



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105408774 B

(45)授权公告日 2018.04.17

(21)申请号 201480038909.4

(22)申请日 2014.04.30

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105408774 A

(43)申请公布日 2016.03.16

(30)优先权数据

61/820,407 2013.05.07 US

61/877,568 2013.09.13 US

61/954,767 2014.03.18 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.01.07

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/036090 2014.04.30

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/182520 EN 2014.11.13

(73)专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72)发明人 K·阿迪比 S·D·哈特

K·W·科齐三世 C·A·保尔森

P·A·萨琴科 J·J·普莱斯

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 徐鑫 项丹

(51)Int.Cl.

G02B 1/14(2015.01)

G02B 1/115(2015.01)

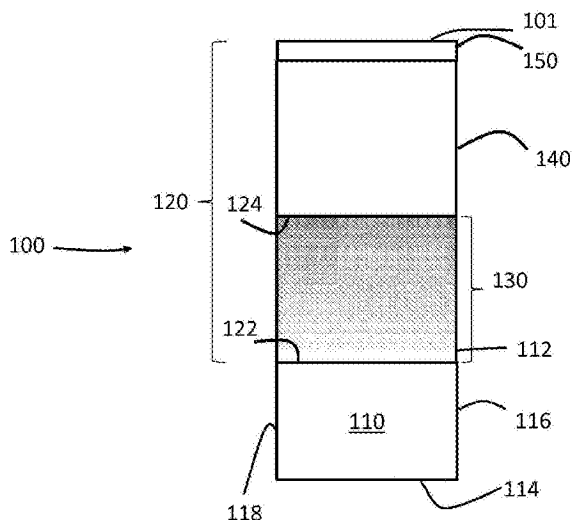
审查员 陈春艳

(54)发明名称

具有梯度层的耐划痕制品

(57)摘要

本发明的实施方式属于展现出耐划痕性和改善的光学性质的制品。在一些例子中,在光源下,以偏离垂直入射约为0-60度的入射照射角观察时,制品(100)展现出小于或等于约2的色移。在一个或多个实施方式中,制品(100)包括基材(110)和布置在基材上的光学膜(120)。光学膜包括耐划痕层(140)和折射率梯度。在一个或多个实施方式中,折射率包括如下折射率,其从基材和光学膜之间的界面处的第一表面(122)到第二表面(124)是增加的。可以由组成梯度和/或孔隙度梯度形成折射率梯度。



1. 一种制品,所述制品包括:

具有表面的基材;以及

布置在所述表面上并形成涂覆表面的光学膜,所述光学膜包括布置在所述基材上的第一表面以及第二表面,所述第一表面具有第一折射率,所述第二表面的折射率大于所述第一折射率,所述光学膜包括折射率梯度,所述折射率梯度包括沿着厚度从所述第一表面到所述第二表面发生增加的折射率,

所述制品包括12-30GPa的硬度,这是通过用波克威驰压痕仪对所述涂覆表面进行压痕,形成距离所述涂覆表面的表面至少100nm压痕深度的压痕所测得的,以及

在选自国际照明委员会的A系列光源、B系列光源、C系列光源、D系列光源和F系列光源下,以偏离垂直入射为5-60度的入射照射角观察时,所述制品在光波长状态展现出至少80%的平均透射率以及小于或等于2的色移,

色移是采用方程式 $\sqrt{((a^*_2 - a^*_1)^2 + (b^*_2 - b^*_1)^2)}$ 计算得到的,其中, a^*_1 和 b^*_1 表示当以垂直入射观察时所述制品的坐标,而 a^*_2 和 b^*_2 表示当以所述入射照射角观察时所述制品的坐标。

