(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 111051929 B
(45)授权公告日 2024.07.12

(21)申请号 201880039571.2
(22)申请日 2018.04.17
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111051929 A
(43)申请公布日 2020.04.21
(30)优先权数据
62/486,351 2017.04.17 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2019.12.13
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/CA2018/050461 2018.04.17
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2018/191817 EN 2018.10.25
(73)专利权人 3E纳诺公司
地址 加拿大安大略省多伦多市金斯威270号,邮政信箱74509,邮编M9A 3T7
(72)发明人 纳齐尔·比亚拉利·赫拉尼赛·尚卡尔·巴拉克里希南 斯捷潘·奥列戈维奇·弗米切夫 叶雨枫 雷米·霍华德·昊青·柯丹尼尔·P·谢亚
(74)专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理有限责任公司 11204
专利代理师 王达佐 王艳春
(51)Int.Cl.
G02B 1/10(2015.01)
B32B 37/02(2006.01)
B32B 7/023(2019.01)
B60J 3/04(2006.01)
B82Y 20/00(2011.01)
G02B 1/12(2006.01)
G02B 5/20(2006.01)
H05B 3/84(2006.01)
(56)对比文件
JP H06338381 A,1994.12.06
JP H1154620 A,1999.02.26
CN 104903982 A,2015.09.09
审查员 王鑫

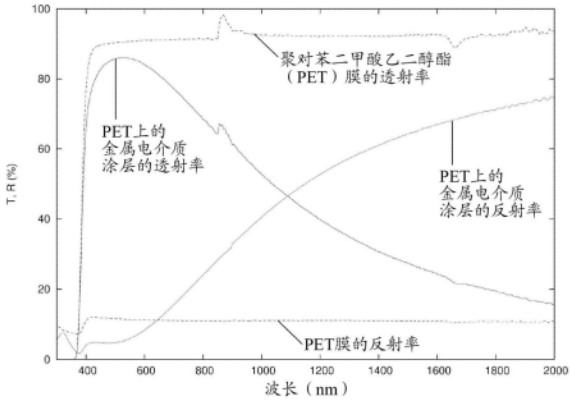
权利要求书5页 说明书19页 附图24页

(54)发明名称

能量控制涂层、结构、装置及其制造方法

(57)摘要

公开了多层金属电介质能量控制涂层,其中一个或多个层由氢化金属氮化物电介质形成,氢化金属氮化物电介质可以在电介质沉积期间或之后被氢化。多层涂层的性质可以通过适当调谐一个或多个氢化金属氮化物电介质层中的氢浓度(和/或其空间分布)来配置。多层涂层的一个或多个金属层可以形成在氢化氮化物电介质层上,从而有助于具有低渗滤阈值的金属的粘附,并且使得能够形成在可见光谱中表现实质性透明度的薄金属层。涂层的光学性质可以通过调制金属-电介质界面粗糙度和在电介质层中分散金属纳米粒子来调谐。电汇流条和微纳电网格可以与一个或多个金属层集成以提供诸如除冰和除雾等功能性。



CN 111051929 B

1.一种金属电介质太阳能控制结构,包括:

透明衬底;

多层金属电介质涂层,形成在所述透明衬底上,所述多层金属电介质涂层包括以下层的序列:

第一透明电介质层,形成在所述透明衬底上;

金属层,形成在所述第一透明电介质层上;以及

第二透明电介质层,形成在所述金属层上;

其中,所述第一透明电介质层和所述第二透明电介质层中的至少一者是氢化金属氮化物电介质层;以及

其中,所述金属层足够薄,以及其中,每个氢化金属氮化物电介质层包括有效氢浓度,使得所述结构在至少一部分可见光谱中表现至少70%的透明度,

其中,至少一个氢化金属氮化物电介质层包括等离子体金属纳米结构,所述等离子体金属纳米结构配置为使得所述金属电介质太阳能控制结构的吸收光谱包括等离子体共振;以及

其中,所述等离子体金属纳米结构包括多个金属纳米粒子。

2.根据权利要求1所述的金属电介质太阳能控制结构,其中,至少一个氢化金属氮化物电介质层是氢化氮化铝层。

3.根据权利要求1或2所述的金属电介质太阳能控制结构,其中,至少一个氢化金属氮化物电介质层内的氢浓度在按重量计1ppm与1000ppm之间。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的金属电介质太阳能控制结构,其中,至少一个氢化金属氮化物电介质层内的氢浓度在平行于与所述透明衬底相关联的表面法线的方向上随空间变化。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的金属电介质太阳能控制结构,其中,可见光谱中的最小消光系数小于0.02。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的金属电介质太阳能控制结构,其中,至少一个氢化金属氮化物电介质层的折射率在1.5与1.8之间。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的金属电介质太阳能控制结构,其中,所述金属层的电阻率在2与6微欧姆/厘米之间。

8.根据权利要求1至7中任一项所述的金属电介质太阳能控制结构,其中,至少一个氢化金属氮化物电介质层的平均粒度小于30nm。

9.根据权利要求1至8中任一项所述的金属电介质太阳能控制结构,其中,至少一个氢化金属氮化物电介质层内的粒度分布的全宽半最大值在所述至少一个氢化金属氮化物电介质层的生长方向上小于3nm。

10.根据权利要求1至8中任一项所述的金属电介质太阳能控制结构,其中,所述金属层是银层。

11.根据权利要求1至10中任一项所述的金属电介质太阳能控制结构,其中,所述金属层的厚度在3nm与30nm之间。

12.根据权利要求1至11中任一项所述的金属电介质太阳能控制结构,其中,所述金属层足够薄,并且每个氢化金属氮化物电介质层包括有效氢浓度,使得所述金属电介质太阳

能控制结构在至少一部分可见光谱中表现至少70％的透明度,并且在至少一部分红外光谱中表现至少85％的反射率。

13.根据权利要求1至12中任一项所述的金属电介质太阳能控制结构,其中,所述多层金属电介质涂层还包括与所述金属层和电源电连通的汇流条。

14.根据权利要求1所述的金属电介质太阳能控制结构,其中,所述第一透明电介质层是第一氢化金属氮化物电介质层,并且所述第二透明电介质层是第二氢化金属氮化物电介质层。

15.根据权利要求14所述的金属电介质太阳能控制结构,其中,所述金属层和所述第二氢化金属氮化物电介质层形成金属电介质双层,并且其中,所述多层金属电介质涂层还包括一个或多个额外的金属电介质双层。

16.根据权利要求15所述的金属电介质太阳能控制结构,其中,所述多层金属电介质涂层的至少一个氢化金属氮化物电介质层内的氢浓度在平行于与所述透明衬底相关联的表面法线的方向上随空间变化。

17.根据权利要求1至16中任一项所述的金属电介质太阳能控制结构,其中,所述金属层与所述第一透明电介质层和所述第二透明电介质层中的一者或多者之间的金属-电介质界面由纳米级粗糙度表征。

18.一种车辆挡风玻璃,其包括根据权利要求1至17中任一项所述的太阳能控制结构。

19.根据权利要求18所述的车辆挡风玻璃,其中,所述多层金属电介质涂层还包括与所述金属层和电源电连通的汇流条。

20.一种车辆,包括:

根据权利要求19所述的车辆挡风玻璃;

电源;以及

控制电路,其被配置为在适于对所述车辆挡风玻璃除冰的持续时间内向所述金属层传递电流。

21.一种车辆,包括:

根据权利要求19所述的车辆挡风玻璃;

电源;以及

控制电路,其被配置为在适于对所述车辆挡风玻璃除雾的持续时间内向所述金属层传递电流。

22.一种在透明衬底上制造金属电介质涂层的方法,所述方法包括:

向所述透明衬底上沉积第一透明电介质层;

向所述第一透明电介质层上沉积金属层,使得所述金属层形成没有隔离岛的连续膜;以及

向所述金属层上沉积第二透明电介质层;

其中,所述第一透明电介质层和所述第二透明电介质层中的至少一者是氢化金属氮化物电介质层,所述氢化金属氮化物电介质层通过在存在氢的情况下沉积金属氮化物层来形成;

其中,选择所述金属层的厚度和每个氢化金属氮化物电介质层的氢浓度,使得所述金属电介质涂层在至少一部分可见光谱中表现至少70％的透明度;

其中,至少一个氢化金属氮化物电介质层包括等离子体金属纳米结构,所述等离子体金属纳米结构配置为使得所制造的金属电介质涂层的吸收光谱包括等离子体共振;以及

其中,所述等离子体金属纳米结构包括多个金属纳米粒子。

23.根据权利要求22所述的方法,其中,每个氢化金属氮化物电介质层在存在氢气的情况下经由溅射工艺来形成。

24.根据权利要求22或23所述的方法,其中,在形成至少一个氢化金属氮化物电介质层期间,所述氢浓度在按体积计1%与10%之间。

25.根据权利要求23所述的方法,其中,在形成至少一个氢化金属氮化物电介质层期间,所述氢浓度在按体积计0.25%与20%之间。

26.根据权利要求23所述的方法,其中,在形成至少一个氢化金属氮化物电介质层期间,所述氢浓度在按体积计0.25%与2.5%之间。

27.根据权利要求23所述的方法,其中,在形成至少一个氢化金属氮化物电介质层期间,所述氢浓度在按体积计0.25%与5%之间。

28.根据权利要求22至27中任一项所述的方法,其中,至少一个氢化金属氮化物电介质层被形成为具有在按重量计1ppm与1000ppm之间的氢浓度。

29.根据权利要求22至28中任一项所述的方法,其中,至少一个氢化金属氮化物电介质层内的氢浓度在平行于与所述透明衬底相关联的表面法线的方向上随空间变化。

30.根据权利要求22至29中任一项所述的方法,其中,所述第一透明电介质层形成第一氢化金属氮化物电介质层,并且所述第二透明电介质层形成第二氢化金属氮化物电介质层。

31.根据权利要求30所述的方法,其中,所述金属层和所述第二氢化金属氮化物电介质层形成金属电介质双层,所述方法还包括沉积一个或多个额外的金属电介质双层。

32.根据权利要求31所述的方法,其中,至少一个氢化金属氮化物电介质层内的氢浓度在平行于与所述透明衬底相关联的表面法线的方向上随空间变化。

33.根据权利要求22所述的方法,其中,所述金属层在存在氢的情况下沉积。

34.根据权利要求33所述的方法,其中,所述金属层是银层。

35.根据权利要求33所述的方法,其中,控制在所述金属层的沉积期间使用的氢浓度,使得透明电介质层的活跃的电子位点被钝化。

36.根据权利要求33所述的方法,其中,控制在所述金属层的沉积期间使用的氢浓度,使得所述金属层的一种或多种光学性质或电学性质满足预选标准。

37.根据权利要求36所述的方法,其中,所述光学性质或电学性质选自光学透射率和导电率。

38.根据权利要求22所述的方法,其中,所述金属层在存在氢的情况下沉积。

39.根据权利要求38所述的方法,其中,所述金属层是银层。

40.根据权利要求38所述的方法,其中,控制在所述金属层的沉积期间使用的氢浓度,使得所述金属层的活跃的电子位点被钝化。

41.根据权利要求38所述的方法,其中,控制在所述金属层的沉积期间使用的氢浓度,使得所述金属层的一种或多种光学性质或电学性质满足预选标准。

42.根据权利要求41所述的方法,其中,所述光学性质或电学性质选择为用于优化的光

学透射率和导电率。

43.一种在透明衬底上制造金属电介质涂层的方法,所述方法包括:

向所述透明衬底上沉积第一透明电介质层;

向所述第一透明电介质层上沉积金属层,使得所述金属层形成没有隔离岛的连续膜;以及

向所述金属层上沉积第二透明电介质层;

其中,所述第一透明电介质层和所述第二透明电介质层中的至少一者是金属氮化物电介质层;

执行沉积后氢化,使得至少一个金属氮化物电介质层变成氢化金属氮化物电介质层;

其中,选择所述金属层的厚度和每个氢化金属氮化物电介质层的氢浓度,使得所述金属电介质涂层在至少一部分可见光谱中表现至少70%的透明度;

其中,至少一个氢化金属氮化物电介质层包括等离子体金属纳米结构,所述等离子体金属纳米结构配置为使得所制造的金属电介质涂层的吸收光谱包括等离子体共振;以及

其中,所述等离子体金属纳米结构包括多个金属纳米粒子。

44.根据权利要求43所述的方法,其中,每个金属氮化物电介质层是经由溅射工艺来形成的。

45.根据权利要求43或44所述的方法,其中,执行沉积后氢化,使得至少一个氢化金属氮化物电介质层具有在按重量计1ppm与1000ppm之间的氢浓度。

46.根据权利要求43至45中任一项所述的方法,其中,至少一个氢化金属氮化物电介质层内的氢浓度在平行于与所述透明衬底相关联的表面法线的方向上随空间变化。

47.根据权利要求43至46中任一项所述的方法,其中,所述第一透明电介质层形成第一氢化金属氮化物电介质层,并且所述第二透明电介质层形成第二氢化金属氮化物电介质层。

48.根据权利要求47所述的方法,其中,所述金属层和所述第二氢化金属氮化物电介质层形成金属电介质双层,所述方法还包括沉积一个或多个额外的金属电介质双层。

49.根据权利要求47所述的方法,其中,至少一个氢化金属氮化物电介质层内的氢浓度在平行于与所述透明衬底相关联的表面法线的方向上随空间变化。

50.根据权利要求43至49中任一项所述的方法,其中,在足够高以准许所述透明衬底弯曲的温度下执行沉积后氢化。

51.根据权利要求43所述的方法,其中,所述金属层在存在氢的情况下沉积。

52.一种金属电介质太阳能控制结构,包括:

透明衬底;

多层金属电介质涂层,形成在所述透明衬底上,所述多层金属电介质涂层包括以下层的序列:

第一透明电介质层,形成在所述透明衬底上;

金属层,形成在所述第一透明电介质层上;以及

第二透明电介质层,形成在所述金属层上;

其中所述第一透明电介质层和所述第二透明电介质层中的至少一者是氢化金属氮化物电介质层;

其中,至少一个氢化金属氮化物电介质层包括等离子体金属纳米结构,所述等离子体金属纳米结构配置为使得所述金属电介质太阳能控制结构的吸收光谱包括等离子体共振;以及

其中,所述等离子体金属纳米结构包括多个金属纳米粒子。

53.根据权利要求52所述的金属电介质太阳能控制结构,其中,所述金属层与所述第一透明电介质层和所述第二透明电介质层中的一者或多者之间的金属-电介质界面由纳米级粗糙度表征。

能量控制涂层、结构、装置及其制造方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2017年4月17日提交的题为“能量控制涂层、结构、装置及其制造方法”的第62/486,351号美国临时申请的优先权,所述美国临时申请的全部内容以引用的方式并入本文中。

背景技术

[0003] 本公开涉及光学涂层。更具体地,本公开涉及用于低发射率或太阳能控制窗户的光学涂层。

[0004] 使得能够有效控制光能、热能和电能流动的高效、可靠且经济的装置对于在多种应用中实现能效以及所需被动和主动功能性至关重要。

[0005] 也许最早的能量控制装置之一是James Dewar所构想的杜瓦瓶(Dewar flask),其中两个烧瓶(一个金属烧瓶包封另一个烧瓶,使得两个烧瓶仅在颈部处连接)之间的部分抽空空隙用于显著减少通过传导和对流的热传递[1]。所述设计随后演变成Thermos的双层玻璃壁,其中空隙被部分抽空并且玻璃壁涂有低发射金属膜[2]。此后,Osram在钠玻璃灯上施加近似50nm的带有抗反射面层的金薄膜,从而获得显著的可见透明度,将热辐射反射回灯中,并且因此提高灯的能效[3]。不久之后,这个涂层被Philips实施的厚度为近似320nm的更透明的半导体氧化锡涂层所取代[4、5]。接下来,Köstlin 报告了在双层玻璃窗的内表面上施加氧化锡涂层并且因此显著降低了通过窗户的辐射热损耗[6]。随后,Fan和Bachner报告了合成锡掺杂氧化铟和氧化钛/银/氧化钛多层金属电介质涂层作为有效的热镜,并且提出了将这些涂层和类似涂层应用于多种应用,包括“太阳能/热/电转换、太阳能加热、太阳能光伏转换和窗户绝缘”[7]。

[0006] 自从Fan和Bachner的产品以来,基于金属电介质的光谱选择性涂层领域已经得到了广泛发展,从而导致包含一系列电介质和金属的多种多层涂层的设计,目的是实现对光学电磁光谱的可见光、近红外和中红外部分的调制[8至24]。电介质层包含了一系列金属氧化物、金属氮化物、金属氮氧化物、氧化硅、氮氧化硅、氮化硅、碳化硅、非晶硅和非晶碳。就金属而言,在考虑光学性质时,银是主要的选择。其他金属以功能性方式使用,诸如种子层,以促进银或缓冲/阻挡层的粘附以便保护银层免受杂质扩散和氧化。此外,金属和金属合金层还用作调谐层;例如,以满足透射和/或反射颜色要求以及相对于回火(热处理)需要的光学性能稳定性要求。

[0007] 电介质已经用于除光学调制之外的目的,诸如氧气和湿气防护以及金属与下层衬底的改善粘附。这些结构已经演变成许多多层涂层,不可避免地使用了许多不同材料和不同沉积工艺。设计和制造复杂性的增加对有效且同时解决众多功能要求提出了挑战,同时还面临着涂层经济性的需求。

发明内容

[0008] 在本公开的各种示例实施例中,公开了多层金属电介质能量控制涂层,其中一个

或多个层由透明氢化金属氮化物电介质形成。氢化金属氮化物电介质可以在电介质沉积期间或之后氢化。多层涂层的一个或多个性质可以通过适当调谐一个或多个氢化金属氮化物电介质层中的氢浓度(和/或其空间分布)来改善或配置。多层涂层的一个或多个金属层可以形成在氢化氮化物电介质层上以有助于金属的粘附并且使得能够形成在可见光谱中表现实质性透明度的薄金属层。在一些示例实施例中,电介质层或多层涂层沉积后氢化可以使用纯氢气或含有分子氢的气体(诸如惰性气体(例如,Ar)、氮气或其他气体)在各种温度和持续时间下进行。沉积后氢化还可以使用原子氢进行。这些在高温下的沉积后处理还可以用于改善或维持多层涂层性质,同时使衬底成形(例如,玻璃弯曲)。此外,其他透明电介质层还可以作为包封层并入且/或改善多层涂层性质。此外,可以通过在金属膜中设计纳米结构或者通过在透明电介质膜中并入金属纳米结构经由等离子体共振来定制光学性质。电汇流条可以与一个或多个金属层集成以提供诸如除冰和除雾等功能性。人眼不可见的微米/纳米厚的金属网格线可以连接到汇流条而不会造成光学性能的显著变化,并且当在可用电源的额定电压范围内工作时提高功率密度水平。

[0009] 因此,在第一方面,提供一种金属电介质太阳能控制结构,其包括:

[0010] 透明衬底;

[0011] 形成在所述透明衬底上的多层金属电介质涂层,所述多层金属电介质涂层包括以下层序列:

[0012] 第一透明电介质层,形成在所述透明衬底上;

[0013] 金属层,形成在所述第一透明电介质层上;以及

[0014] 第二透明电介质层,形成在所述金属层上;

[0015] 其中,所述第一透明电介质层和所述第二透明电介质层中的至少一者是氢化金属氮化物电介质层;以及

[0016] 其中,所述金属层足够薄,以及其中每个氢化金属氮化物电介质层包括有效氢浓度,使得所述结构在至少一部分可见光谱中表现至少70%的透明度。

[0017] 在另一方面,提供一种在透明衬底上制造金属电介质涂层的方法,所述方法包括:

[0018] 向透明衬底上沉积第一透明电介质层;

[0019] 向第一透明电介质层上沉积金属层,使得金属层形成没有隔离岛的连续膜;以及

[0020] 向金属层上沉积第二透明电介质层;

[0021] 其中,所述第一透明电介质层和所述第二透明电介质层中的至少一者是氢化金属氮化物电介质层,氢化金属氮化物电介质层通过在存在氢的情况下沉积金属氮化物层来形成;

[0022] 其中,选择金属层的厚度和每个氢化金属氮化物电介质层的氢浓度,使得金属电介质涂层在至少一部分可见光谱中表现至少70%的透明度。

[0023] 在另一方面,提供一种在透明衬底上制造金属电介质涂层的方法,所述方法包括:

[0024] 向透明衬底上沉积第一透明电介质层;

[0025] 向第一透明电介质层上沉积金属层,使得金属层形成没有隔离岛的连续膜;以及

[0026] 向金属层上沉积第二透明电介质层;

[0027] 其中,所述第一透明电介质层和所述第二透明电介质层中的至少一者是金属氮化物电介质层;

[0028] 执行沉积后氢化,使得至少一个金属氮化物电介质层变成氢化金属氮化物电介质层;

[0029] 其中,选择金属层的厚度和每个氢化金属氮化物电介质层的氢浓度,使得金属电介质涂层在至少一部分可见光谱中表现至少70%的透明度。

[0030] 在另一方面,提供一种金属电介质太阳能控制结构,其包括:

[0031] 透明衬底;

[0032] 形成在所述透明衬底上的多层金属电介质涂层,所述多层金属电介质涂层包括以下层序列:

[0033] 第一透明电介质层,形成在所述透明衬底上;

[0034] 金属层,形成在所述第一透明电介质层上;以及

[0035] 第二透明电介质层,形成在所述金属层上;

[0036] 其中,所述第一透明电介质层和所述第二透明电介质层中的至少一者是氢化金属氮化物电介质层。

附图说明

[0037] 现在将参考附图仅以示例的方式描述实施例,其中:

[0038] 图1示出了衬底上的金属电介质多层涂层的示例实施例,其中金属层设置在均匀电介质层之间。

[0039] 图2示出了衬底上的金属电介质多层涂层的示例实施例,其具有下伏氢化金属氮化物电介质层。

[0040] 图3示出了衬底上的金属电介质多层涂层的示例实施例,其具有下伏氢化金属氮化物电介质层,所述氢化金属氮化物电介质层具有连续或准连续分级的氢浓度。

[0041] 图4示出了衬底上的金属电介质多层涂层的示例实施例,其具有上覆氢化金属氮化物电介质层。

[0042] 图5示出了衬底上的金属电介质多层涂层的示例实施例,其具有上覆氢化金属氮化物电介质层,所述上覆氢化金属氮化物电介质层具有连续或准连续变化的氢浓度。

[0043] 图6示出了衬底上的金属电介质多层涂层的示例实施例,其中氢化金属氮化物电介质层设置在金属层之上和之下。

[0044] 图7示出了衬底上的金属电介质多层涂层的示例实施例,其中氢化金属氮化物电介质层设置在金属层之上和之下,并且设置在金属层之上和之下的每个氢化金属氮化物电介质层具有连续或准连续变化的氢浓度。

[0045] 图8示出了衬底上的金属电介质多层涂层的示例实施例,其包括两个金属层和第一下伏氢化金属氮化物电介质层。

[0046] 图9示出了衬底上的金属电介质多层涂层的示例实施例,其包括两个金属层、第一下伏氢化金属氮化物电介质层和第二上覆氢化金属氮化物电介质层。

[0047] 图10示出了衬底上的金属电介质多层涂层的示例实施例,其包括两个薄金属层和三个氢化金属氮化物电介质层。

[0048] 图11示出了衬底上的金属电介质多层涂层的示例实施例,其包括两个金属层和三个氢化金属氮化物电介质层,其中中间氢化金属氮化物电介质层具有连续或准连续变化的

氢浓度。

[0049] 图12示出了衬底上的金属电介质多层涂层的示例实施例,其包括两个金属层和三个氢化金属氮化物电介质层,并且其中顶部氢化金属氮化物电介质层和中间氢化金属氮化物电介质层具有连续或准连续变化的氢浓度。

[0050] 图13示出了衬底上的金属电介质多层涂层的示例实施例,其包括两个金属层和三个氢化金属氮化物电介质层,其中每个氢化金属氮化物电介质层具有连续或准连续变化的氢浓度。

[0051] 图14示出了衬底上的金属电介质多层涂层的示例实施例,其包括三个金属层、第一下伏氢化金属氮化物电介质层和第二上覆氢化金属氮化物电介质层。

[0052] 图15示出了衬底上的金属电介质多层涂层的示例实施例,其包括三个金属层和四个氢化金属氮化物电介质层。

[0053] 图16示出了衬底上的金属电介质多层涂层的示例实施例,其包括三个金属层和四个氢化金属氮化物电介质层,其中每个氢化金属氮化物电介质层具有连续或准连续变化的氢浓度。

[0054] 图17A和图17B示出了衬底上的金属电介质多层涂层的示例实施例,其中电汇流条触点集成在金属层上。

[0055] 图17C示出了示例除雾或除冰系统。

[0056] 图18A和图18B示出了衬底上的金属电介质多层涂层的示例实施例,其包括两个金属层,并且其中电汇流条触点集成在每个金属层上。

[0057] 图19绘出了使用从近似0%至10%体积分数的氢浓度范围制备的一组AlN:H膜的折射率对波长的测量相依性。

[0058] 图20绘出了使用从近似0%至10%体积分数的氢浓度范围制备的一组AlN:H膜的消光系数对波长的测量相依性。

[0059] 图21A至图21F呈现了(A)不氢化和(B)氢化制备的AlN膜的扫描电子显微镜(SEM)图像;(C)不氢化和(D)氢化制备的AlN膜的原子力显微镜(AFM)视图,以及示例膜在z方向(即,竖直方向)上的表面突起的AFM分布图(E和F)。

[0060] 图22示出了示例AlN和AlN:H膜的掠射角x射线衍射分布。

[0061] 图23绘出了示例AlN膜在氢化前后的透射率。

[0062] 图24绘出了50μm厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜上的示例金属电介质涂层的光学透射率和反射率分布,以及未经涂覆的PET膜的光学透射率和反射率分布。

[0063] 图25绘出了1.1mm厚的玻璃上的示例金属电介质涂层的光学透射率和反射率分布。

[0064] 图26绘出了3mm厚的聚碳酸酯片上的示例金属电介质涂层的光学透射率和反射率分布,以及未经涂覆的聚碳酸酯片的光学透射率和反射率分布。

[0065] 图27绘出了经受不同电压(以及因此功率)水平的玻璃上的示例金属电介质涂层的温度-时间分布。

[0066] 图28A和图28B示出了玻璃上的示例金属电介质涂层的除霜性能,其中图28A绘出了轻微倾斜玻璃上的冰滑动时间对功率密度的相依性,并且图28B绘出了消耗能量对功率密度的相依性。

[0067] 图29A至图29D示出了玻璃上的示例金属电介质涂层的模拟除雾性能,其中图29A绘出了当电流施加到堆叠时的有雾区域的时间相依性,以及图29B至图29D示出了有雾区域在三个不同时间点处的模拟空间相依性。

[0068] 图30A至图30D示出了在一系列加热和冷却循环之后的不同时间处测得的、在几个点(D)处测得的示例金属电介质的光学透射率曲线(A至C)。

[0069] 图31示出了示例金属电介质涂层的横截面SEM图像。

[0070] 图32示出了示例金属电介质涂层的来自ToF-SIMS的深度分布。

[0071] 图33示出了具有不同银层厚度的3个示例金属电介质涂层的光学吸收曲线。

具体实施方式

[0072] 将参考下面论述的细节描述本公开的各种实施例和方面。以下描述和附图是对本公开的说明,并且不应解释为对本公开的限制。描述了许多具体细节以提供对本公开的各种实施例的透彻理解。然而,在某些情况下,为了提供对本公开的实施例的简明论述,没有描述众所周知的或常规的细节。

[0073] 如本文所用,术语“包括”和“包含”应被解释为包含性和开放性的,而不是排他性的。具体地,当在说明书和权利要求书中使用时,术语“包括”和“包含”及其变型意味着包括指定的特征、步骤或部件。这些术语不应被解释为排除其他特征、步骤或部件的存在。

[0074] 如本文所用,术语“示例性”意指“用作示例、实例或说明”,并且不应被解释为比本文所公开的其他配置优选或有利。

[0075] 如本文所用,术语“约”和“近似”意在涵盖可能存在于值范围的上限和下限中的变化,诸如性质、参数和尺寸的变化。除非另有指定,否则术语“约”和“近似”意指正负25%或更少。

[0076] 应当理解,除非另有指定,否则任何指定范围或群组都是单独指代范围或群组的每一个成员以及其中所包含的每一个可能子范围或子群组的速记方式,并且对于其中的任何子范围或子群组来说也是类似情况。除非另有指定,否则本公开涉及并明确并入子范围或子群组的每一个特定成员和组合。

[0077] 如本文所用,当与数量或参数结合使用时,术语“与……相似的”是指跨越所陈述数量或参数的近似十分之一至十倍的范围。

[0078] 现在参考图1,示出了常规金属电介质多层太阳能控制结构的示例。多层结构包括透明衬底10和形成在其上的多层金属电介质涂层。多层金属电介质包括第一(下伏)电介质层20、金属层30和第二(上覆)电介质层40。金属层30足够薄以准许在可见光谱(400至700nm)内发生透射,同时在红外中还表现出显著的反射率。

[0079] 本发明的发明人已经发现,当提供一个或多个电介质层作为氢化金属氮化物电介质层时,这种金属电介质结构的性质和性能可以得到改善。在本公开的各种示例实施例中,公开了多层金属电介质能量控制涂层,其中一个或多个层由氢化金属氮化物电介质形成。如下文详细描述,这种多层涂层的性质可以通过适当调谐一个或多个氢化金属氮化物电介质层中的氢浓度(和/或其空间分布)来改善或选择。在一些示例实施例中,多层涂层的至少一个金属层可以形成在相应的氢化金属氮化物电介质层上。如下文将描述,氢化金属氮化物电介质层提供了有助于金属粘附和低渗滤阈值的衬底以使得能够形成在可见光谱中表

现显著透明性的薄金属层。

[0080] 现在参考图2,示出了多层金属电介质堆叠的示例实施例,其中电介质层之一是氢化金属氮化物电介质层。在所示的示例实施例中,形成在透明衬底10上的下伏电介质层(在金属层30下面)被提供作为氢化金属氮化物电介质层21。中间金属层30形成在氢化金属氮化物电介质层21上。在金属层30上方提供上覆电介质层40,其也可以是氢化金属氮化物电介质层。

[0081] 氢化金属氮化物电介质层可以是非晶的、结晶的,或者既非晶又结晶的。氢化金属氮化物电介质的非限制性示例包括氢化氮化铝、氢化氮化钛和氢化氮化钛铝。上覆电介质层40可以是例如金属氮化物,诸如氮化铝或氮化钛或氮化钛铝。氢化金属氮化物电介质层可以被均匀氢化,如图2所示,或者以导致随空间变化的氢浓度的方式氢化,如下文进一步详细描述。如下文详细描述,已经发现,通过控制金属氮化物电介质层中的含氢量,有可能控制、选择且/或优化所述层和整个金属电介质结构的光学、物理和化学性质。

[0082] 中间金属层30是诸如银等金属。其他合适的金属包括但不限于铜、铝、金和金属合金(如本文所用,“金属”是指元素金属和金属合金)。

[0083] 衬底10可以是任何合适的透明电介质,诸如但不限于柔性膜/箔/片,诸如由包括聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、聚酰亚胺和聚乙烯醇缩丁醛在内的材料形成的聚合物膜/箔/片(例如,在卷对卷溅射沉积系统中处理);以及刚性衬底,诸如聚碳酸酯和玻璃片(玻璃窗)(例如,在直列或穿梭溅射沉积系统中处理)。

[0084] 电介质层21和40以及金属层30的厚度可以被选择为表现合适的光学和电学性质,包括例如光学性质,诸如但不限于可见光的透射率、近红外线的反射率和中红外线的发射率,以及电学性质,诸如但不限于导电率和薄层电阻。氢化金属氮化物电介质层的示例厚度范围包括但不限于10nm至100nm。金属层的示例厚度范围包括但不限于3nm至30nm。

[0085] 在一些示例实施方式中,这些层可以经由溅射沉积来形成。这种工艺可以在环境温度、近环境温度或低温度(例如,50℃至200℃)下执行。电介质层,包括氢化金属氮化物层,可以通过反应溅射来沉积。例如,氮化铝薄膜可以使用铝与氩和氮溅射气体的反应溅射来沉积。通常通过改变衬底温度来获得不同粒度的氮化铝薄膜。

[0086] 如下文详细描述,氢化金属氮化物电介质的各种性质(例如,物理、化学和光学性质,诸如但不限于折射率和消光系数)以及氢化金属硝酸盐电介质与其他层(诸如金属层和/或透明衬底)的相互作用的各种方面(例如,粘附、钝化、防潮和/或防氧的屏障保护)可以通过控制氢的添加(诸如经由控制在反应溅射沉积期间氢气的添加)以及功率、前体气体流速(通常是氩气和氮气)、腔室压力和衬底温度等常见沉积参数来控制、调谐、调节、选择或以其他方式改变。另外或替代地,氢化金属氮化物电介质的性质可以通过在溅射沉积工艺期间在生长表面处添加原子或/和离子氢源来调谐。在又一个示例实施方式中,氢化金属氮化物电介质的性质可以在溅射沉积之后通过将所述层暴露于原子或/和离子氢源来调谐。在涉及多个氢化金属氮化物电介质层的示例实施例中,任何一个或多个层可以被调谐以提供一个或多个功能,并且共同呈现有目的的多层涂层。

[0087] 在一个示例实施方式中,在溅射生长期间,通过提供浓度范围在按体积计0.25%至2.5%或按体积计0.5%至5%或按体积计0.5%至10%或按体积计1%至10%或按体积计0.5%至20%之间的氢气,将氢并入到金属氮化物电介质层中。

[0088] 在一个示例实施方式中,在生长期间或在生长后,以范围在按重量计1ppm至1000ppm或1ppm至10,000ppm或10ppm至10,000ppm或100ppm至100,000ppm之间的浓度将氢并入到金属氮化物电介质层中。

[0089] 如下面提供的示例中所述,在低温溅射沉积工艺中添加具有一系列浓度的元素氢气已经被发现产生一系列氢化氮化铝(AlN:H)膜,其展现出对应的一系列物理、化学和光学性质。在替代性方法中,在膜生长表面处以各种水平添加原子和/或离子氢通量同样导致一系列氢化氮化铝膜,其展现出对应的一系列物理、化学和光学性质。

[0090] 在又一种方法中,在沉积后将氮化铝膜以各种水平和不同暴露持续时间暴露于一系列原子或/和离子氢通量同样导致一系列氢化氮化铝膜,其展现出对应的一系列物理、化学和光学性质。

[0091] 在一些示例实施例中,电介质层或多层涂层沉积后的氢化可以使用纯氢气或含有分子氢的气体(诸如惰性气体(例如,Ar)或氮气或其他气体)以各种温度和持续时间进行。沉积后氢化还可以使用原子氢进行。这些在高温下的沉积后处理还可用于改善或维持多层涂层性质,同时使衬底成形(例如,玻璃弯曲)。此外,其他透明电介质层也可以被并入作为包封层和/或改善多层涂层性质。

[0092] 在一些示例实施例中,选择或控制氢浓度(过程中浓度,诸如氢气浓度,或氢化金属氮化物电介质层中的氢的沉积后浓度),使得氢化金属氮化物电介质层的折射率在可见光谱中介于近似1.5与1.7之间,或介于近似1.6与1.8之间,或介于近似1.5与1.8之间,或介于近似1.7与2.1之间,或介于近似1.6与2.1之间,或介于近似1.5与2.1之间。

[0093] 在一些示例实施例中,选择或控制氢浓度(过程中浓度,诸如氢气浓度,或氢化金属氮化物电介质层中的氢的沉积后浓度)以及沉积在氢化金属氮化物电介质层上的金属层的厚度(以及可选地,金属电介质双层的数量),使得金属电介质结构在至少一部分可见光谱中表现出至少70%或至少75%或至少80%或至少85%的透明度。在一个示例实施方式中,选择或控制氢浓度(过程中浓度,诸如氢气浓度,或者氢化金属氮化物电介质层中的氢的沉积后浓度)以及沉积在氢化金属氮化物电介质层上的金属层的厚度(以及可选地,金属电介质双层的数量),使得金属电介质结构在至少一部分可见光谱中表现出至少70%的透明度并且在至少一部分红外光谱中表现出至少70%的反射率。

[0094] 在一些示例实施例中,选择或控制氢浓度(过程中浓度,诸如氢气浓度,或者氢化金属氮化物电介质层中的氢的沉积后浓度),使得氢化金属氮化物电介质层的消光系数为:(i)对于200nm至400nm之间的波长,介于0与0.15之间或者介于0与0.07之间;以及(ii)对于400nm与700nm之间的可见光谱中的波长,介于0与0.02之间或者介于0与0.05之间。

[0095] 在一些示例实施例中,选择或控制氢浓度(过程中浓度,诸如氢气浓度,或者氢化金属氮化物电介质层中的氢的沉积后浓度)以及沉积在氢化金属氮化物电介质层上的金属层的厚度,使得金属层的电阻率(在室温下)为介于约2μΩcm与6μΩcm之间,或介于6μΩcm与10μΩcm之间,或介于10μΩcm与20μΩcm之间,介于2μΩcm与20μΩcm之间,或介于2μΩcm与10μΩcm之间。

[0096] 在一些示例实施例中,选择或控制氢浓度(过程中浓度,诸如氢气浓度,或氢化金属氮化物电介质层中的氢的沉积后浓度),使得氢化金属氮化物电介质层的平均粒度为介于30与100nm之间,或介于5与30nm之间,或介于5与100nm之间,或小于100nm、小于30nm、或

5nm。此外,在某些实施例中,使用足够工艺浓度的氢气来产生不含纳米晶体的非晶氢化氮化铝网格。

[0097] 在一些示例实施例中,选择或控制氢浓度(过程中浓度,诸如氢气浓度,或者氢化金属氮化物电介质层中的氢的沉积后浓度),使得氢化金属氮化物电介质层的表面特征/晶粒突起的大小在生长方向(即,竖直方向/z方向)上的分布的全宽半最大值为介于3与5nm之间,或介于2与3nm之间,或介于1与2nm之间,或小于5nm、小于4nm、小于3nm、小于2.5nm、小于2nm或小于1nm。

[0098] 氢化金属氮化物电介质层21的氢浓度可以被选择为促进上面光滑(连续)金属膜的生长,使得金属层30没有隔离岛,同时足够薄以在可见光谱中表现透射(例如,在至少一部分可见光谱中至少70%或至少75%或至少80%或至少85%的透射)和增强的导电性。因此,在一个示例实施方式中,对于给定的选定金属层和给定的选定金属氮化物,可以改变氢浓度(例如,经由改变在氢化工艺期间存在的氢的量,诸如改变氢气的体积分数,来间接改变),以便识别用于生长薄但无岛的金属层的合适条件。

[0099] 不希望受理论限制,相信在氢化金属氮化物层中存在氢还可以有利于增强金属氮化物电介质层与透明衬底10的粘附。因此,在一个示例实施方式中,对于给定的选定透明衬底和给定的选定金属氮化物,可以改变氢浓度(例如,经由改变在氢化工艺期间存在的氢的量,诸如改变氢气的体积分数,来间接改变),以便识别实现氢化金属氮化物电介质层与透明衬底的满意粘附的合适条件。

[0100] 不希望受理论限制,还相信氢化金属氮化物电介质还可以提供致密且紧密的网格,其中在氢化金属氮化物电介质与透明衬底之间的下伏界面处适当形成氢氧化物和氧化物。因此,这种致密且紧密的网格可以作为有效且坚固的屏障以阻止湿气和氧气从下面的透明衬底渗透,尤其是在可渗透聚合物材料的情况下。因此,在一个示例实施方式中,对于给定的选定透明衬底和给定的选定金属氮化物,可以改变氢浓度(例如,经由改变在氢化工艺期间存在的氢的量,诸如改变氢气的体积分数,来间接改变),以便识别实现抵抗湿气和/或氧气从透明衬底渗透的满意屏障防护的合适条件。

[0101] 还应注意的是,在金属氮化物电介质层生长期间以不同浓度存在氢可以提供多种潜在有益的效果。例如,不希望受理论限制,相信在层形成期间存在氢可以提供原子尺度缺陷的钝化,从而更改粒度、改变物理结构(从结晶到非晶)、修改表面性质、调整化学环境。这些变化的一些含义包括增强的光学透射率和降低的消光系数,在给定的光学装置设计中,这可以通过改善的可见光透射率、增强的红外反射率以及更好的透明中性(clear-neutrality)和光对太阳能增益来增强性能。

[0102] 氢的引入还导致电阻更大的网格,这可能是悬空键的钝化和缺陷导致的电荷跳跃的相应减轻的结果。例如,这又可以起到减轻Ag岛形成的作用,降低渗滤阈值,并且因此促进更光滑的金属(例如,银)膜。另外,适当水平的氢化还可以导致金属(例如,银)层与电介质膜之间以及电介质膜与下伏衬底之间的粘附增强。此外,适当水平的氢还可以导致膜应力松弛。氢化还使得能够调制膜硬度。

[0103] 前述示例实施例的又一个示例使用涉及使用氢化金属氮化物,其在过程中或在沉积后氢化,以提供光谱选择性涂层,所述涂层在暴露于空气后通过氮氧化物和氢氧化物的自然形成提供固有的电阻和稳定性,以抵抗金属(例如,银)的氧化或腐蚀。

[0104] 前述示例实施例的又一个变型包括光谱选择性涂层,其中另一种透明电介质沉积在金属电介质涂层上方以提供额外/二次包封。潜在的透明电介质包括但不限于碱金属卤化物(例如,MgF_2)和其他大带隙陶瓷(例如,氮化物、金属氮氧化物或氢化金属氮氧化物)。

[0105] 前述示例实施例的又一个变型包括在金属层之上或/和之下沉积透明电介质层或薄(例如,0.05nm至3nm)金属层,以便用作包封层或/和增强多层涂层性质的层。

[0106] 在另一个示例实施例中,当作为适当氢化的金属氮化物层提供时,最顶部的电介质层在暴露于环境氧气和湿气时可以容易地导致形成氢氧化物和氧化物。氢氧化铝容易在活跃的晶界位点处形成,并且考虑到其较大的晶格常数,将倾向于填充结构中的任何空隙。铝还容易形成天然氧化物。氧化铝和氢氧化铝两者的组合因此可以对氧气和湿气渗透提供坚固的渗透屏障。

[0107] 不希望受理论限制,还相信氢化金属膜可以导致金属膜性质的调制,其中氢浓度(过程中浓度,诸如氢气浓度,或氢化金属层中的氢的沉积后浓度)。相信氢可以用于钝化活跃的电子位点,并且因此改善网格的导电性。此外,相信氢可以影响金属膜的生长,从而影响晶粒结构并且因此影响其性质。因此,在一个示例实施方式中,对于给定的选定金属层和给定的选定金属氮化物,可以改变氢浓度(例如,经由改变在氢化过程期间存在的氢的量,诸如改变氢气的体积分数,来间接改变),以便识别用于薄但无岛的金属层的增强性质(例如,光学透射率、导电率等)的合适条件。

