟以后, 所沉积的薄层的折射率为 1.545, 其厚度为 163nm。致密化以前的最大反射为 1005nm (四分之一波长

的峰值)。折射率 n 和薄层的厚度 e 的变化与在 U.V 下通过的次数有关。

在通过 75 次以后 n 值和 Δe 值达到 $n=1.64$, $\Delta e=31.7\%$, 这些值约为 150°C 的温度下热处理 30 分钟得到的值的 90%。耐磨性能稍低: 经过 US-MIL-C-0576-C 军事标准的«严格»试验(通过 40 次)发现薄层表面有轻度擦痕。

- 5 通过 UV 照射和通过热处理进行致密化处理的方法之间的最大差别在于薄膜的表面状态: UV 照射进行致密化处理的好处在于刚照射以后 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ (80/20) 薄层的湿润程度非常理想, 这与热处理进行致密化处理的情况不同。

通过加热退火可以改善耐磨性能, 中等折射率的 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ (80/20) 薄层通过了 US-MIL-C-0675-C 规定的«严格»试验。

10 实施例 5: 利用 UV 照射进行致密化处理制备高折射率的 Ta_2O_5 薄层

用三种处理溶液进行沉积制备高折射率的 Ta_2O_5 薄层:

— $\text{TaCl}_5/\text{EtOH}$ (7.0%质量的氧化物), $\text{TaCl}_2(\text{OEt})_3/\text{EtOH}$ (6.5%) 和 $\text{TaCl}_2(\text{OEt})_3/\text{EtOH-NH}_3$ (7.6%)。

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

- 15 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峰分别为 1070, 925 和 1053nm (四分之一波长的峰值)。

在通过 UV 照射 (约 $350\text{mW}/\text{cm}^2$) 以后 n 值和 Δe 值达到 $n=1.86$ (与所用溶液无关), Δe 为 44 和 51.% 之间, 这些值约为 150°C 的温度下热处理 30 分钟 ($\Delta n \approx 0.05$) 得到的值 (约 90%)。

- 20

耐磨性能与 150°C 的温度下加热致密化处理 30 分钟得到的耐磨性能类似, 因为在经过 US-MIL-C-0675-C 标准的«严格»试验时没有发现薄层表面有损伤, 而且与所用的处理溶液无关。

- 25 与中等折射率的 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ (80/20) 薄层相同, 薄层在这两种致密化处理的方法 (通过 UV 照射或通过热处理) 之间的最大差别在于薄膜的表面状态: UV 照射进行致密化处理的好处在于 Ta_2O_5 薄层的湿润程度远比热处理的大。UV 的效果与所用的处理溶液无关。

通过加热退火可以保持耐磨性能, 高折射率的 Ta_2O_5 薄层通过了 US-MIL-C-0675-C 规定的«严格»试验, 而且与所用的处理溶液无关。

- 30 实施例 6: 用 UV 照射制备叠置成三层的防反射薄层

所用的处理溶液如下：中等折射率的薄层为 $\text{TaCl}_5\text{-Si(OEt)}_4/\text{EtOH}$ ，高折射率的薄层为 $\text{TaCl}_2(\text{OEt})_3/\text{EtOH-NH}_3$ ，低折射率的薄层为 HCl 的 SiO_2 的聚合物， HNO_3 的 SiO_2 的聚合物或 SiO_2 的《低聚合物》。首先仔细地清洗由硅酸盐玻璃制成的直径为 80mm 的基质，然后在该清洁的基质上沉积中等折射率的薄层 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ (80/20)，并在满功率（也就是说用 $350\text{mW}/\text{cm}^2$ 的辐射量）下利用 UV 照射对该薄层进行致密处理，再用加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 $300\text{mW}/\text{cm}^2$ 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。

10 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。

也可以改变对各层的 UV 辐射量。

用低聚合物形式的 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通过 US-MIL-C-0675-C 规定的《严格》耐磨试验，15 经过该试验，防反射薄层只有轻微的脱色。

经将机械性能与只用热处理（作为致密化处理的方法）的方法得到的机械性能比较，用 HCl 或 HNO_3 中的 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。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20 保证具有很好的机械性能。

UV 照射量看来起的作用挺大，这是因为当 UV 减少时，以 Ta_2O_5 和 SiO_2 为基的薄层的耐磨性能就会受到影响。此外，疏水剂 T2494 的薄层在通过 UV 时不能改善三层叠起的薄层的机械性能。