2. 如权利要求1所述的制品,其特征在于,所述制品在光波长状态展现出具有小于或等于10个百分点的平均振幅幅度的平均透射率或者平均反射率。

3. 如权利要求2所述的制品,其特征在于,在所述光波长状态为100nm的选定波长上的透射率的最大振幅幅度为5个百分点。

4. 如权利要求2所述的制品,其特征在于,在所述光波长状态为100nm的选定波长上的透射率的最大振幅幅度为3个百分点。

5. 如权利要求1-4中任一项所述的制品,其特征在于,所述光学膜包括多层。

6. 如权利要求1-4中任一项所述的制品,其特征在于,光学膜的厚度为0.5-3 μm 。

7. 如权利要求1所述的制品,其特征在于,所述折射率以为0.2-0.5/ μm 的平均速率发生增加。

8. 如权利要求1-4中任一项所述的制品,其特征在于,所述光学膜包括光学改性层,并且所述光学改性层包括所述第一表面以及与所述第一表面相对的所述第二表面。

9. 如权利要求1-4中任一项所述的制品,其特征在于,所述光学膜还包括耐划痕层。

10. 一种制品,所述制品包括:

包括基材表面的基材;以及

布置在所述表面上的光学膜,其形成涂覆表面,

所述光学膜包括组成梯度,所述组成梯度包括Si、Al、N和O中的至少两种,

所述制品展现出12-30GPa的平均硬度,其是在所述涂覆表面上,通过用波克威驰压痕仪对所述涂覆表面进行压痕,形成距离所述涂覆表面的表面至少100nm压痕深度的压痕所测得的,以及

当在选自国际照明委员会的A系列光源、B系列光源、C系列光源、D系列光源和F系列光源下,以偏离垂直入射为5-60度的入射照射角观察时,所述制品在光波长状态展现出至少80%的平均透射率以及小于或等于2的色移,

色移是采用方程式 $\sqrt{((a^*_2 - a^*_1)^2 + (b^*_2 - b^*_1)^2)}$ 计算得到的, a^*_1 和 b^*_1 表示当以垂直入射观察时所述制品的坐标, 而 a^*_2 和 b^*_2 表示当以所述入射照射角观察时所述制品的坐标。

11. 如权利要求10所述的制品, 其特征在于, 所述光学膜包括与所述基材表面相邻的第一表面、第二表面以及从所述第一表面延伸到所述第二表面的折射率梯度, 所述第二表面处的折射率大于所述第一表面处的折射率。

12. 如权利要求11所述的制品, 其特征在于, 所述折射率梯度包括正斜率梯度。

13. 如权利要求12所述的制品, 其特征在于, 所述折射率梯度为1.5-2.0。

14. 如权利要求11-13中任一项所述的制品, 其特征在于, 所述光学膜包括光学改性层, 所述光学改性层具有第一表面以及与所述第一表面相对的第二表面, 所述折射率梯度从所述第一表面延伸到所述第二表面。

15. 如权利要求11-13中任一项所述的制品, 其特征在于, 所述折射率梯度包括在所述第一表面处的第一折射率, 所述第一折射率为1.4-1.65, 以及在所述第二表面处的第二折射率, 所述第二折射率为1.7-2.2。

16. 如权利要求10-13中任一项所述的制品, 其特征在于, 所述光学膜包括选自下组中的至少一种梯度: 孔隙度梯度、密度梯度以及弹性模量梯度。

17. 如权利要求16中任一项所述的制品, 其特征在于, 所述光学膜包括耐划痕层, 并且所述孔隙度梯度、密度梯度和弹性模量梯度中的至少一种抑制了桥连在所述基材和所述耐划痕层之间的裂纹生长。

18. 如权利要求10-13中任一项所述的制品, 其特征在于, 所述光学膜包括以下至少一种: Al_2O_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 HfO_2 、 Y_2O_3 、 AlO_xN_y 、 SiO_xN_y 、 SiN_x 和 $SiAl_xO_yN_z$ 。