[0108] 金属电介质多层堆叠的多种实施例(包括本文所述的那些实施例)可以例如在卷对卷或直列/穿梭制造系统中生产,其中卷对卷系统通常用于在柔性膜/箔上沉积多层涂层,而直列/穿梭系统通常用于在刚性片上沉积多层涂层。在卷对卷系统中,柔性膜/衬底通常具有一定宽度,膜宽度例如为1.6m或2.1m,并且膜位于卷筒上,其中膜具有一定长度,即幅材长度(例如,1千米或更多)。

[0109] 在示例卷对卷制造系统中,金属电介质多层堆叠(例如,氢化氮化铝-银-氢化氮化铝装置)的沉积可以包括三个顺序沉积区。在电介质膜沉积区中,氢化氮化铝的RF或DC或者脉冲RF或DC磁控反应溅射沉积可以使用氮化铝的反应溅射沉积以及在沉积区中引入/注入氢的各种标准技术来进行。替代地,可以使用DC溅射或中低频溅射。

[0110] 在一个示例配置中,分子氢气被引入/注入在膜生长表面处或附近,在该处从铝靶延伸的等离子体将最佳地与分子氢相互作用,从而使得分子氢能够分解成氢原子和氢离子,氢原子和氢离子又在氢化氮化铝电介质膜的生长中化学结合。在另一个示例配置中,氢气以适当的体积浓度添加在溅射气体(诸如氩氮混合物)内,并且因此导致氢化氮化铝膜的反应溅射沉积。在又一个示例配置中,氢被引入/注入在膜生长表面处,并且以适当的水平添加到溅射气体以产生氢化氮化铝膜。在又一个配置中,原子发生器/离子发生器用于在生长表面处或附近引入/注入原子氢和/或离子氢,并且因此导致氢化氮化铝膜的生长。在后一个配置中,原子发生器/离子发生器将包括氢辉光放电,其在膜生长表面处或附近适当地馈入/注入原子氢和/或离子氢。氢辉光放电可以使用适当的RF、DC、脉冲或微波等离子体配置来产生。对于金属膜沉积区,可以集成类似的氢引入措施。

[0111] 在一个示例实施方式中,在卷对卷制造系统中的给定沉积区内,氢注入器可以横向均匀分布,即沿着幅材宽度,从而确保气体/等离子体化学沿着宽度的均匀性并且因此有助于获得所得膜的性质沿着膜的整个宽度的均匀性。此外,在最简单的配置中,适当密度的

氢注入器可以纵向分布,即沿着幅材的运动方向,从而相对于沉积区提供氢化氮化铝膜的沉积均匀性。

[0112] 在替代性配置中,氢注入器可以纵向细分成两个组,从而使得能够纵向以两种不同浓度注入氢(分子或/和原子或/和离子)并且因此导致氢化氮化铝膜相对于氢浓度的两个准连续区域。在又一个配置中,氢注入器可以被适当地细分以相对于纵向方向获得氢浓度梯度,并且因此产生具有基本上连续梯度的氢浓度的氢化氮化铝膜。类似的技术可以用于控制在金属膜的沉积区中的氢浓度,并且相应地调制金属膜的性质。

[0113] 在直列/穿梭制造系统中,可以使用与上述方法类似的方法来引入氢并且因此实现膜性质的所需调制。

[0114] 此外,在直列/穿梭制造系统中,氢化可以在沉积后进行。例如,三层堆叠可以包括氮化铝、银和氮化铝在顺序沉积区中的沉积;并且此后,多层堆叠将用含氢的气体(诸如Ar、N_2等)处理。此外,沉积后处理可以在高温下发生以改善多层涂层的性质。此外,温度可以升高到足够高的水平以实现衬底成形(例如,玻璃弯曲),同时维持涂层性质或改善涂层性质。示例气体是合成气体,主要包括氮和低浓度氢;在这种情况下,氮的存在还可以用来“修复”或“愈合”氮化铝膜中的任何瑕疵,而氢可以起到钝化悬空键的作用,并且在整个过程期间提供还原环境以便减轻或消除金属和电介质膜的任何氧化。

[0115] 在下文描述的一些示例实施例中,沉积在氢化金属氮化物电介质层上的金属膜可以被图案化。在用于促进这种图案化的一个示例实施方式中,激光烧蚀子系统集成在例如卷对卷制造系统内跟随Ag沉积区之后但在随后的电介质膜沉积区之前,即,分隔这两个沉积区的真空幕墙。此外,激光系统可以传递超短皮秒或飞秒激光脉冲,借此激光场与金属层(例如,Ag)之间的相互作用导致原子/离子等离子体羽流的发射而不显著加热下伏层。这些过程与激光束传递控制系统(诸如计算机控制的检流计扫描仪)一起使得能够产生图案化银,诸如纳米、微米或毫米级开口,以实现特定的电磁传输/反射性质(诸如致使在特定频带的微波频率上传输),或者产生特定的射频收发器功能性。

[0116] 在下文描述的一些示例实施例中,可以调整制造工艺,使得多层金属电介质装置展现一个或多个等离子体吸收峰(例如,其光学吸收光谱中的一个或多个峰)。这种等离子体吸收特征可以用于例如更改金属电介质多层装置的光学性质,目的包括但不限于可见颜色改变和紫外线保护。等离子体特征可以通过将金属纳米结构并入到多层金属电介质装置中来引入。例如,等离子体吸收可以通过在金属膜中生成纳米级粗糙度(RMS粗糙度在0.1nm与30nm之间)来引入,所述纳米级粗糙度导致金属纳米结构的生成。这种粗糙度可以例如通过以下方式来生成:(i)更改下伏电介质层的粗糙度,其中电介质层粗糙度可以通过溅射沉积速率和溅射气体化学来改变;(ii)通过改变溅射沉积速率和溅射气体化学来更改金属膜的生长特性;(iii)电介质或/和金属层的原子/离子轰击。在另一个示例实施例中,金属纳米粒子可以例如通过以下方式来并入到透明电介质层中:(i)改变金属膜厚度;(ii)更改电介质化学,例如通过氢化,并且因此促进金属原子扩散和凝聚;(iii)同时进行纳米粒子沉积与电介质膜沉积,例如,使用基于溅射的工艺,其中金属原子可以在撞击生长表面之前凝聚成纳米粒子,或者通过喷射金属纳米粒子。在一些示例实施例中,可以控制等离子体吸收的波长范围和/或强度。例如,在经由金属膜的粗糙度提供一个或多个等离子体特征的示例实施方式中,等离子体特征的波长和/或强度可以通过控制引入的粗糙度量来改变。替代

地,在经由将金属纳米粒子并入到透明电介质层中来提供一个或多个等离子体特征的示例实施方式中,等离子体特征的波长和/或强度可以通过控制金属纳米粒子的分散来改变。

[0117] 本文公开的各种示例实施例可以用于广泛范围的应用,并且可以用作例如无源或有源装置。例如,本文公开的各种金属电介质结构及其变型可以用于多种应用,诸如但不限于光谱选择性涂层,其包括透明热镜和透明太阳能控制涂层;光谱选择性电阻加热器,其包括同时提供有源电阻加热的透明热镜和透明太阳能控制涂层;光谱选择性电阻加热器,其充当透明热镜和透明太阳能控制涂层,并且在汽车、航空航天、海洋和联合应用中用作高效除霜器和除雾器;光谱选择性辐射冷却涂层;透明导体;几乎不可见的无线电收发器和发射器;以及几乎不可见的射频能量采集器。

[0118] 以下段落公开了金属电介质结构的不同结构配置的一组示例实施例,涉及采用一个或多个氢化金属氮化物电介质层的不同层配置和组合。

[0119] 参考图3,示出了金属电介质堆叠的替代性示例实施例,其中下伏电介质层22在氢浓度上准连续分级或连续分级,从而根据界面要求以及体积要求局部增强膜性质。如图所示,浓度在平行于与透明衬底10相关联的表面法线的方向上分级。具体地说,在下伏电介质膜-衬底界面处,针对粘附和渗透屏障选择氢浓度,而在下伏电介质膜-金属膜界面处,针对金属膜粘附和光滑度以及合适的电学和光学性质选择氢浓度。

[0120] 在图4所示的金属电介质堆叠的另一个实施例中,下伏电介质20是金属氮化物电介质膜,上覆电介质层41是氢化金属氮化物膜,而中间层30是金属膜。层41被适当氢化以支持在暴露于空气时形成氢氧化物和氧化物,以便获得致密的紧密网格,所述网格用作抵抗氧气和湿气渗透的有效且坚固的屏障。此外,膜还可以适当氢化以增强或/和调制光学性质,从而提供所需的光学性能,包括透明中性和光对太阳能增益。上覆电介质膜41还在下伏金属膜上方提供致密的紧密氢化网格。

[0121] 在图5所示的金属电介质堆叠的替代性实施例中,上覆电介质42在氢浓度上准连续分级或连续分级,从而根据合适的界面要求以及体积要求局部增强膜性质。具体地,在上覆电介质膜-金属膜界面处,针对上覆电介质膜与金属膜的粘附选择氢浓度,而在上覆电介质膜-空气界面处,选择氢浓度以促进致密的紧密网格和化学组成用于形成坚固的原生氢氧化物和氧化物屏障层。膜还可以适当氢化以便增强或/和调制光学性质,从而提供所需的光学性能,包括透明中性和光对太阳能增益。

[0122] 在图6所示的金属电介质堆叠的另一个实施例中,下伏电介质21和上覆电介质层41是氢化金属氮化物电介质膜,而中间层30是金属膜。层21可以适当氢化以支持增强与下伏衬底的粘附,并且促进上面非岛状光滑Ag膜生长。下伏层还提供致密的紧密网格,其中在电介质-衬底界面处适当地形成氢氧化物和氧化物,并且因此用作抵抗湿气和氧气从下伏衬底渗透的有效且坚固的屏障,特别是在可渗透聚合物材料的情况下。层41可以适当氢化以支持在暴露于空气时形成氢氧化物和氧化物,以便获得致密的紧密网格,所述网格用作抵抗氧气和湿气渗透的有效且坚固的屏障。此外,膜还可以适当氢化以增强或/和调制光学性质,从而提供所需的光学性能,包括透明中性和光对太阳能增益。膜还提供致密的紧密氢化网格,其邻接下伏金属膜。

[0123] 在图7所示的金属电介质堆叠的替代性实施例中,下伏电介质22和上覆电介质42在氢浓度上准连续分级或连续分级,从而根据界面要求以及体积要求局部增强膜性质。具

体地,在上覆电介质膜-金属膜界面处,针对上覆电介质膜与金属膜的粘附选择氢浓度,而在上覆电介质膜-空气界面处,选择氢浓度以促进致密的紧密网格和化学组成用于形成坚固的原生氢氧化物和氧化物屏障层。在下伏电介质膜-衬底界面处,针对粘附和渗透屏障选择氢浓度,而在下伏电介质膜-金属膜界面处,针对金属膜粘附和光滑度以及合适的电学和光学性质选择氢浓度。此外,两个电介质膜还可以适当氢化以增强或/和调制光学性质,从而提供所需的光学性能,包括透明中性和光对太阳能增益。

[0124] 图8中示出金属电介质多层堆叠的另一个示例实施例,其中21是第一下伏电介质层,30是第一金属层,40是第一上覆电介质层和第二下伏层,50是第二金属层,并且60是第二上覆电介质层。多层结构设置在衬底10上。第一下伏电介质层21是氢化金属氮化物,诸如氢化氮化铝或氢化氮化钛或氢化氮化钛铝,电介质层20是金属氮化物电介质层,诸如氮化铝或氮化钛或氮化钛铝,而中间金属层30是金属膜,诸如银。选择(适当调谐)电介质层21、40和60以及银层30和50的厚度以获得所需的光学和电学性质;具体地,光学性质,诸如但不限于可见光的透射率、近红外线的反射率和中红外线的发射率,以及电学性质,诸如但不限于导电率和薄层电阻。

[0125] 在图9所示的金属电介质堆叠的替代性实施例中,21是第一下伏电介质层,30是第一金属层,40是第一上覆电介质层和第二下伏层,50是第二金属层,并且61是第二上覆电介质层。多层结构位于衬底10上。第一下伏电介质层21和第二上覆电介质层61被氢化。

[0126] 在图10所示的金属电介质堆叠的另一个替代性实施例中,21是第一下伏电介质层,30是第一金属层,41是第一上覆电介质层和第二下伏层,50是第二金属层,并且61是第二上覆电介质层。多层结构设置在衬底10上。第一下伏电介质层21、第一上覆电介质层和第二下伏电介质层41以及第二上覆电介质层61被氢化。

[0127] 在图11所示的金属电介质堆叠的另一个替代性实施例中,21是第一下伏电介质层,30是第一金属层,42是第一上覆电介质层和第二下伏层,50是第二金属层,并且61是第二上覆电介质层。多层结构设置在衬底10上。第一下伏电介质层21和第二上覆电介质层61被氢化,而第一上覆电介质层和第二下伏电介质层42在氢浓度上准连续分级或连续分级,从而根据界面要求以及体积要求局部增强膜性质。

[0128] 在图12所示的金属电介质堆叠的另一个替代性实施例中,21是第一下伏电介质层,30是第一金属层,42是第一上覆电介质层和第二下伏层,50是第二金属层,并且62是第二上覆电介质层。多层结构设置在衬底10上。第一下伏电介质层21被氢化,而第一上覆电介质层和第二下伏电介质层42以及第二上覆电介质层62在氢浓度上准连续分级或连续分级,从而根据界面要求以及体积要求局部增强膜性质。

[0129] 在图13所示的金属电介质堆叠的另一个替代性实施例中,22是第一下伏电介质层,30是第一金属层,42是第一上覆电介质层和第二下伏层,50是第二金属层,并且62是第二上覆电介质层。多层结构设置在衬底10上。第一下伏电介质层22、第一上覆电介质层和第二下伏电介质层42以及第二上覆电介质层62在氢浓度上准连续分级或连续分级,从而根据界面要求以及体积要求局部增强膜性质。

[0130] 图14中示出金属电介质多层堆叠的另一个示例实施例,其中21是第一下伏电介质层,30是第一金属层,40是第一上覆电介质层和第二下伏层,50是第二金属层,60是第二上覆电介质层和第三下伏电介质层,70是第三金属层,并且81是第三上覆电介质层。多层结构

设置在衬底10上。第一下伏电介质层21和第三上覆电介质层81是氢化金属氮化物,诸如氢化氮化铝或氢化氮化钛或氢化氮化钛铝,而电介质层40和60是金属氮化物,诸如氮化铝或氮化钛或氮化钛铝,而中间金属层30、50和70是金属膜,诸如银。可以选择(适当调谐)电介质层21、40、60和81以及金属层30、50和70的厚度以实现所需的光学和电学性质;具体地,光学性质,诸如但不限于可见光的透射率、近红外线的反射率和中红外线的发射率,以及电学性质,诸如但不限于导电率和薄层电阻。

[0131] 在图15所示的金属电介质多层堆叠的替代性实施例中,其中21是第一下伏电介质层,30是第一金属层,41是第一上覆电介质层和第二下伏层,50是第二金属层,61是第二上覆电介质层和第三下伏电介质层,70是第三金属层,并且81是第三上覆电介质层。多层结构设置在衬底10上。电介质层21、41、61和81是氢化金属氮化物,而中间金属层30、50和70是金属膜,诸如银。电介质层21、40、60和81以及金属层30、50和70的厚度被适当调谐以实现所需的光学和电学性质;具体地,光学性质,诸如但不限于可见光的透射率、近红外线的反射率和中红外线的发射率,以及电学性质,诸如但不限于导电率和薄层电阻。

[0132] 在图16所示的金属电介质多层堆叠的另一个替代性实施例中,其中22是第一下伏电介质层,30是第一金属层,42是第一上覆电介质层和第二下伏层,50是第二金属层,62是第二上覆电介质层和第三下伏电介质层,70是第三金属层,并且82是第三上覆电介质层。多层结构位于衬底10上。电介质层22、42、62和82在氢浓度上准连续分级或连续分级,从而根据界面要求以及体积要求局部增强膜性质。可以选择(适当调谐)电介质层22、42、62和82以及金属层30、50和70的厚度以实现所需的光学和电学性质;具体地,光学性质,诸如但不限于可见光的透射率、近红外线的反射率和中红外线的发射率,以及电学性质,诸如但不限于导电率和薄层电阻。

[0133] 图17A和图17B中示出金属电介质多层堆叠的另一个示例实施例,其中堆叠包括下伏电介质层21、金属层30和电介质层41。多层结构位于衬底10上。电介质层21和41是氢化金属氮化物,诸如AlN:H,并且层30是金属,诸如银。电汇流条触点100和110与金属层30成欧姆接触,汇流条在空间上分开放置以便有助于将电功率传递到金属电介质装置90(平面图AA');从右向左的箭头指示电流的方向(即,正电荷的流动)。适当厚度的电汇流条100和110可以通过使用多种方法沉积金属触点来集成在金属电介质装置中,这些方法包括但不限于金属和金属合金的电子束蒸发、金属和金属合金的溅射沉积以及用联合蚀刻和烧制工艺印刷金属油墨和浆料。

[0134] 图17C示出了示例除雾或除冰系统,其包括具有太阳能控制结构90的挡风玻璃,所述太阳能控制结构90具有至少一个氢化金属氮化物电介质层(如同前述实施例)以及与所述结构内形成的至少一个金属层电连通的电汇流条100、110。所述系统还包括电源430和控制电路400,所述控制电路用于控制传递到太阳能控制结构的电流。控制电路400可以用指令编程,所述指令存储在存储器415中并且能够由处理器410执行,以随时间变化的电流传递到太阳能控制结构(如除雾/除冰模块450示意性所示)。例如,控制电路可以在适于除雾和/或除冰的持续时间内连续地或间歇地并且可选地根据预定时间相依性提供电流。控制电路还可以连接到一个或多个传感器420用于感测冰或雾的存在。

[0135] 如图17C所示的示例实施例中所示,控制电路400可以包括处理器410、存储器415、系统总线405以及一个或多个可选的额外装置。

[0136] 应当理解,图中所示的示例系统不意图限于可以在给定实施方式中采用的部件。例如,所述系统可以包括一个或多个额外处理器。此外,控制和处理硬件400的一个或多个部件可以作为与处理装置介接的外部部件来提供。

[0137] 图18A和图18B中示出金属电介质多层堆叠的另一个示例实施例,其中堆叠包括电介质层21、金属层30、电介质层41、金属层50和电介质层61。多层结构位于衬底10上。电介质层21、41和61是氢化金属氮化物,诸如AlN:H,并且层30和50是金属,诸如银。电汇流条触点130和140与金属层30和50成欧姆接触,汇流条在空间上分开放置以便有助于将电功率传递到金属电介质装置120(平面图BB')；从右向左的箭头指示电流的方向(即,正电荷的流动)。适当厚度的电汇流条130和140可以通过使用多种方法沉积金属触点来集成在金属电介质装置中,这些方法包括但不限于金属和金属合金的电子束蒸发、金属和金属合金的溅射沉积以及用联合蚀刻和烧制工艺印刷金属油墨和浆料。

[0138] 替代性实施例将涉及直接在电介质上沉积、印刷或粘贴电汇流条;例如,在图1中的电介质层40上或者在图4中的电介质层41上。金属汇流条可以是直接沉积到电介质上的电子束或溅射;汇流条可以使用金属油墨(例如,银油墨)印刷;或者金属条带可以用适当的导电粘合剂环氧树脂粘贴。这些触点还可以被适当地热处理-烧结以获得良好的欧姆接触。替代地,在油墨印刷期间,电介质的电阻性质可以通过使用等离子体放电局部剥离电介质来减轻。此外,还可以利用激光处理;例如,激光烧蚀工艺可以用于实现电介质的选择性剥离,并且可以使用各种激光印刷金属方法,例如激光诱发正向转移。

[0139] 在又一个实施例中,银向电介质中的迁移(如图31所示,Ag纳米粒子从下伏Ag层扩散到上覆电介质中)可以与银从电介质顶部沉积/印刷的银网格的扩散结合使用,从而产生高质量的欧姆接触。可以同时使用局部热/光学处理以实现最佳银迁移并且因此实现低接触电阻。

[0140] 除了使用电汇流条之外,还可以利用适当的微纳薄电网格,其中连接到汇流条的网格有助于所需的功率密度,同时能够实现较低电压操作。网格可以以类似于前段中描述的汇流条的方式施加,但是其尺寸是人眼无法检测到的。例如,可以利用多根微纳米薄导电线。

[0141] 应当理解,提供前述示例实施例是为了说明具有一个或多个氢化金属氮化物电介质层的多层金属电介质结构的一组非限制性示例实施方式和应用,并且多种其他潜在实施例也是可行的。例如,在一些实施方式中,光谱选择性金属电介质多层堆叠可以被适当地图案化,从而集成其他功能性。例如,这些可以包括通过在RF频率范围内呈现选择性反射率和透射率性质来在那里对金属层进行适当孔径图案化(在纳米、微米和毫米长度尺度上),其中这些图案可以在单个或多个金属层上。又一个示例实施方式涉及通过适当天线的图案化和随后的整流来集成RF电磁辐射采集,这又可以为适当的传感器供电,因此得到自供电式传感器。除了提到的功能性之外,各种示例实施例可以导致针对给定外壳/系统形成超智能窗口。

[0142] 前述示例实施例的另一个示例使用涉及在光谱选择性辐射冷却涂覆装置的设计中使用可调氢化金属氮化物,诸如AlN:H,其中电磁频谱的可见和近红外部分几乎完全被反射,同时提供中红外线的透明窗口,例如在约8至13μm的范围内,因此准许辐射热能从给定体积朝向冷的外部空间发射并且因而实现辐射冷却。例如,光子晶体冷却装置可以由各种