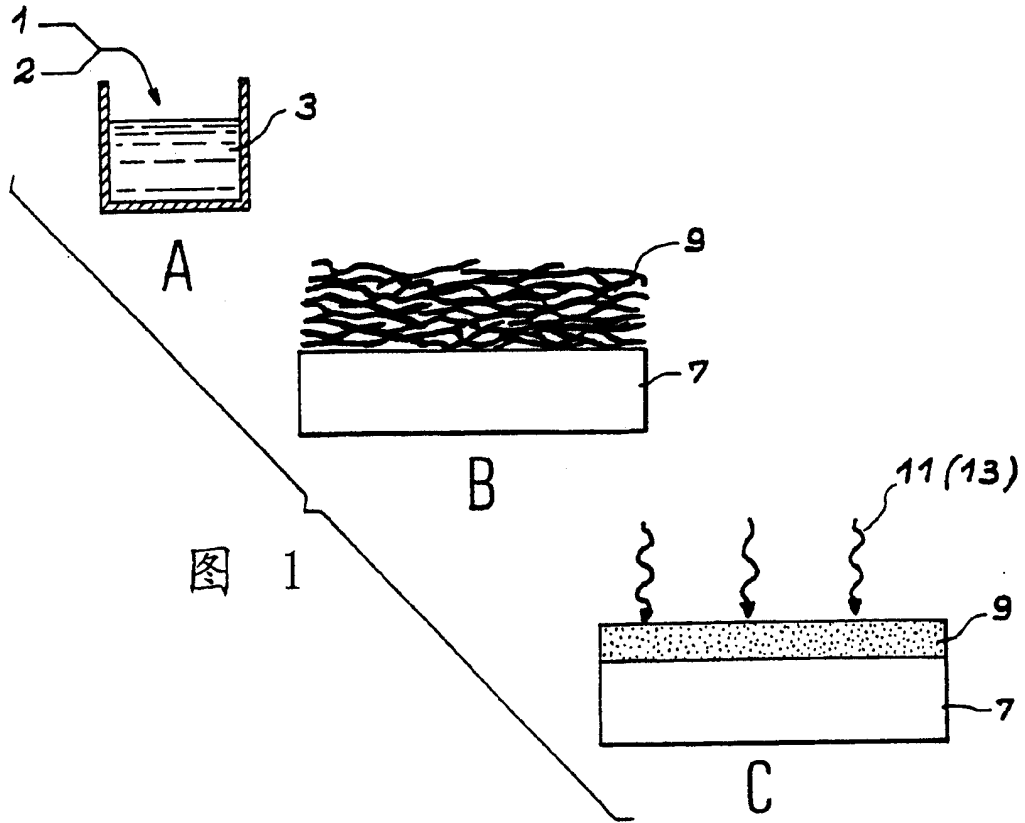


图 1

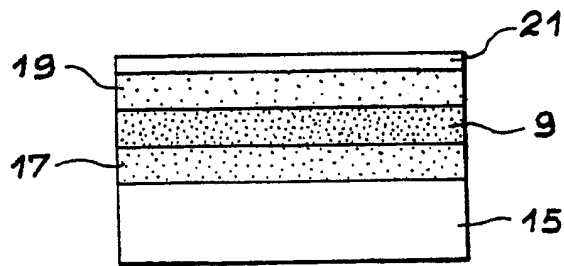


图 2

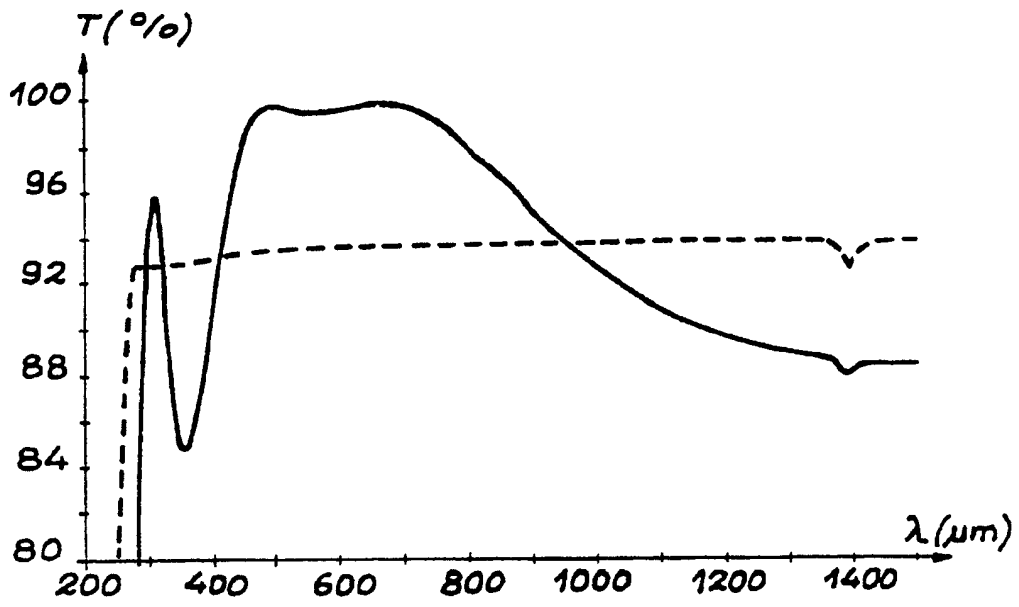


图 3

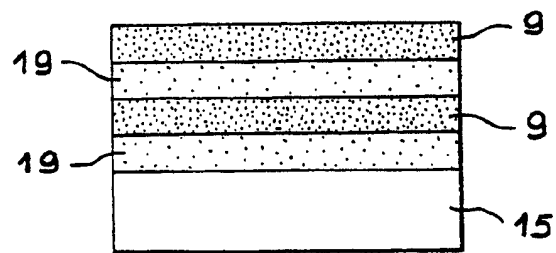


图 4