光子晶体层构成,其中在银衬底上包括低和高折射率大带隙材料的双层的宽带太阳能反射器将利用氢化氮化物。

[0143] 示例

[0144] 呈现以下示例是为了使得本领域的技术人员能够理解和实践本公开的实施例。它们不应被认为是对本公开的范围的限制,而仅仅是说明性和代表性的。

[0145] 示例1:氢化AlN膜的折射率和消光系数对氢浓度的相依性

[0146] 图19示出了在溅射期间使用RF反应溅射沉积在玻璃衬底上的AlN:H膜的、作为波长的函数的光学指数的示例数据集,其中氢浓度在近似0%至10%体积分数的范围内。主要溅射气体由氩和氮组成。

[0147] 使用反应RF溅射沉积的这些膜是在标称总气体流速为20sccm的低温泵送多靶溅射室中制备的,其中氩流速为15sccm,氮流速为5sccm,并且氢流速为0至10sccm。氩被引入铝靶附近,而氮和氢被引入生长表面附近。室压在沉积期间为标称5mTorr。RF功率在150至350W的范围内。衬底最初处于环境温度,并且没有被有源加热或冷却。

[0148] 图20示出了AlN:H膜的消光系数的对应数据集。前体氢含量的变化显然用于调制光学指数。此外,观察到氢的引入导致电介质膜的消光系数在一定光学波长范围内降低。消光系数的降低归因于原子级缺陷部位处的氢键合。光学指数的变化是氢键合以及膜的物理结构(粒度)的调制的函数。

[0149] 示例2:氢化AlN膜的形态和粒度

[0150] 图21A至图21F示出了沉积在玻璃上的示例AlN和AlN:H膜的扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)视图,以及它们在Z(竖直)方向上的表面特征/晶粒突起/高度的分布。氮化铝的氢化明显减小了粒度(见图21A和图21B,分别示出了AlN和AlN:H膜的SEM视图),并且产生较光滑的膜。AlN膜的平均粒度和标准偏差为48.6±9nm,并且AlN:H膜的平均粒度和标准偏差为25.4±9nm。在AFM扫描中观察膜的表面粗糙度(见图21C和图21D,分别示出AlN和AlN:H膜表面的AFM扫描)。此外,在图21E和图21F中示出了表面特征/颗粒突起/高度在Z方向上的分布;在图21E中,AlN:H膜具有较窄的分布,其半峰全宽(FWHM)为近似2.2nm,而AlN膜具有近似3.6nm的FWHM;在图21F中,AlN和一组AlN:H膜的另一个示例的分布分别显示近似2.5nm和近似1.4nm的FWHM。

[0151] 示例3:氢化AlN膜的小角度X射线衍射(XRD)研究

[0152] 图22示出了使用RF反应溅射在Si(100)上沉积的三个小角度x射线衍射(XRD)图案,一个用于AlN并且两个用于AlN:H膜,其中后者用前体气体流中的1.25%和2.5%体积分数的氢来生长。最上面的XRD扫描显示AlN的衍射图案,而第二XRD扫描和第三XRD扫描显示分别使用1.25%和2.5%氢来生长的AlN:H的衍射图案。观察到特征结晶峰/线强度随着氢的增加而降低,并且膜逐渐呈现增加的非晶特征。

[0153] 示例4:膜沉积期间和沉积后的氢化

[0154] 图23示出了AlN的光学透射可以通过沉积后氢化来等效地增强。具体地,将沉积在玻璃上的示例AlN膜暴露于RF氢等离子体。AlN膜在氢化之前和氢化之后(表示为HAlN)的光学透射展示出膜的光学透射率在一定光学波长范围内得到改善。

[0155] 示例5:具有和没有氢化的金属电介质堆叠的测得光学性质

[0156] 图24中示出了示例金属电介质多层堆叠的光学性质,所述堆叠包括下伏电介质

层、中间金属层和上覆电介质层。使用溅射沉积来沉积所述金属电介质堆叠。电介质层是氢化氮化铝,并且金属层是银。衬底是聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜。裸PET膜和涂覆PET膜的透射和反射曲线如图所示。可见光的峰值透射率为86%,明视(photopic)加权可见光透射率为85%,并且总太阳能能量抑制率为35%。透射率曲线在约900nm附近的不连续性是检测器移位。

[0157] 图25中示出了另一个示例金属电介质多层堆叠的光学性质,所述堆叠包括第一下伏电介质层、第一金属层、第一上覆和第二下伏电介质层、第二金属层以及第二上覆电介质层。使用溅射沉积来沉积所述金属电介质堆叠。电介质层是氢化氮化铝,并且金属层是银。衬底是玻璃。涂覆玻璃的透射和反射曲线如图所示。可见光的峰值透射率为77%,明视加权可见光透射率为76%,并且总太阳能能量抑制率为47%。经涂覆的玻璃的颜色参数为L*=90.10、a*=-0.55和b*=0.63。透射率曲线在约900nm附近的不连续性是检测器移位。

[0158] 图26示出了另一个示例金属电介质多层堆叠的光学性质,所述堆叠包括第一下伏电介质层、第一金属层、第一上覆和第二下伏电介质层、第二金属层和第二上覆电介质层。使用溅射沉积来沉积所述金属电介质堆叠。电介质层是氢化氮化铝,并且金属层是银。衬底是聚碳酸酯片。聚碳酸酯片的透射和反射曲线如图所示。可见光的峰值透射率为71%,明视加权可见光透射率为70%,并且总太阳能能量抑制率为49%。经涂覆的聚碳酸酯的颜色参数为L*=87.04、a*=-1.48和b*=1.42;未经涂覆的聚碳酸酯的颜色参数为L*=90.9、a*=-0.52、b*=0.50。

[0159] 示例6:用于除冰和除雾应用的具有氢化AlN层的金属电介质装置的性能的实验研究

[0160] 图27中示出了示例金属电介质多层堆叠的加热性能。多层堆叠沉积在玻璃衬底上。与金属层接触的电汇流条连接到可变电源。针对各种功率水平示出了作为时间的函数的温度演变的分布。温度是在相对玻璃表面上测量的。

[0161] 图28A、图28B中示出了示例金属电介质多层堆叠的除霜性能。多层堆叠沉积在玻璃衬底上,其中与堆叠中的金属层接触的电汇流条连接到可变电源。近似1mm厚的一片冰被直接冻结到玻璃衬底的未涂覆侧上。当在近似-10℃的主要环境温度下时,对堆叠供电,并且针对多种功率水平记录从玻璃表面清除冰所需的时间。在足够均匀的电力传递到玻璃-冰界面后,在界面(即,界面的整个表面)处形成薄的融化水层,并且导致冰层滑动。“滑动时间”被定义为从通电到冰片最终滑动之间的持续时间。图28A示出了作为电功率密度的函数的滑动时间。在整个冰覆盖区域上直接且均匀地施加高功率密度导致迅速地从样品表面清除去冰而不需要完全融化冰并且也不会向周围环境散发热,因为除冰速度非常快。这导致了显著的能量节省。图28B示出了从表面清除去冰所需的最小能量的存在。该图还包括在近似0.7m×1.4m的全尺寸标准车辆挡风玻璃中进行等效除霜所需的电压和电流。

[0162] 图29A至图29D中示出了示例金属电介质涂层的预计除雾性能。装置结构类似于上述结构。使用基准的完全对流COMSOL多物理模型,图29A中示出了作为时间的函数的示例涂覆玻璃表面被雾覆盖的部分。在时间零处接通涂层的电源。图29B至29D呈现了不同时间(分别是时间0、2秒和2.5秒)处的除雾模式的二维图。

[0163] 示例7:具有氢化AlN层的金属电介质装置的热稳定性

[0164] 图30A至图30D中示出了示例金属电介质多层堆叠的稳定性。金属电介质堆叠位于

玻璃上。温度是在相对玻璃表面上测量的。在不同时间处在三个不同位置(如图30D的草图所示)处测量光学透射;最初在时间零处,并且随后在一系列加热和冷却循环之后的不同时间处。每个热循环包括接通电源10秒,然后是15分钟断电冷却期。典型的初始温度是室温,而在热循环的加热部分之后的峰值温度为近似100℃。

[0165] 示例8:具有氢化AlN层的金属电介质装置的等离子体吸收

[0166] 图31中示出了示例金属电介质多层堆叠的横截面SEM图像。在反向散射模式下,所述图像示出了在顶部氢化AlN层(510)(被看作为深灰色层)中存在银(500)(被看作为白色粒子(520))。银纳米粒子引起局部表面等离子体共振。

[0167] 图32中描绘了示例金属电介质多层堆叠的经由飞行时间二次离子质谱法(ToF-SIMS)获得的深度分布。横轴上的溅射时间代表了与堆叠表面的距离。顶部的标签将曲线图的不同区域标识为顶部氢化AlN层、中间银层、底部氢化AlN层和硅衬底。曲线图示出了在顶部氢化AlN层内部存在银,证实了图31所示的SEM图像中的观察结果。

[0168] 图33中示出了示例金属电介质多层堆叠的等离子体吸收。具有不同银层厚度的金属电介质涂层沉积在玻璃衬底上。光学透射和反射是从衬底的涂覆侧测量的,并且用于确定吸收。紫色波长范围(380至450nm)内有明显的吸收峰。观察到的等离子体吸收是局部表面等离子体共振的特征,考虑到在电介质层中存在银纳米粒子,这种现象符合有效介质理论(Effective Medium Theory)的预测。峰值强度和峰值波长都随着银层厚度的减小而减小,表明等离子体吸收波长可调性。可以通过改变电介质成分(例如,通过改变氢化水平)以及根据图19和图20改变顶部氢化金属氮化物层的介电常数来集成额外可调性。根据等离子体频率对介电常数的相依性,改变电介质性质可以使等离子体峰值的谐振波长移位并且因此准许光学性质的变化(例如,设计不同的反射颜色)。

[0169] 上文描述的具体实施例已经通过示例的方式示出,并且应当理解,这些实施例可以容易做出各种修改和替代形式。还应当理解,权利要求书不旨在受限于所公开的特定形式,而是涵盖落入本公开的精神和范围内的所有修改、等同物和替代物。

[0170] 参考文献

[0171] 1.Soulen,Robert(1996年3月)。“James Dewar,His Flask and Other Achievements(詹姆斯·杜瓦,他的烧瓶和其他成就)”。Physics Today(今日物理)。49(3):32-37。

[0172] 2.https://en.wikipedia.org/wiki/Thermos_L.L.C.

[0173] 3.http://www.lamptech.co.uk/Spec%20Sheets/D%20SLP%20GEC%20SLI175%20Gold.htm

[0174] 4.http://www.lamptech.co.uk/Spec%20Sheets/D%20SLP%20Philips%20SOX40.htm

[0175] 5.H.J.J.van Boort和R.Groth,“Low-pressure sodium lamps with indium oxide filter(带氧化铟过滤器的低压钠灯)”,Philips tech.(飞利浦技术)第29版,第17页,1968年。

[0176] 6.H.Köstlin,“Double-glazed windows with very good thermal insulation(具有良好隔热性的双层玻璃窗)”,Philips tech.(飞利浦技术)第34版,第242至243页,1974年,第9号。

[0177] 7.John C.C.Fan和Frank J.Bachner,“Transparent heat mirrors for solar-energy applications(用于太阳能应用的透明热镜)”,Applied Optics(应用光学)第15卷,第4期,第1012至1017页(1976年)。

[0178] 8.Scalora,M.、Bloemer,M.J.、Pethel,A.S.、Dowling,J.P.、Bowden,C.M.和Manka,A.S.,“Transparent,metallo-dielectric,one-dimensional,photonic band-gap structures(透明的金属电介质一维光子带隙结构)”,Journal of Applied Physics(应用物理学杂志),83(5),第2377至2383页(1998年)。

[0179] 9.Martin-Palma,R.J.、Vazquez,L.和Martinez-Duart,J.M.(1998年)。Silver-based low-emissivity coatings for architectural windows:Optical and structural properties(用于建筑窗户的基于银的低发射率涂层:光学和结构性能)。Solar Energy Materials and Solar Cells(太阳能材料和太阳能电池),53(1),第55至66页。

[0180] 10.Chiba,K.、Takahashi,T.、Kageyama,T.和Oda,H.(2005年)。Low-emissivity coating of amorphous diamond-like carbon/Ag-alloy multilayer on glass(玻璃上无定形类金刚石碳/银合金多层的低辐射涂层)。Applied Surface Science(应用表面科学),246(1),第48至51页。

[0181] 11.Mahtani,P.、Leong,K.R.、Xiao,I.、Chutinan,A.、Kherani,N.P.和Zukotynski,S.(2011年)。Diamond-like carbon based low-emissive coatings(类金刚石基于碳的低发射涂层)。Solar Energy Materials and Solar Cells(太阳能材料和太阳能电池),95(7),第1630至1637页。

[0182] 12.Ferrara,M.、Castaldo,A.、Esposito,S.、D’Angelo,A.、Guglielmo,A.和Antonaia,A.(2016年)。AlN-Ag based low-emission sputtered coatings for high visible transmittance window(用于高可见光透射率窗口的基于AlN-Ag的低发散溅射涂层)。Surface and Coatings Technology(表面和涂层技术),295,第2至7页。

[0183] 13.Hollars,Dennis R.“Method of making sputtered coatings(溅射涂层的制造方法)”。第4,421,622号美国专利。1983年12月20日。

[0184] 14.Young,P.I.和Wolfe,J.D.,Solar control layered coating for glass windows(用于玻璃窗的太阳能控制层涂层),第4,965,121号美国专利,1990年10月。

[0185] 15.Oyama,T.、Suzuki,K.和Mizuhashi,M.,Transparent laminated product(透明层压制品),第4,859,532号美国专利,1989年8月。

[0186] 16.Depauw,J.-M.和Hoyois,J.-C,Coated glazing material(涂层玻璃材料),第5,110,662号美国专利,1992年5月。

[0187] 17.Hartig,K.W.和Lingle,P.J.,High performance,durable,low-E glass(高性能、耐用的低辐射玻璃),第5,344,718号美国专利,1994年9月。

[0188] 18.Tausch,P.J.和Goodman,R.D.,Sputtered multi-layer color compatible solar control coating(溅射多层颜色兼容的太阳能控制涂层),第5,332,888号美国专利,1994年7月。

[0189] 19.Hartig,K.W.、Larson,S.L.和Lingle,P.J.,Low-E glass coating system and insulating glass units made therefrom(低辐射玻璃涂层系统和由其制成的中空

玻璃单元),第5,514,476号美国专利,1996年5月。

[0190] 20.Veerasamy,V.S.、Petrmichl,R.H.和Thomsen,S.V.,Solar management coating system including protective DLC(包括保护性DLC的太阳能管理涂层系统),第6,764,579号美国专利,2004年7月。

[0191] 21.Persoone,P.、Vlaeminck,K.和Lievens,H.,Infra-red reflecting layered structure(红外反射层状结构),第7,709,095号美国专利,2010年5月。

[0192] 22.Wolfe,J.D.、Belkind,A.I.和Laird,R.E.,Durable low-emissivity solar control thin film coating(耐用的低辐射太阳能控制薄膜涂层),第5,563,734号美国专利,1996年10月。

[0193] 23.Reutler,P.和Gerardin,H.,Substrate provided with a stack having thermal properties(具有热性能的设置有堆叠的衬底),第12/933,240号美国专利申请,2009年3月。

[0194] 24.美国专利,“20140177042A1”,Novel silver barrier materials for low-emissivity applications(用于低发射率应用的新型银阻隔材料)(2014年)。

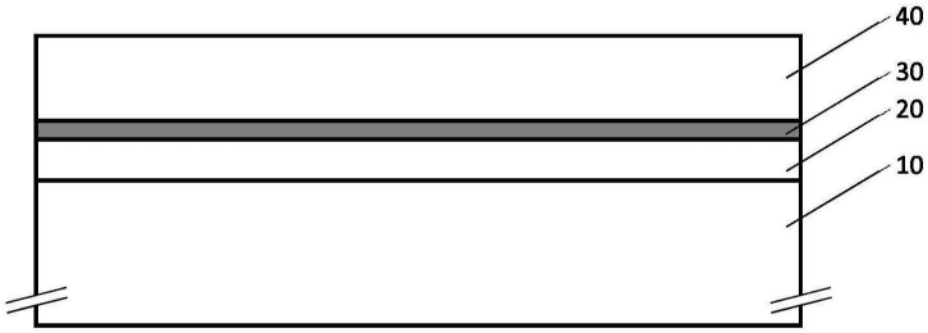


图1

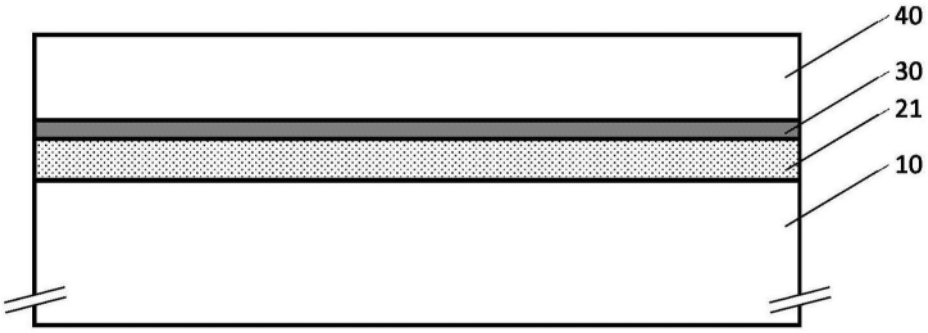


图2

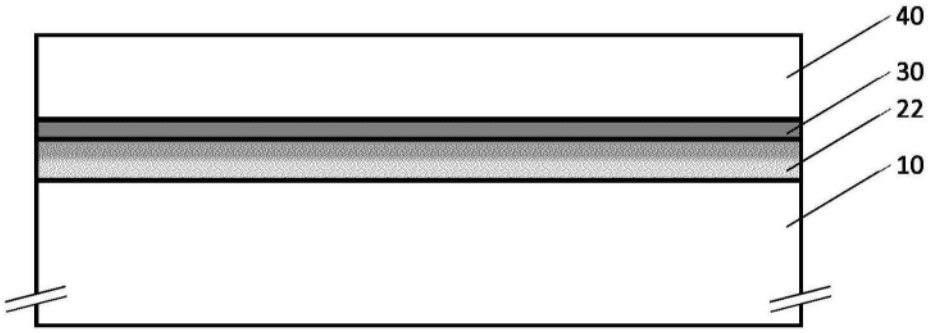


图3

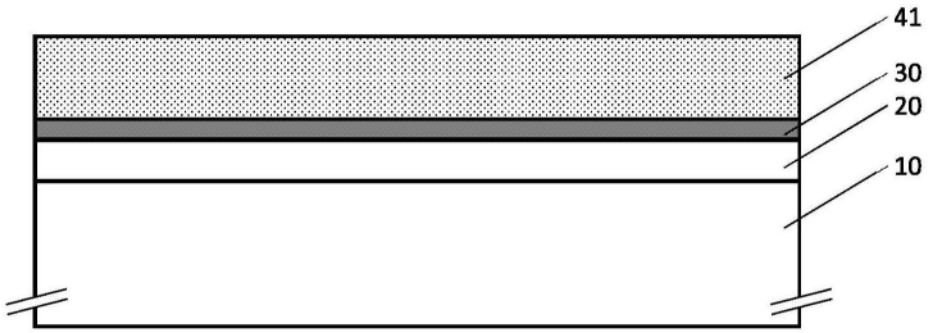


图4

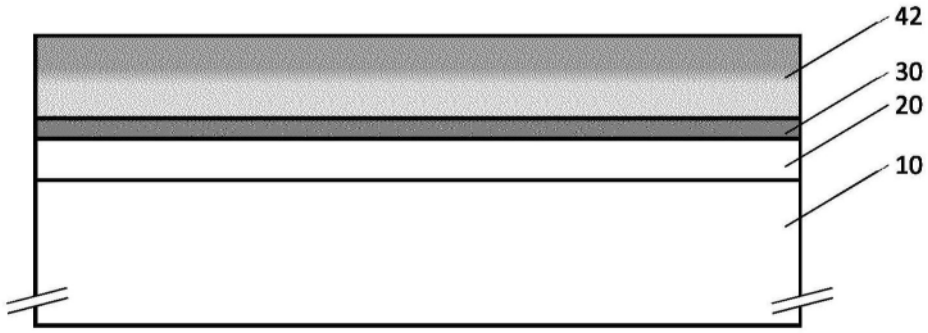


图5

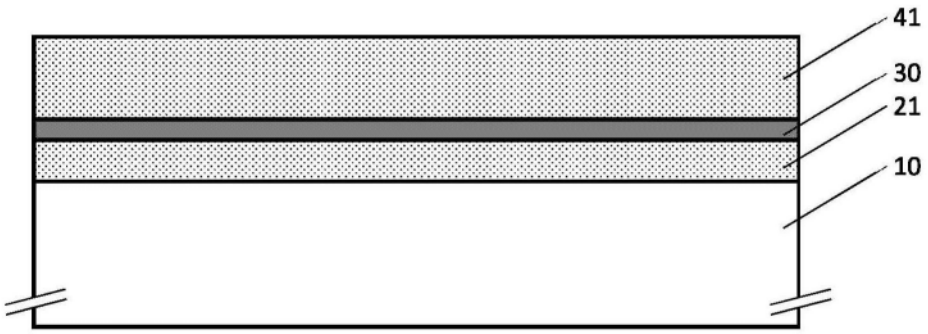


图6

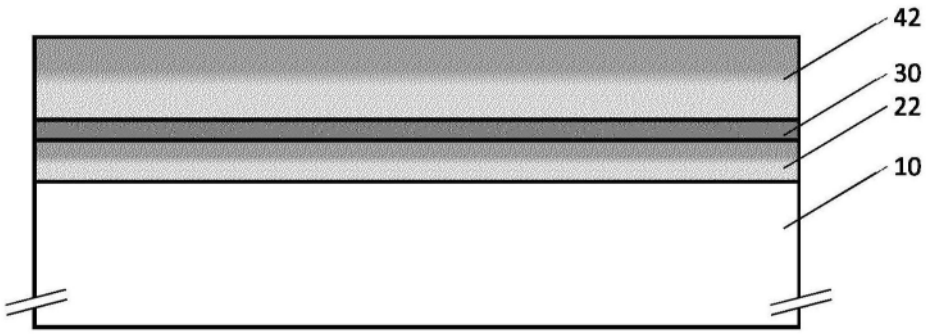


图7

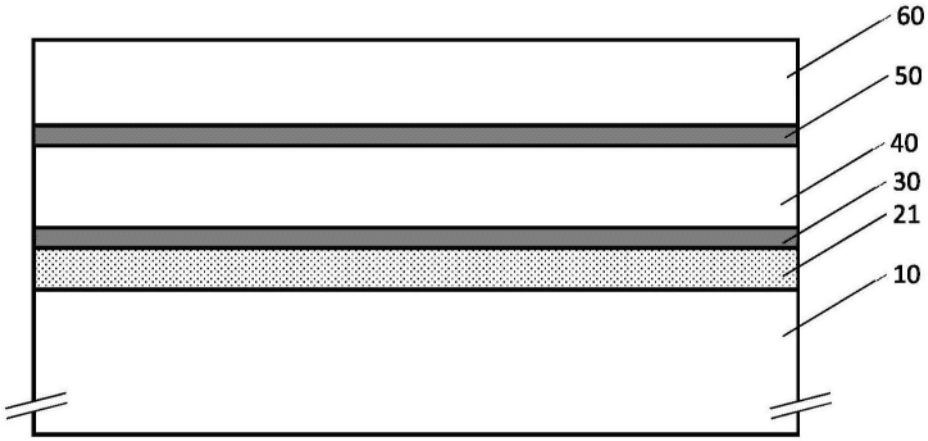


图8

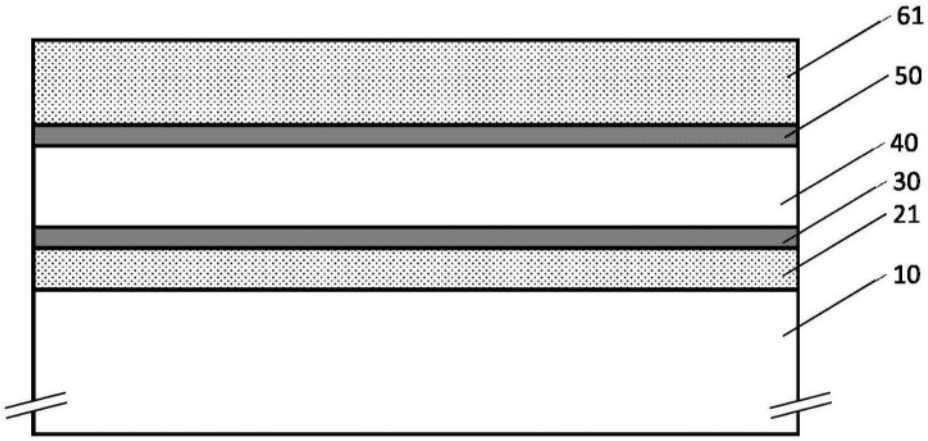


图9

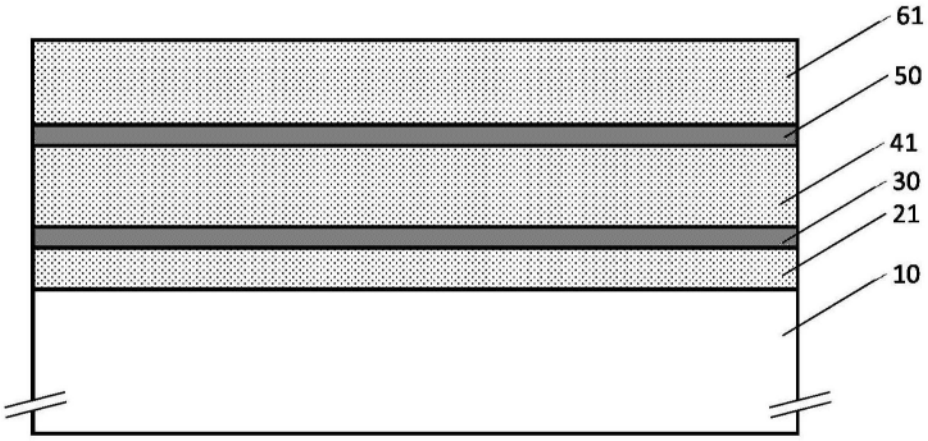


图10

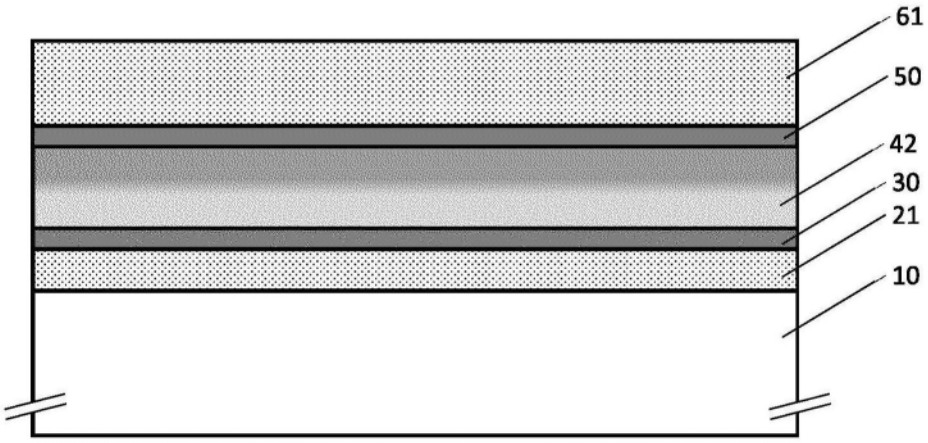


图11

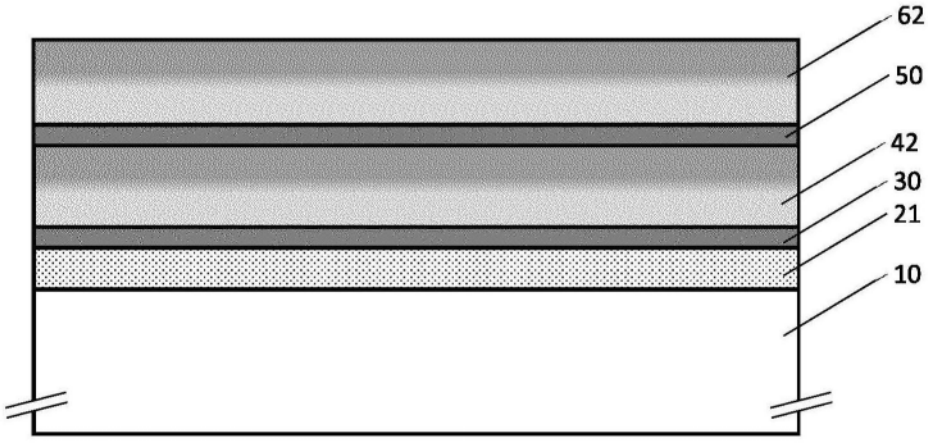


图12

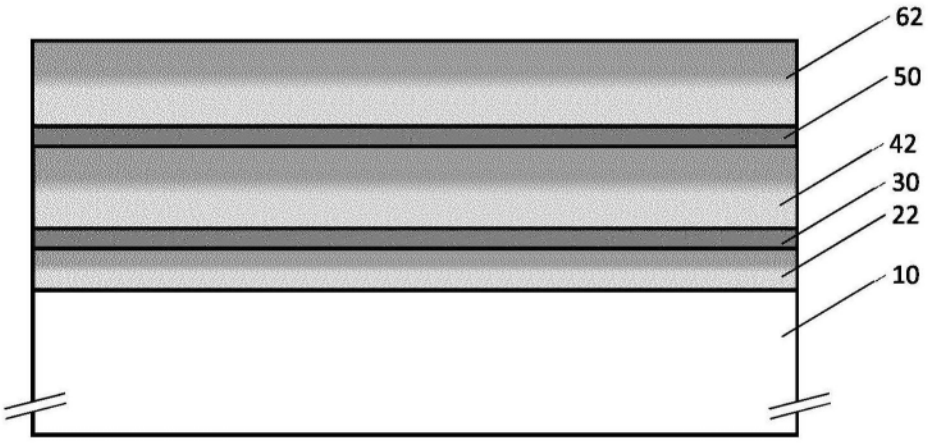


图13

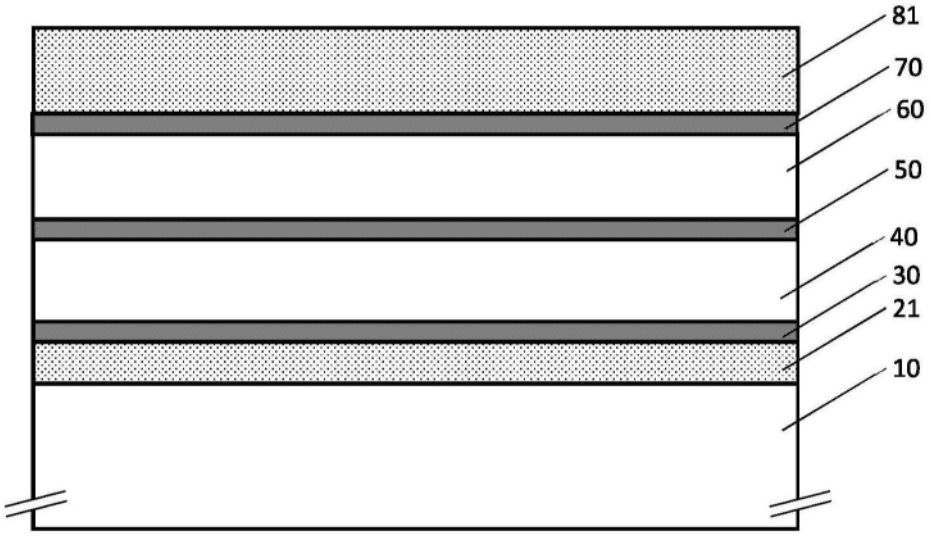


图14

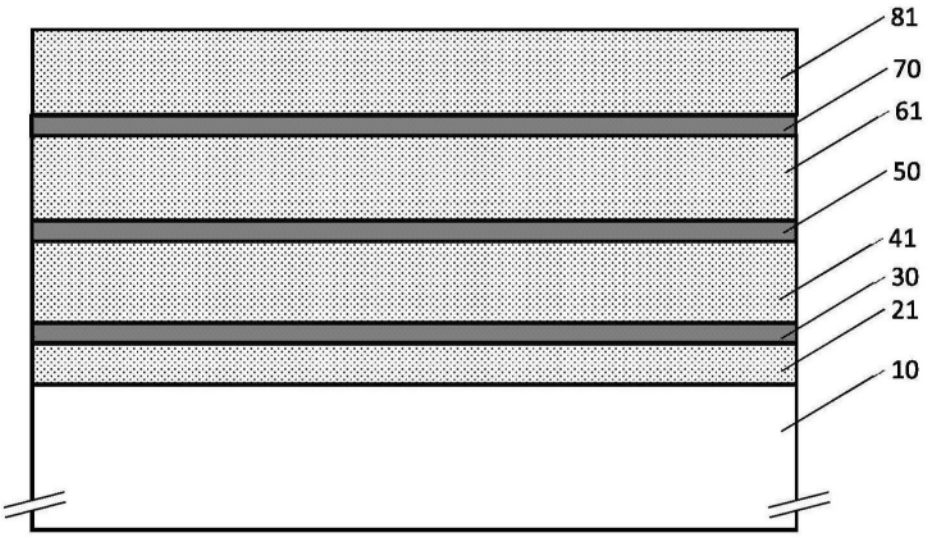


图15

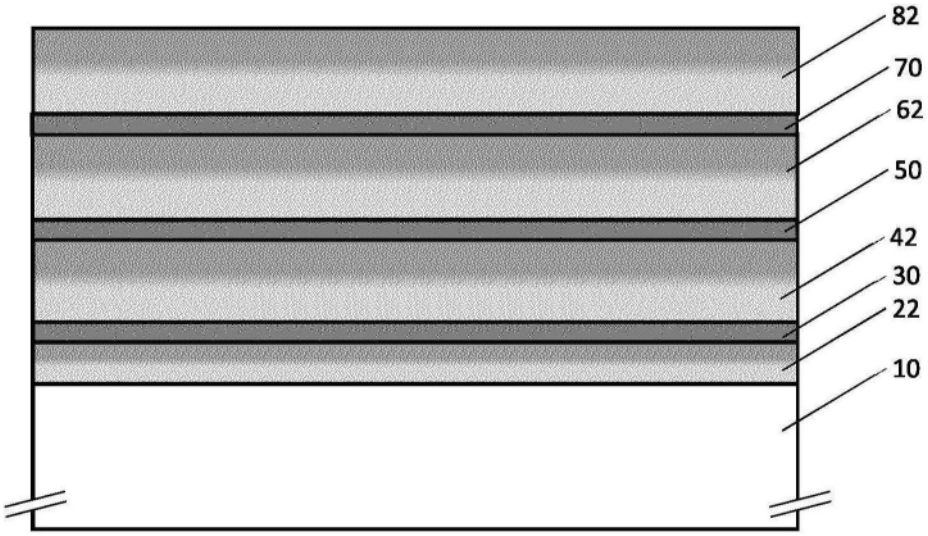


图16

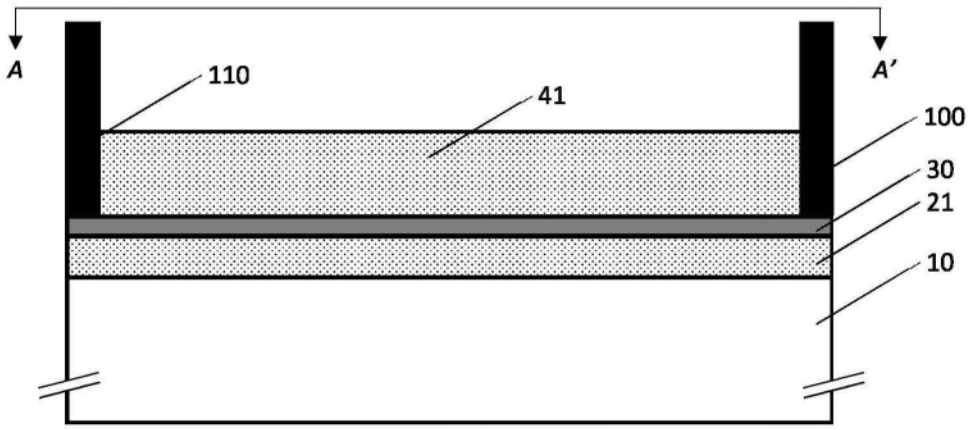


图17A

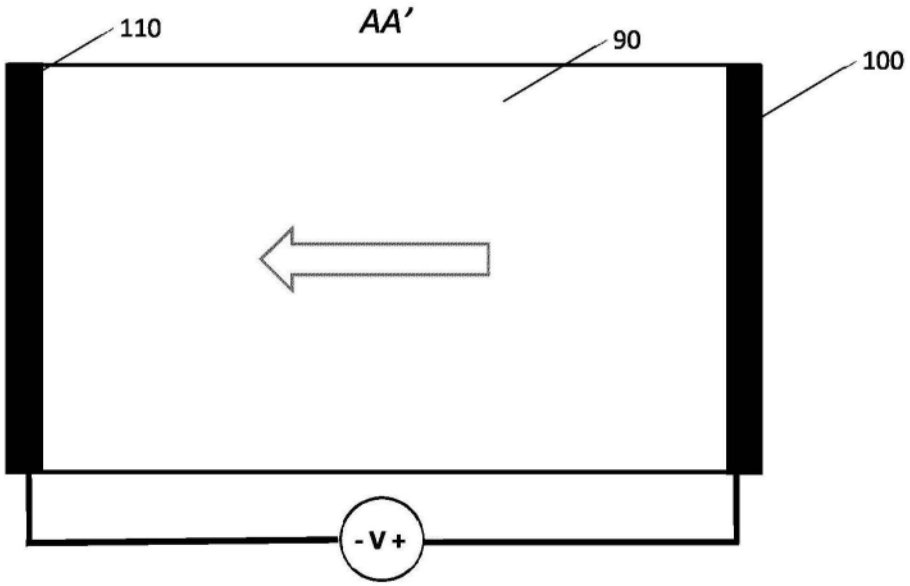


图17B

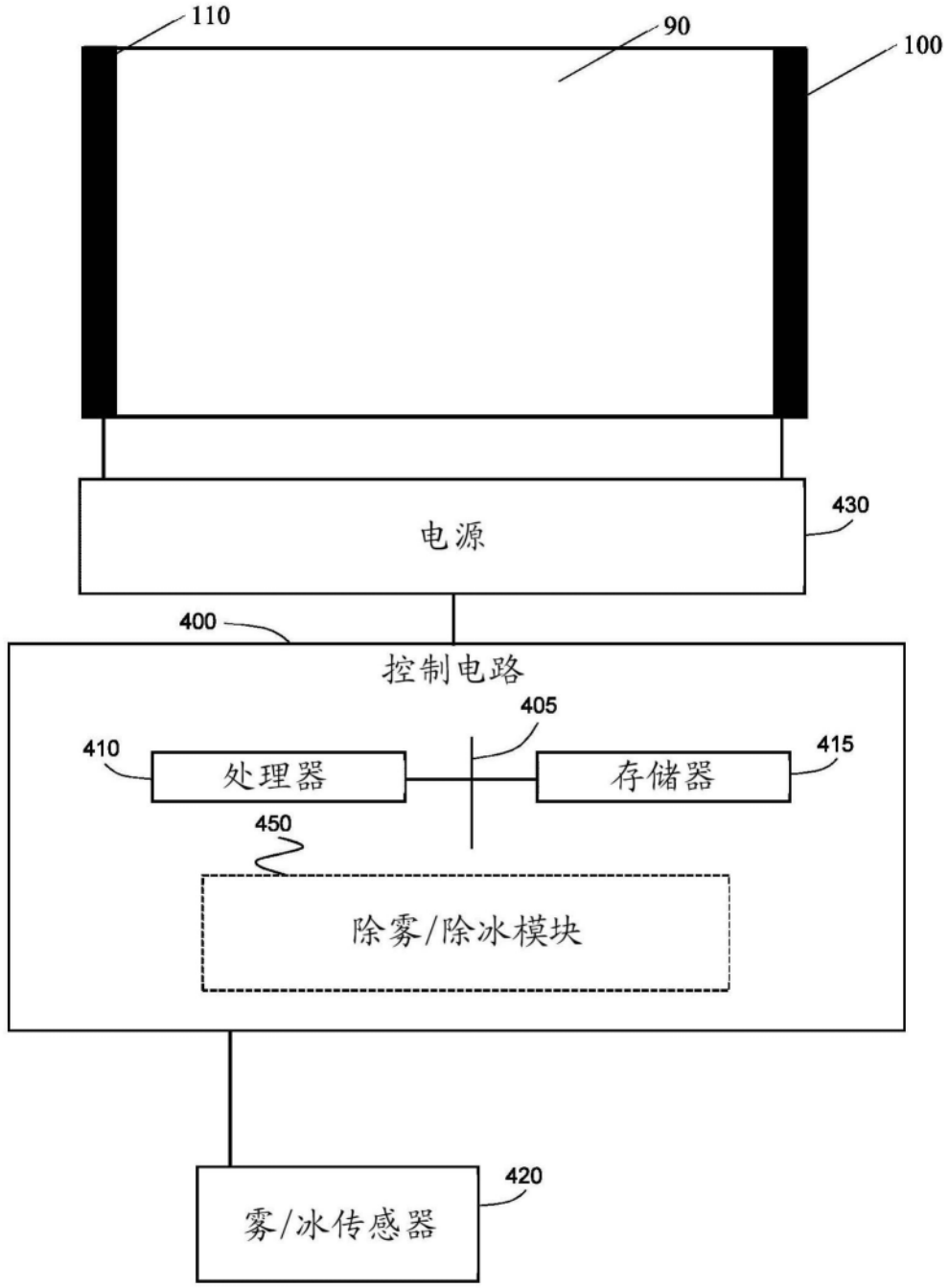

110
90
100
电源
430
400
控制电路
405
410
处理器
存储器
415
450
除雾/除冰模块
420
雾/冰传感器

图17C

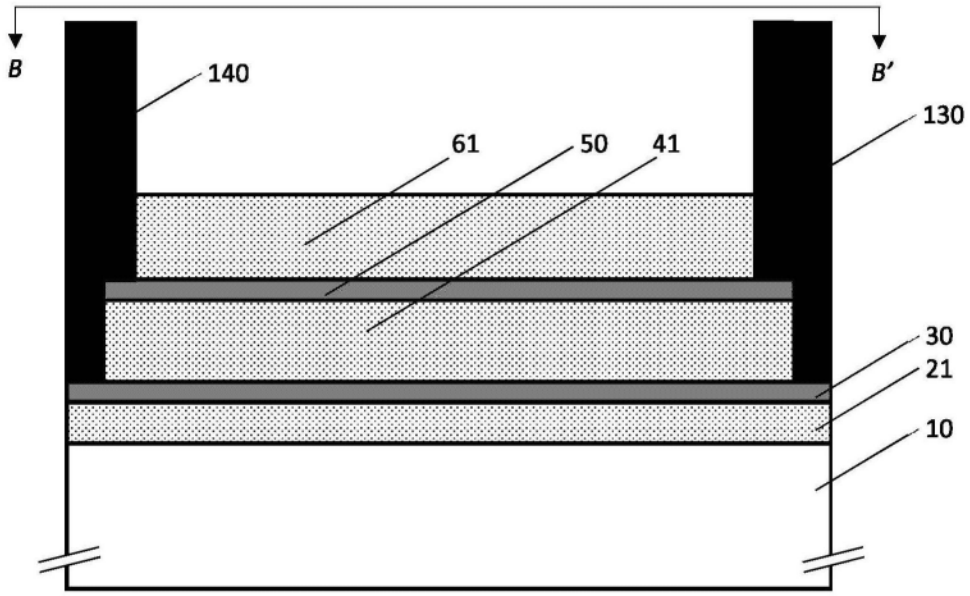


图18A

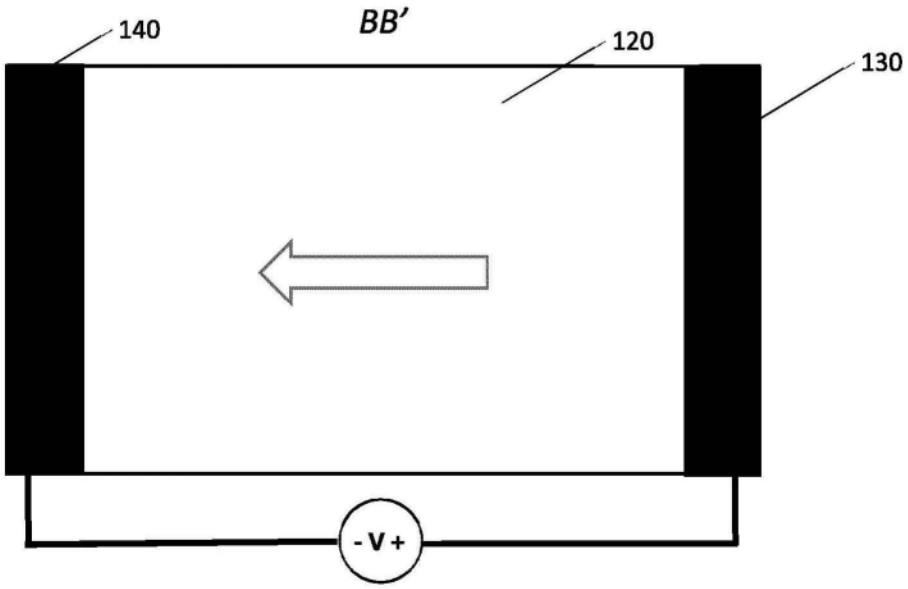


图18B

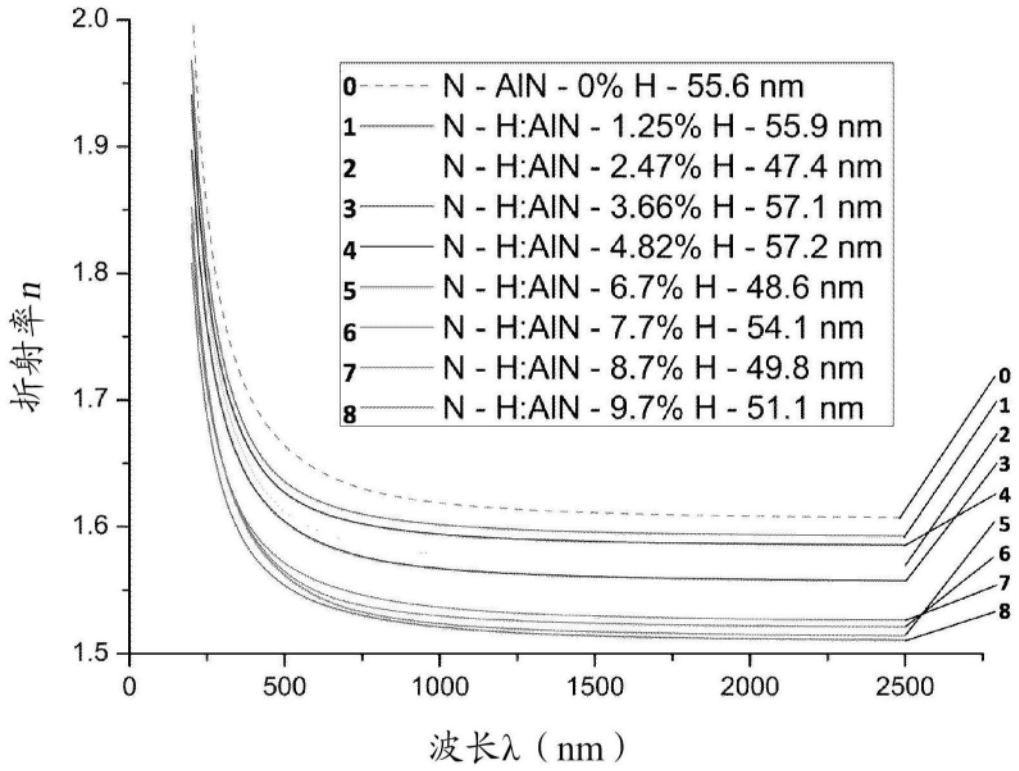

0 N - AlN - 0% H - 55.6 nm
1 N - H:AlN - 1.25% H - 55.9 nm
2 N - H:AlN - 2.47% H - 47.4 nm
3 N - H:AlN - 3.66% H - 57.1 nm
4 N - H:AlN - 4.82% H - 57.2 nm
5 N - H:AlN - 6.7% H - 48.6 nm
6 N - H:AlN - 7.7% H - 54.1 nm
7 N - H:AlN - 8.7% H - 49.8 nm
8 N - H:AlN - 9.7% H - 51.1 nm
折射率 n
波长λ（nm）
2.0
1.9
1.8
1.7
1.6
1.5
0
500
1000
1500
2000
2500

图19

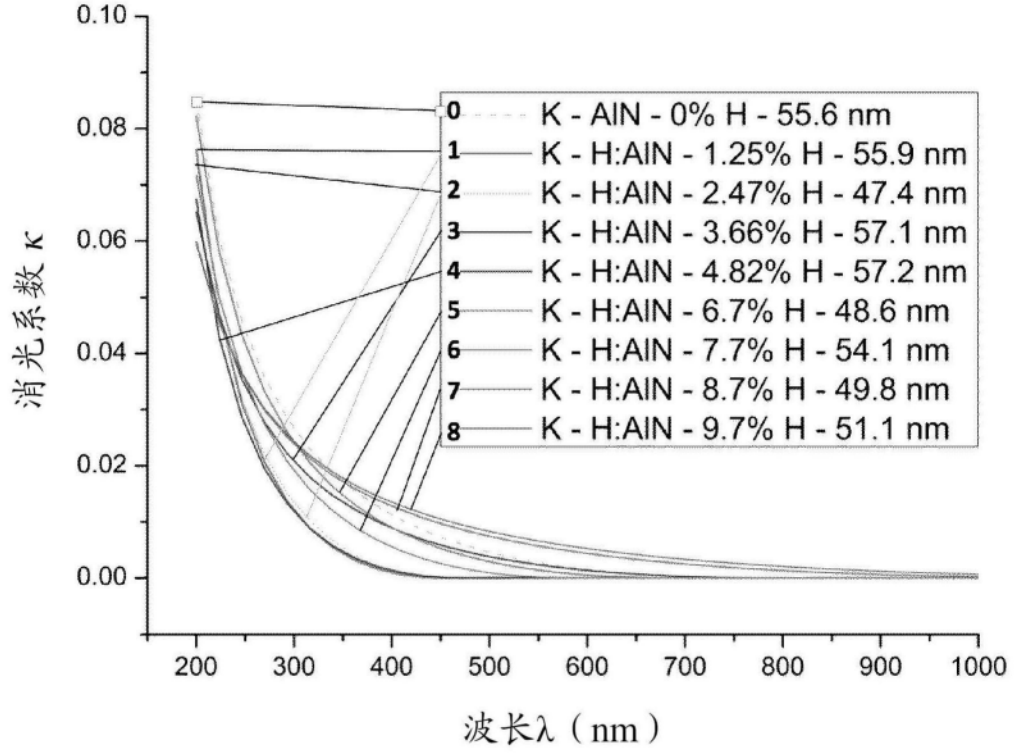

0 K - AlN - 0% H - 55.6 nm
1 K - H:AlN - 1.25% H - 55.9 nm
2 K - H:AlN - 2.47% H - 47.4 nm
3 K - H:AlN - 3.66% H - 57.1 nm
4 K - H:AlN - 4.82% H - 57.2 nm
5 K - H:AlN - 6.7% H - 48.6 nm
6 K - H:AlN - 7.7% H - 54.1 nm
7 K - H:AlN - 8.7% H - 49.8 nm
8 K - H:AlN - 9.7% H - 51.1 nm
消光系数 κ
波长λ（nm）
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
200
300
400
500
600
700
800
900
1000

图20

图 21A

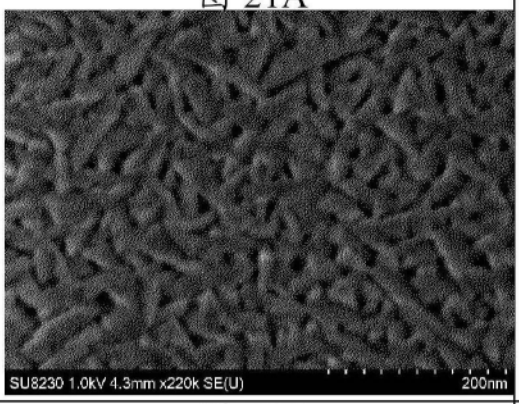


图 21B

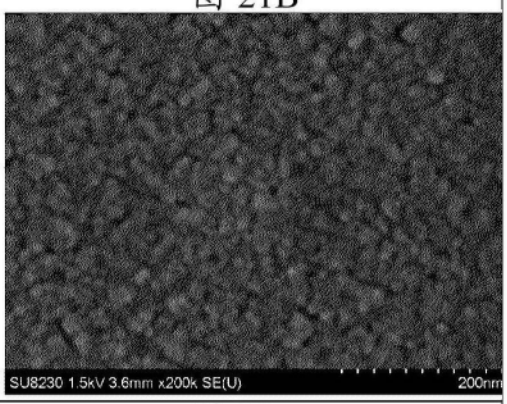


图 21C

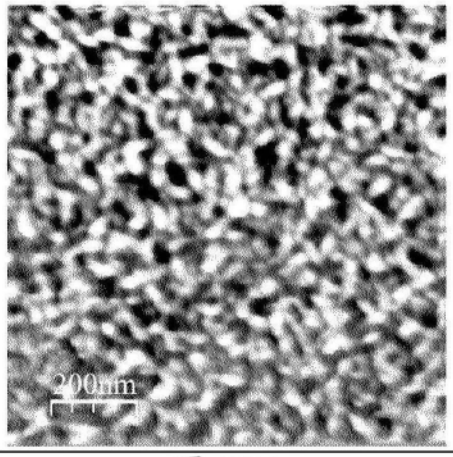


图 21D

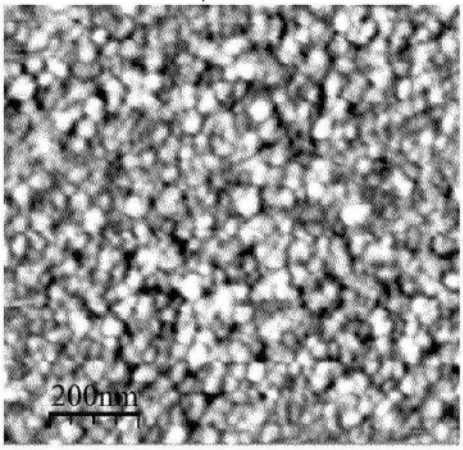


图 21E

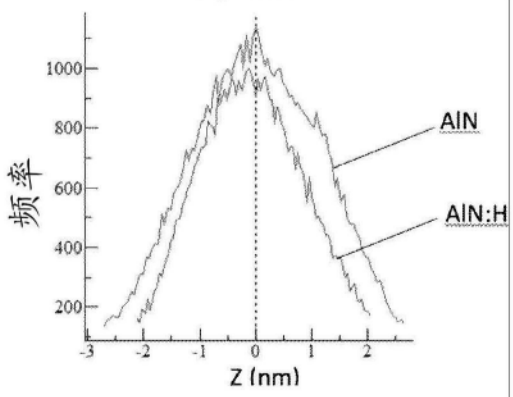
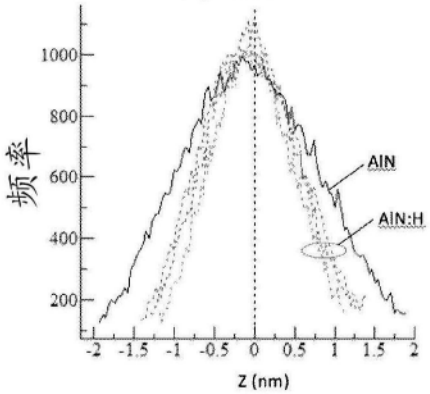


图 21F



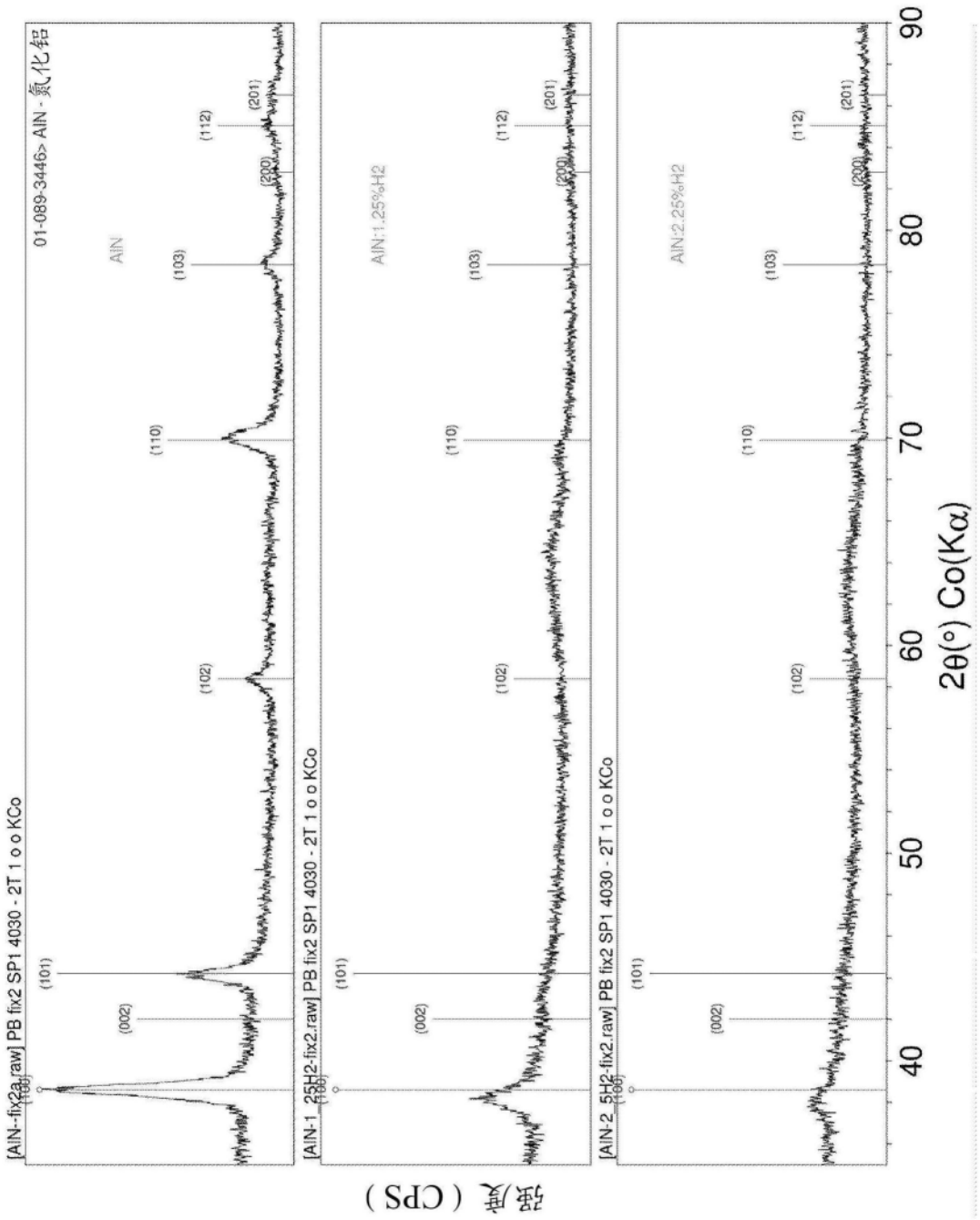

01-089-3446> AlN - 氮化铝
AlN
AlN:1.25%H2
AlN:2.25%H2
[AlN-fix2a.raw] PB fix2 SP1 4030 - 2T 1 o o KCo
[AlN-1_25H2-fix2.raw] PB fix2 SP1 4030 - 2T 1 o o KCo
[AlN-2_5H2-fix2.raw] PB fix2 SP1 4030 - 2T 1 o o KCo
(100)
(002)
(101)
(102)
(110)
(103)
(200)
(112)
(201)
强度（CPS）
40
50
60
70
80
90
2θ(°) Co(Kα)

图22

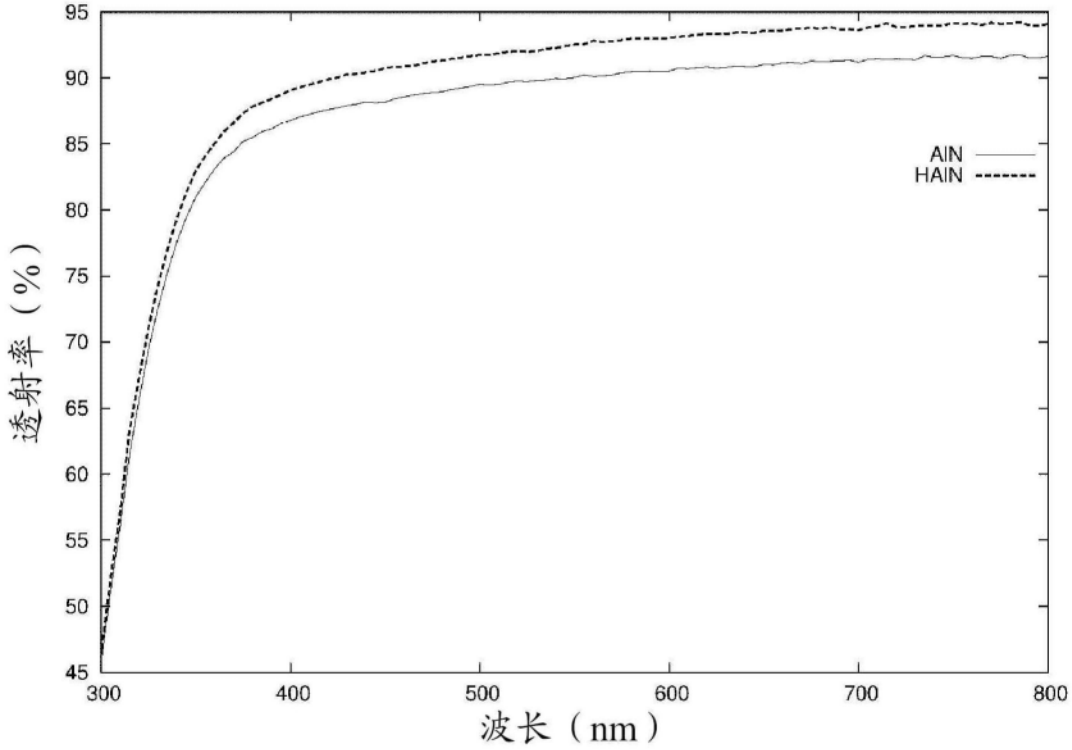

95
90
85
80
75
70
65
60
55
50
45
300
400
500
600
700
800
透射率（%）
波长（nm）
AIN
HAIN

图23

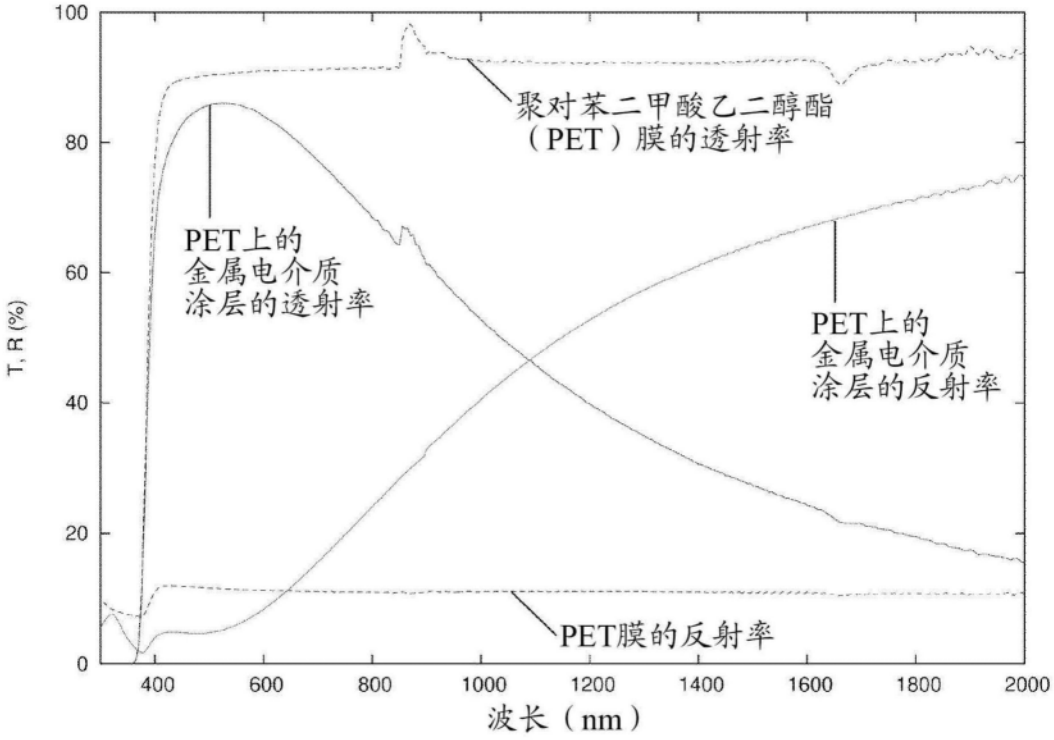

100
80
60
40
20
0
T, R (%)
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000
波长（nm）
聚对苯二甲酸乙二醇酯
（PET）膜的透射率
PET上的
金属电介质
涂层的透射率
PET上的
金属电介质
涂层的反射率
PET膜的反射率

图24

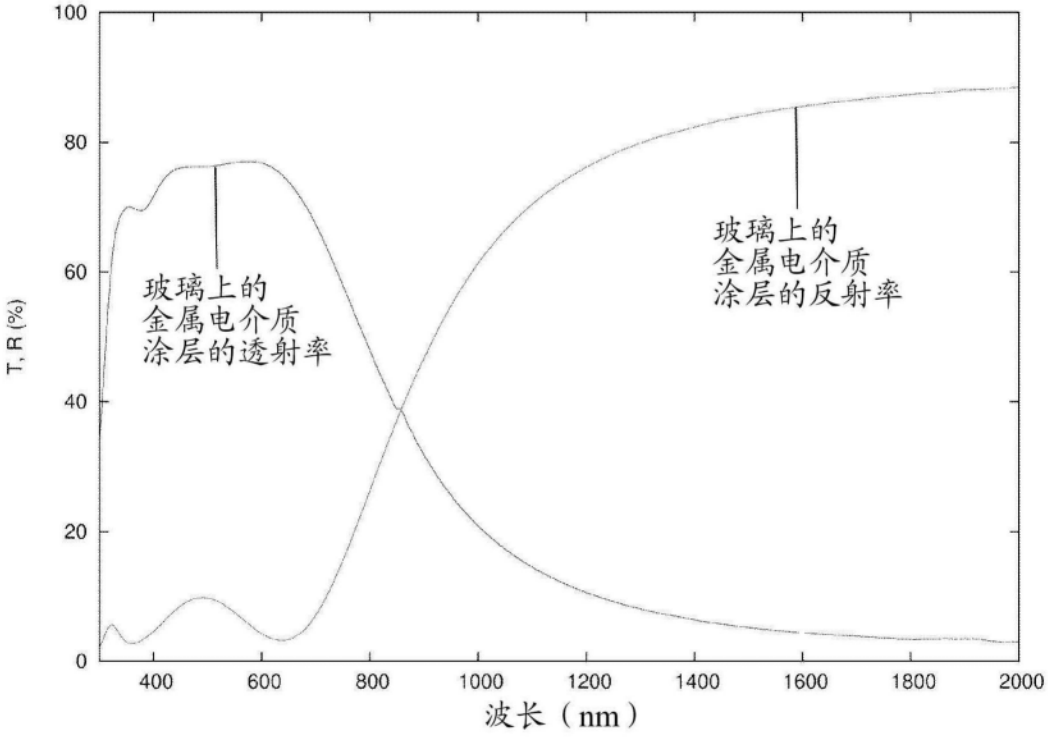

100
80
60
40
20
0
T, R (%)
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000
波长（nm）
玻璃上的
金属电介质
涂层的透射率
玻璃上的
金属电介质
涂层的反射率

图25

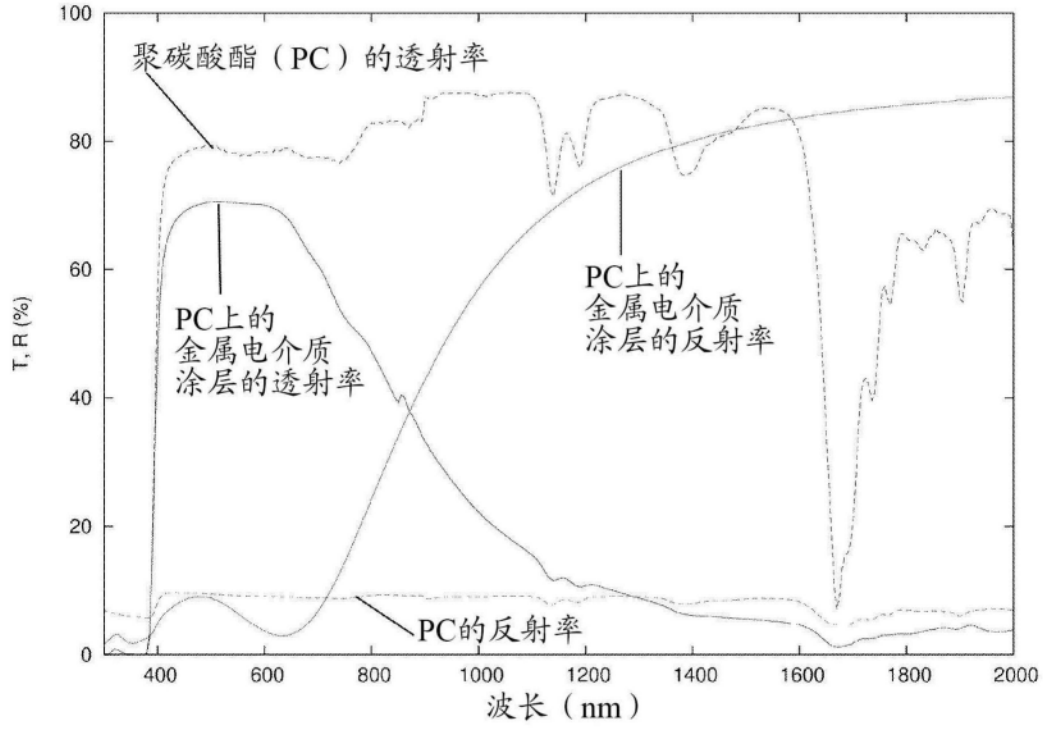

100
80
60
40
20
0
T, R (%)
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000
波长（nm）
聚碳酸酯（PC）的透射率
PC上的
金属电介质
涂层的透射率
PC上的
金属电介质
涂层的反射率
PC的反射率

图26

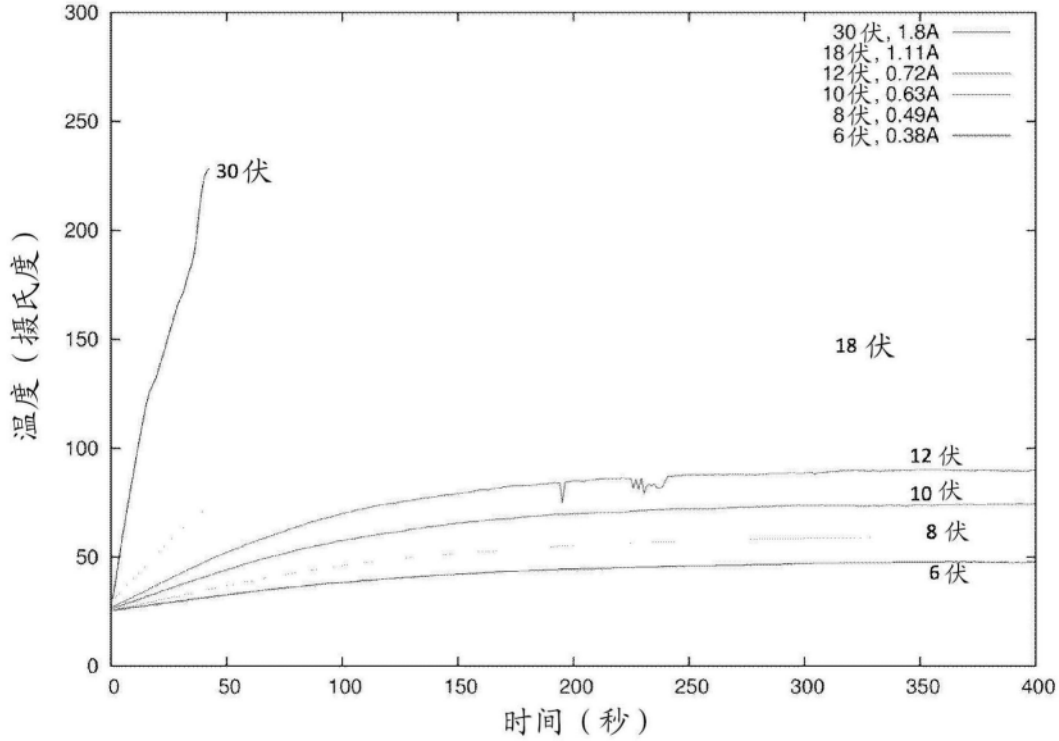

30伏, 1.8A
18伏, 1.11A
12伏, 0.72A
10伏, 0.63A
8伏, 0.49A
6伏, 0.38A
30伏
18伏
12伏
10伏
8伏
6伏
温度（摄氏度）
时间（秒）
0
50
100
150
200
250
300
350
400

图27

图 28A

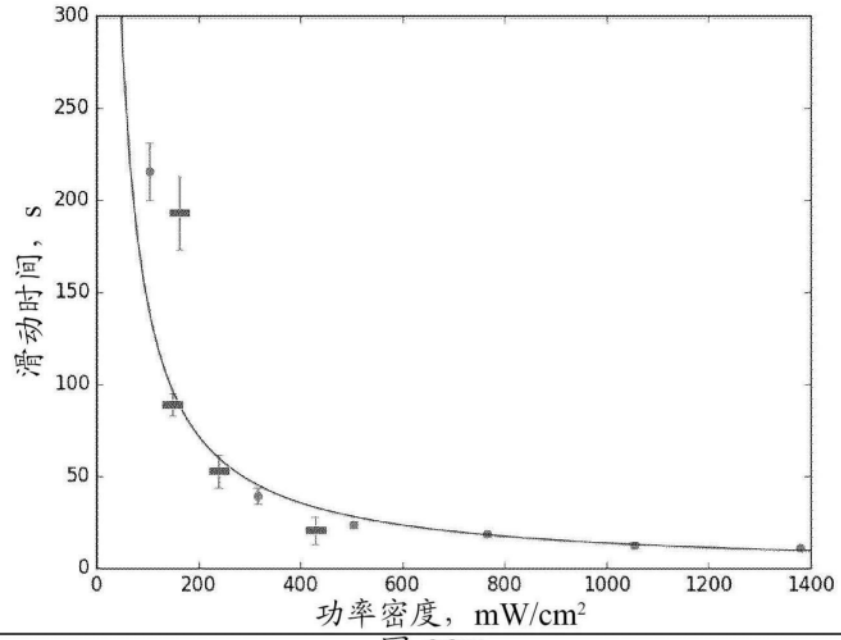
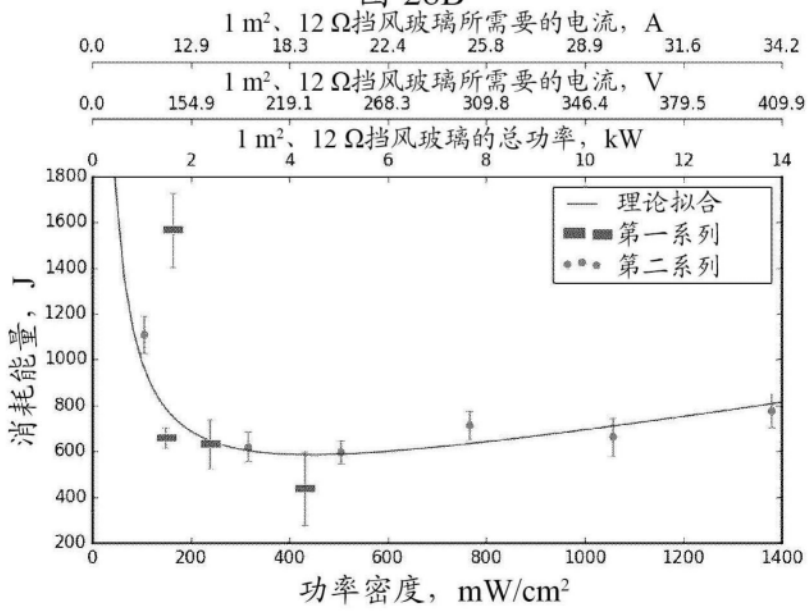

滑动时间，s
功率密度，mW/cm²

图 28B


1 m²、12 Ω挡风玻璃所需要的电流，A
1 m²、12 Ω挡风玻璃所需要的电流，V
1 m²、12 Ω挡风玻璃的总功率，kW
理论拟合
第一系列
第二系列
消耗能量，J
功率密度，mW/cm²

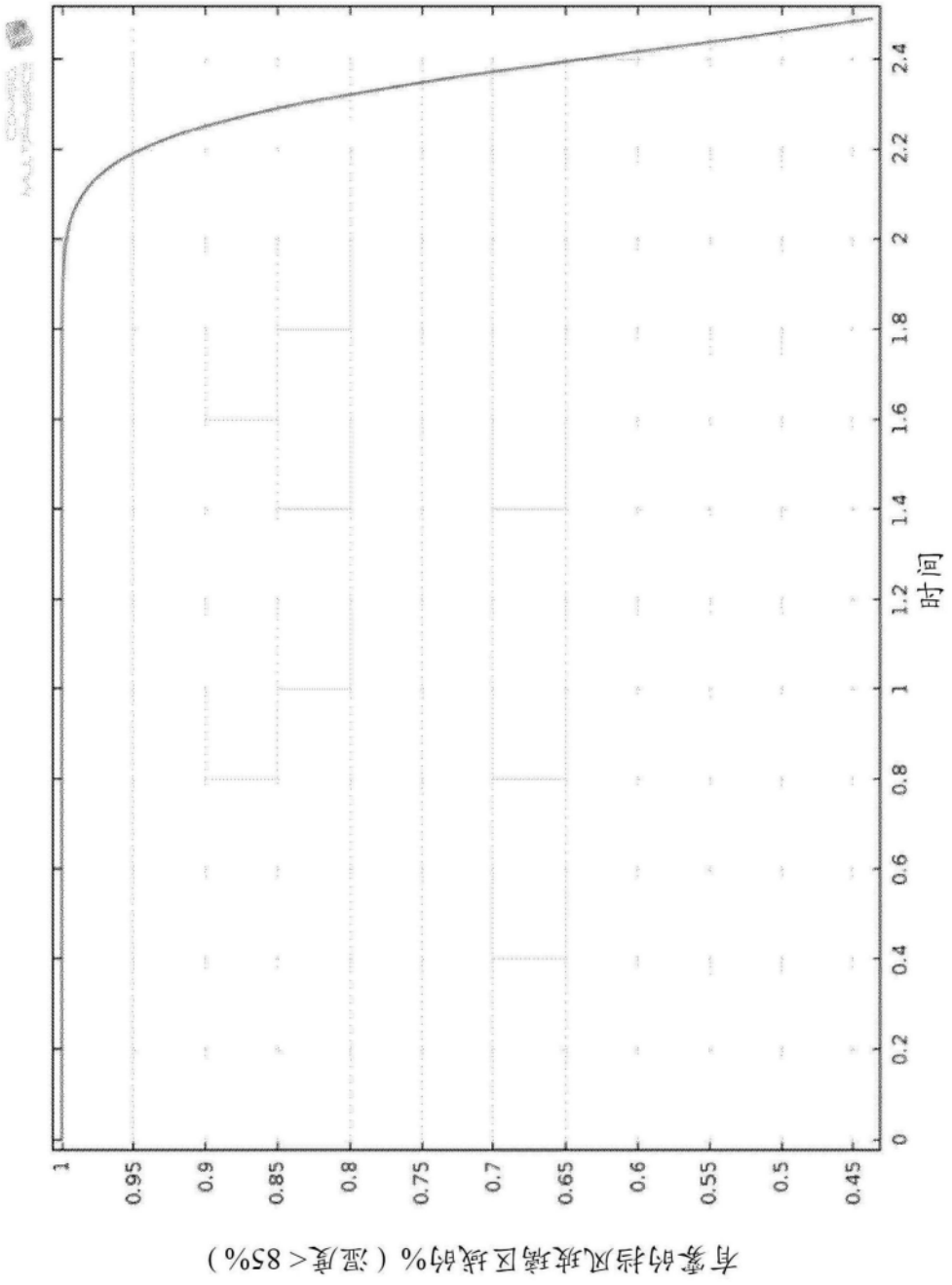

时间
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
1.4
1.6
1.8
2
2.2
2.4
1
0.95
0.9
0.85
0.8
0.75
0.7
0.65
0.6
0.55
0.5
0.45
有雾的挡风玻璃区域的%（湿度< 85%）

图29A

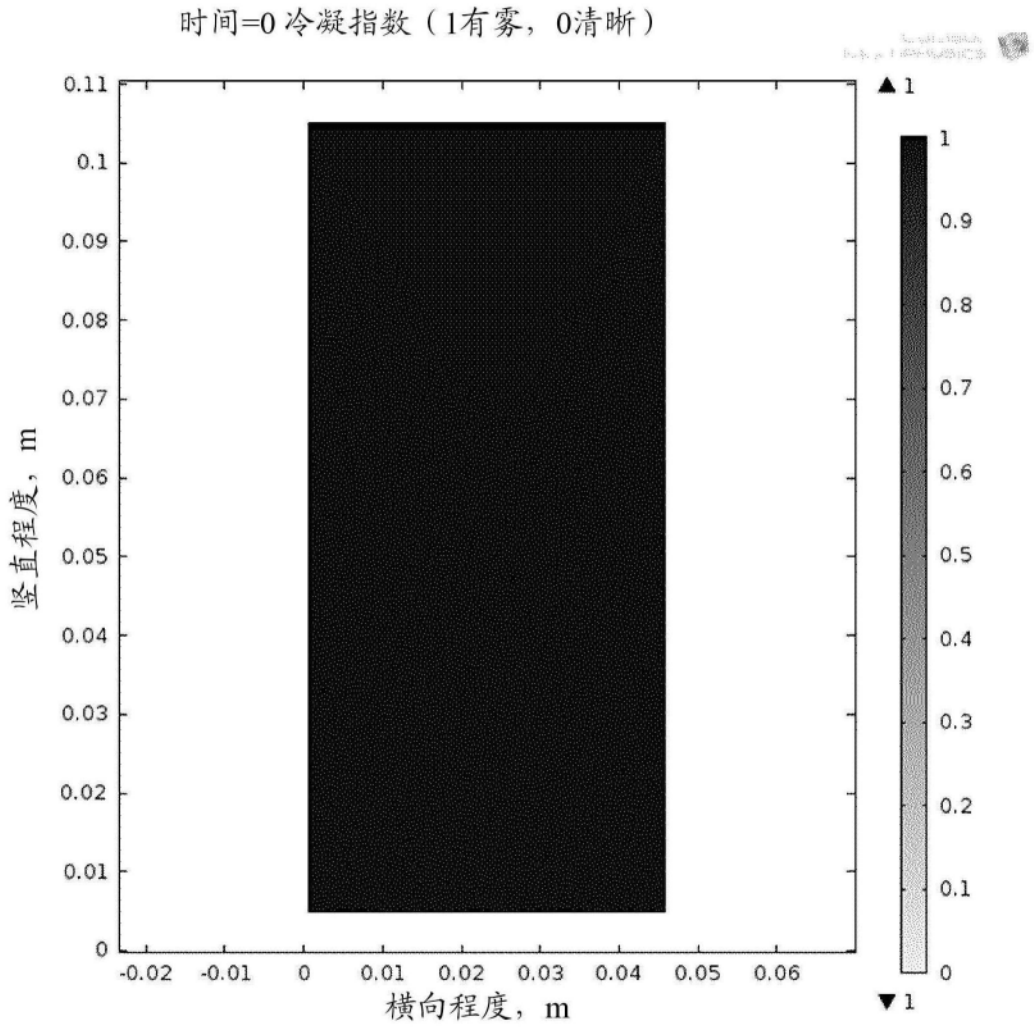

时间=0 冷凝指数（1有雾，0清晰）
竖直程度，m
横向程度，m
0.11
0.1
0.09
0.08
0.07
0.06
0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0
-0.02
-0.01
0
0.01
0.02
0.03
0.04
0.05
0.06
▲1
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
▼1

图29B

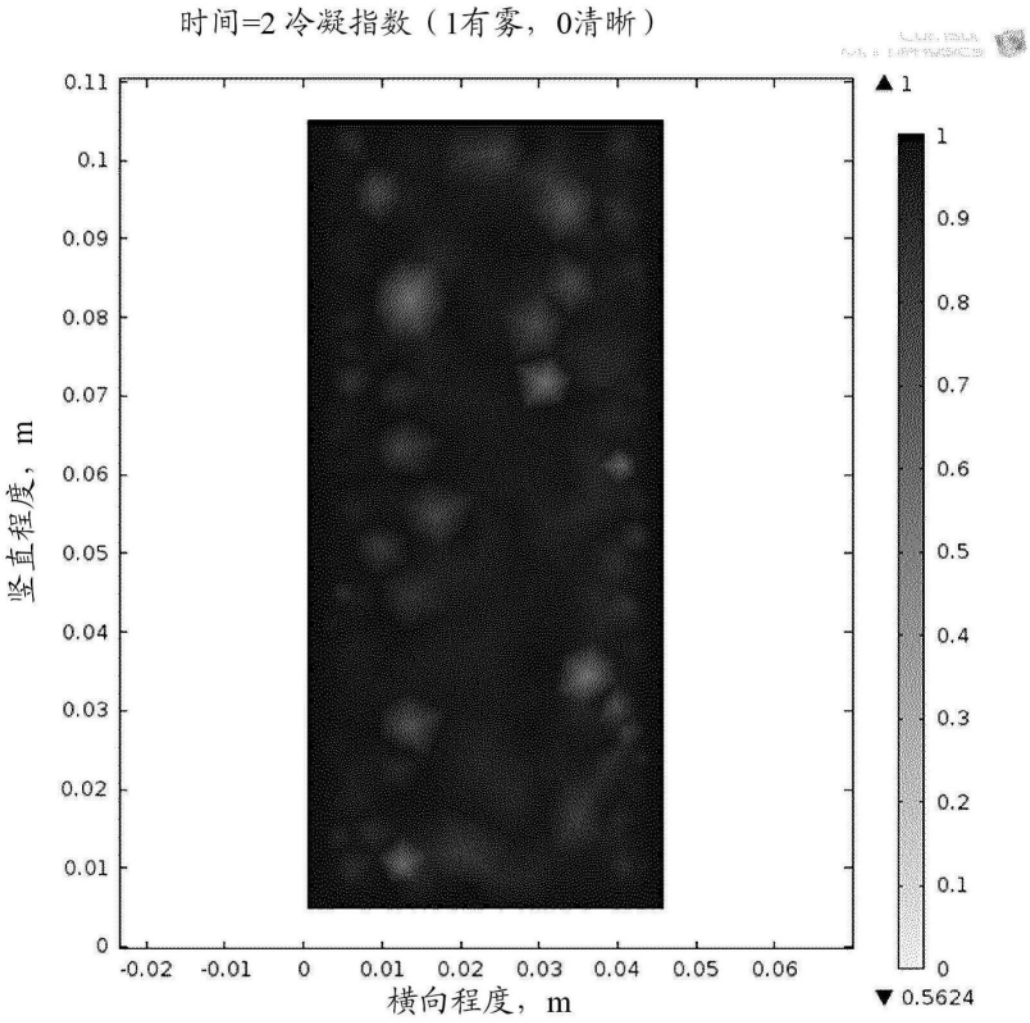

时间=2 冷凝指数（1有雾，0清晰）
竖直程度，m
横向程度，m
0.11
0.1
0.09
0.08
0.07
0.06
0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0
-0.02
-0.01
0
0.01
0.02
0.03
0.04
0.05
0.06
▲1
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
▼0.5624

图29C

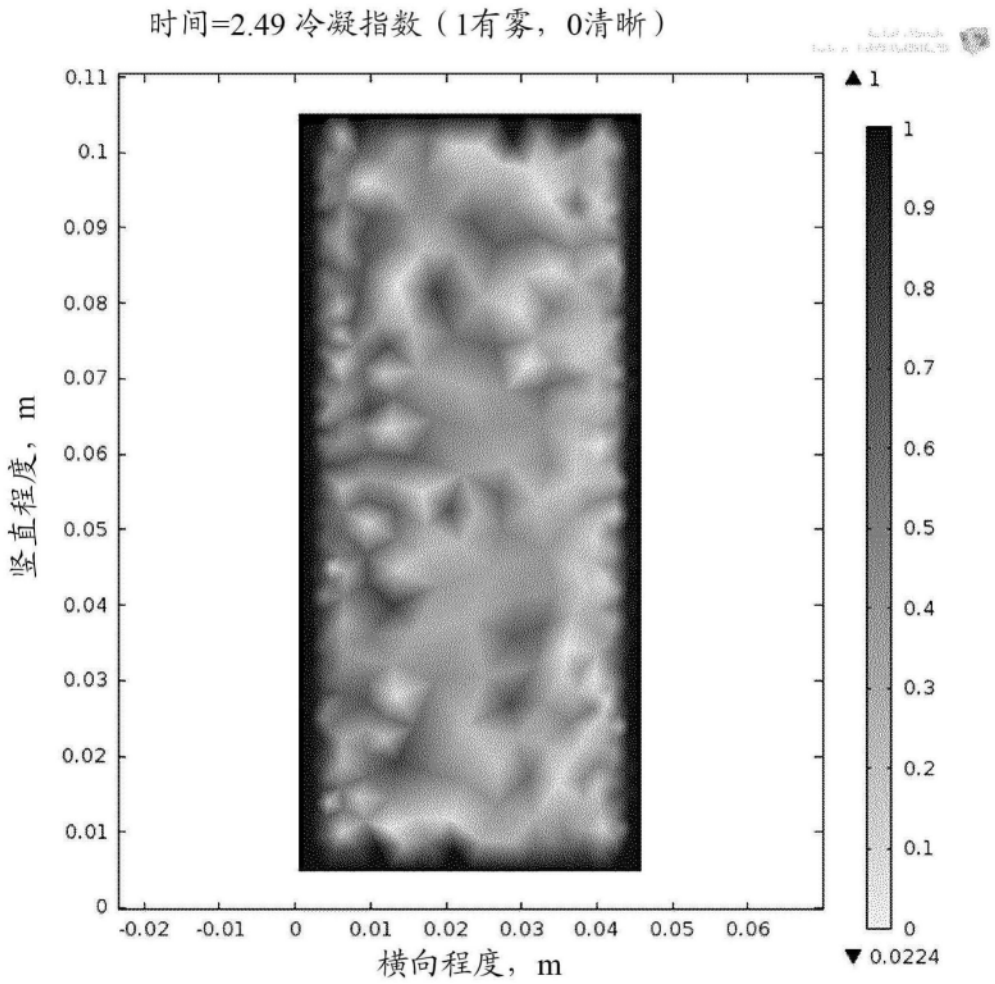

时间=2.49 冷凝指数（1有雾，0清晰）
竖直程度，m
横向程度，m
0.11
0.1
0.09
0.08
0.07
0.06
0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0
-0.02
-0.01
0
0.01
0.02
0.03
0.04
0.05
0.06
▲1
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
▼0.0224

图29D

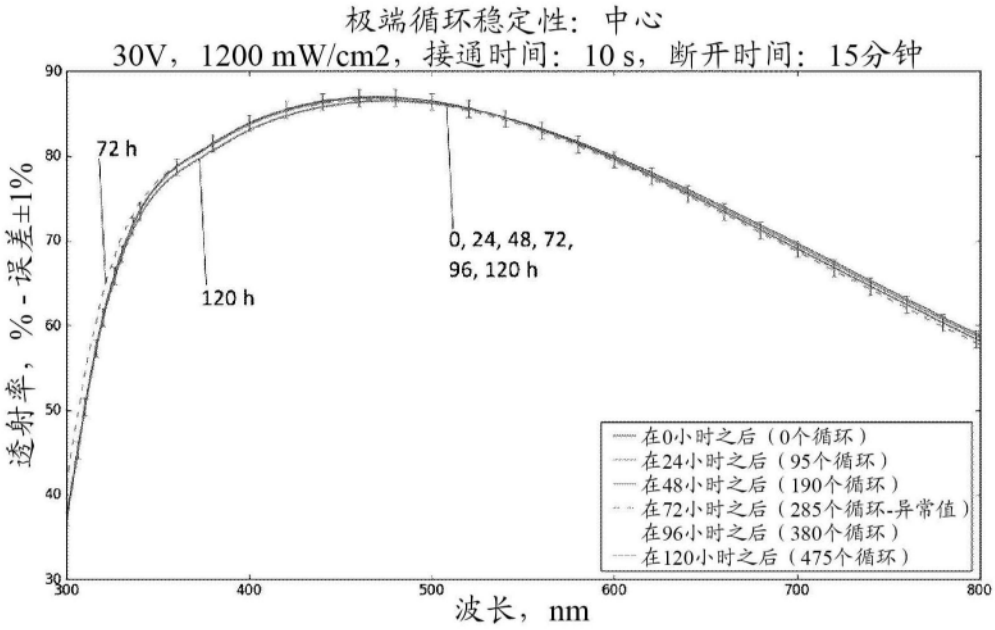

极端循环稳定性：中心
30V，1200 mW/cm2，接通时间：10 s，断开时间：15分钟
透射率，% - 误差±1%
波长，nm
72 h
120 h
0, 24, 48, 72,
96, 120 h
在0小时之后（0个循环）
在24小时之后（95个循环）
在48小时之后（190个循环）
在72小时之后（285个循环-异常值）
在96小时之后（380个循环）
在120小时之后（475个循环）

图30A

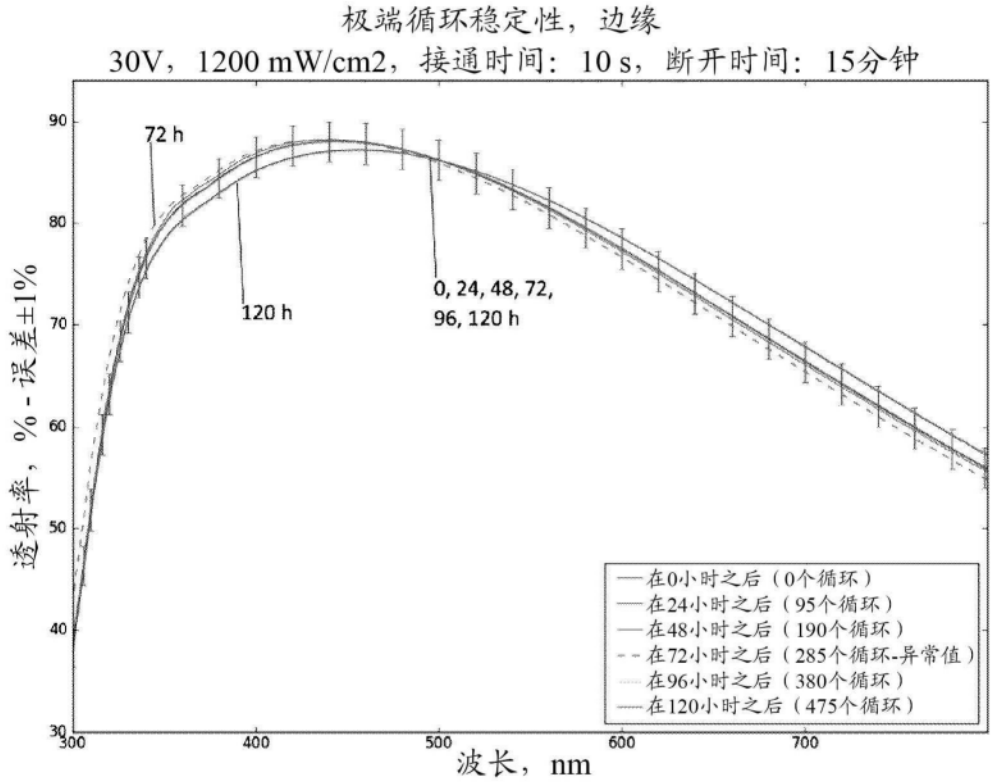

极端循环稳定性，边缘
30V，1200 mW/cm2，接通时间：10 s，断开时间：15分钟
透射率，% - 误差±1%
波长，nm
72 h
120 h
0, 24, 48, 72,
96, 120 h
在0小时之后（0个循环）
在24小时之后（95个循环）
在48小时之后（190个循环）
在72小时之后（285个循环-异常值）
在96小时之后（380个循环）
在120小时之后（475个循环）

图30B

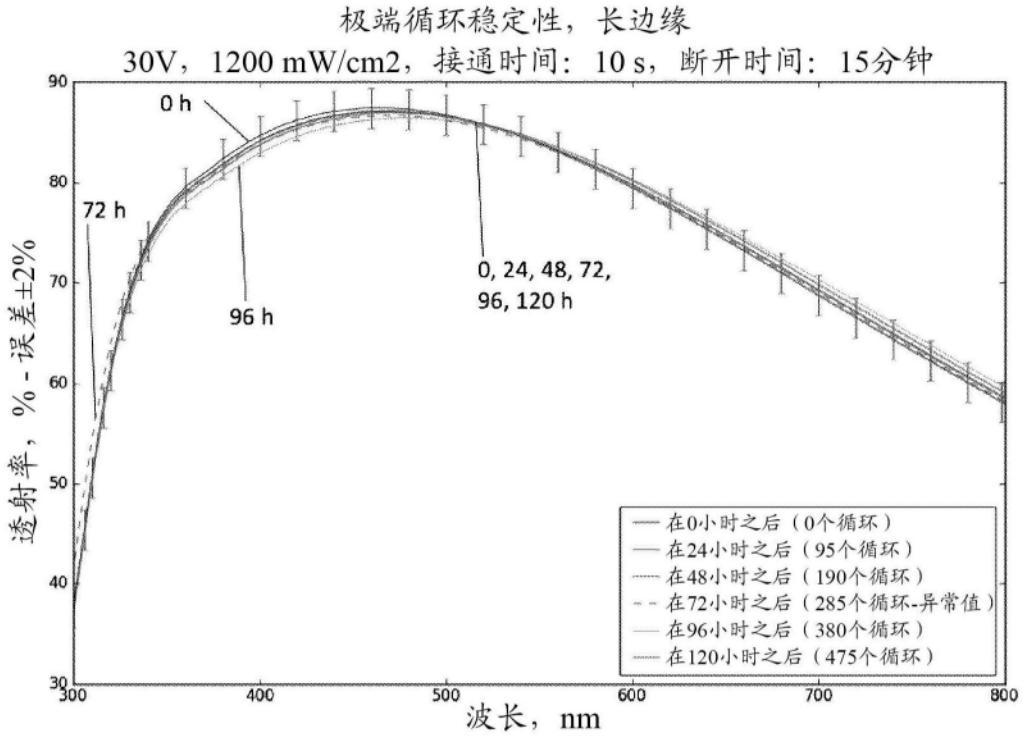

极端循环稳定性，长边缘
30V，1200 mW/cm2，接通时间：10 s，断开时间：15分钟
0 h
72 h
96 h
0, 24, 48, 72,
96, 120 h
透射率，% - 误差±2%
波长，nm
在0小时之后（0个循环）
在24小时之后（95个循环）
在48小时之后（190个循环）
在72小时之后（285个循环-异常值）
在96小时之后（380个循环）
在120小时之后（475个循环）

图30C

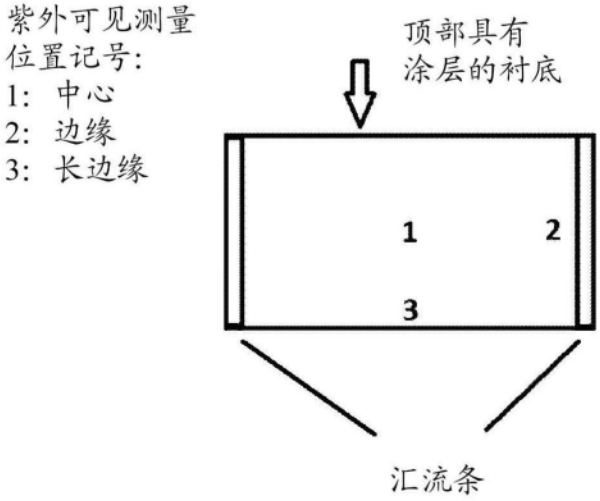

紫外可见测量
位置记号：
1：中心
2：边缘
3：长边缘
顶部具有
涂层的衬底
1
2
3
汇流条

图30D

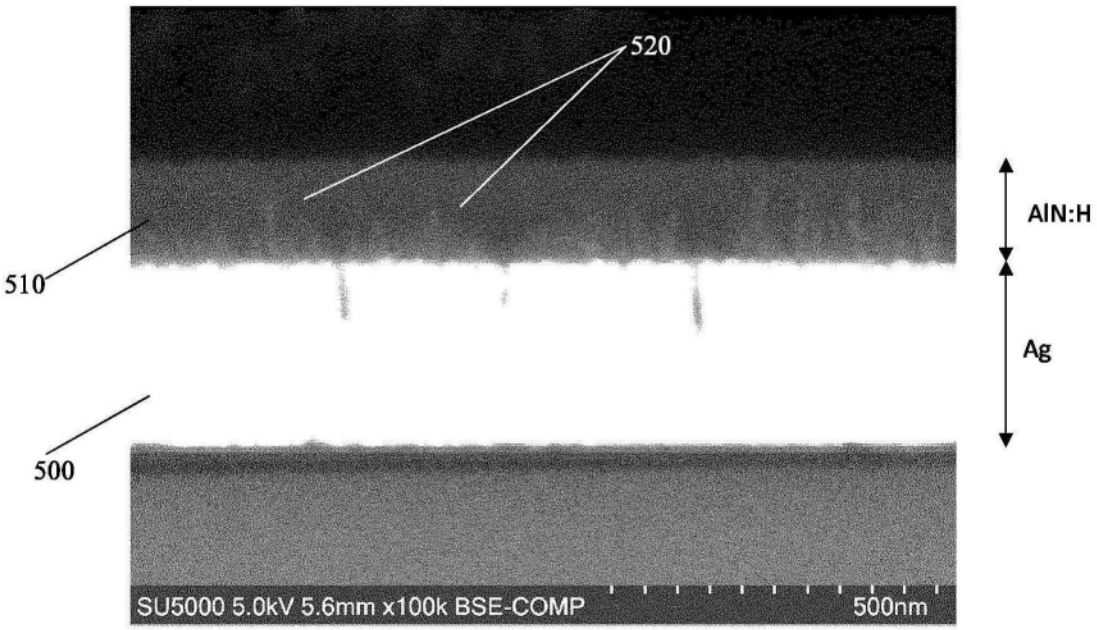

520
510
AlN:H
Ag
500
SU5000 5.0kV 5.6mm x100k BSE-COMP
500nm

图31

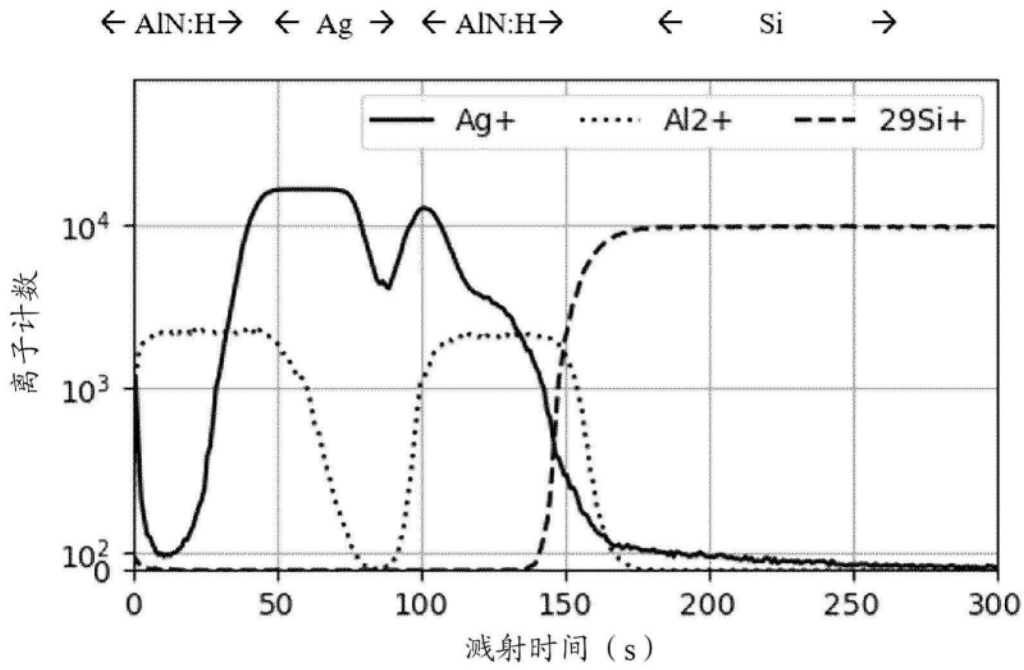

← AlN:H→ ← Ag → ← AlN:H→ ← Si →
Ag+
Al2+
29Si+
离子计数
10^4
10^3
10^2
0
0
50
100
150
200
250
300
溅射时间（s）

图32

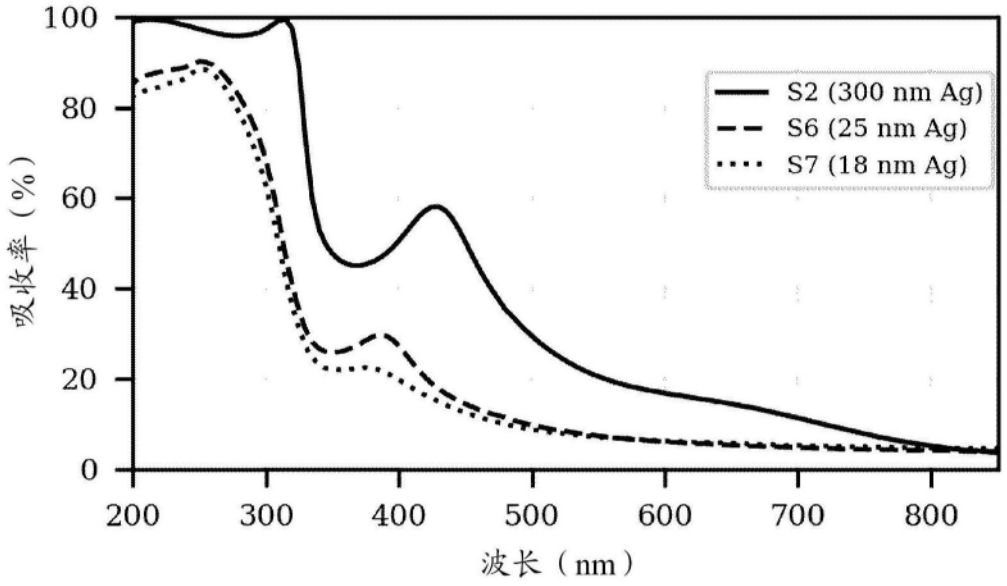

100
80
60
40
20
0
吸收率（%）
200
300
400
500
600
700
800
波长（nm）
S2 (300 nm Ag)
S6 (25 nm Ag)
S7 (18 nm Ag)

图33