19. 如权利要求16所述的制品, 其特征在于, 所述光学膜包括形成所述孔隙度梯度的多个纳米孔。

20. 如权利要求10-13中任一项所述的制品, 其特征在于, 所述光学膜包括厚度大于或等于50nm的区域, 所述区域具有为10-60%的平均孔隙度。

21. 一种形成如权利要求1或权利要求10所述制品的方法。

22. 如权利要求21所述的方法, 其特征在于, 产生折射率梯度包括沿着所述厚度改变所述光学膜的组成。

23. 如权利要求22所述的方法, 其特征在于, 改变所述光学膜的组成包括沿着所述光学膜的厚度增加以下一种或多种含量: 氧含量、氮含量、硅含量和铝含量。

24. 如权利要求21所述的方法, 其特征在于, 产生折射率梯度包括沿着所述厚度改变所述光学膜的孔隙度。

25. 如权利要求24所述的方法, 其特征在于, 所述孔隙度为20-35%。

26. 如权利要求21-25中任一项所述的方法, 所述方法还包括降低所述光学膜的光吸收。

27. 如权利要求26所述的方法, 其特征在于, 降低所述光学膜的光吸收包括当所述光学膜布置在所述表面上时, 将所述光学膜暴露于提升的温度或光中的一种。

28. 如权利要求27所述的方法, 其特征在于, 所述提升的温度包括75-300℃的温度范围。

具有梯度层的耐划痕制品

[0001] 本申请根据35U.S.C.§119,要求2014年3月18日提交的美国临时申请系列第61/954,767号、2013年9月13日提交的美国临时申请系列号61/877,568以及2013年5月7日提交的美国临时申请系列号61/820,407的优先权,本文以该申请为基础并将其全文通过引用结合于此。

背景技术

[0002] 本发明涉及具有保留的光学性质的耐划痕制品,更具体地,涉及当以不同入射照射角观察时展现出低色移和高硬度的制品。

[0003] 在消费者电子产品中,覆盖基材通常用于保护产品内的关键器件,用于提供用户界面进行输入和/或显示,和/或提供许多其它功能。此类消费者电子产品包括移动装置,例如智能手机、mp3播放器和平板电脑。这些应用以及其他应用通常还需要耐用(例如耐划痕)覆盖基材,其还具有强的光学性能特性。通常,出于该目的,覆盖基材包含玻璃。

[0004] 在覆盖基材应用中,需要最大光透射率和最小反应率方面的强光学性能。此外,覆盖基材应用要求在反射和/或透射中,随着观察角(或者入射照射角)的变化,所展现或察觉到的颜色没有明显变化。这是因为,如果随着观察角改变,具有明显程度的反射或透射的颜色变化的话,结合了覆盖玻璃的产品的用户会察觉到显示器的颜色或亮度变化,这会降低显示器的察觉质量。对于这些变化,颜色的变化通常是最为明显的,并且可能对于用户而言是最令人讨厌的。

[0005] 已知的覆盖基材包括玻璃和膜组合,在苛刻操作条件下使用之后,其通常展现出划痕。证据表明,由于在单次事件中的锋利接触所引起的损坏是用于移动装置中的此类玻璃-膜覆盖基材的可见划痕的主要来源。一旦在覆盖基材上出现明显划痕,产品的外观下降,这是因为划痕引起光散射的增加,而这可能引起显示器的亮度、透明度和图像对比度的明显下降。明显划痕还影响触摸感应显示器的精度和可靠性。这些划痕,甚至是较不明显的划痕是不好看的,并且会影响产品性能。

[0006] 单次事件划痕损坏可以与磨损损坏形成对比。覆盖基材通常不发生磨损损坏,因为磨损损坏通常是由于与硬的对立面物体(例如,砂、砂砾和砂纸)的往复滑动接触造成的。相反地,用于显示器应用中的覆盖基材通常仅与柔软物体(例如手指)发生往复滑动接触。此外,磨损损坏会产生热量,这会劣化膜材料中的化学键,并对于覆盖玻璃产生剥落和其他类型的损坏。此外,由于通常在较长期情况下而非引起划痕的单次事件中产生磨损损坏,发生磨损损坏的膜材料还会发生氧化,这进一步劣化了膜的耐用性,进而劣化了玻璃-膜层叠的耐用性。引起划痕的单次事件通常不涉及与引起磨损损坏相同的条件,因此,通常用于防止磨损损坏的解决方案可能无法用于预防覆盖基材中的划痕。除此之外,已知的划痕和磨损损坏解决方案通常有损于光学性质。

[0007] 因此,需要新的覆盖基材及其制造方法,其是耐划痕的并且具有良好的光学性能。

发明内容

[0008] 本发明的一个方面属于一种制品,所述制品包括基材,所述基材具有表面和布置在表面上形成涂覆表面的光学膜。在光源下,以偏离垂直入射约为0-60度的入射照射角观察时,一个或多个实施方式的制品展现出小于2的色移。在一些实施方式中,制品在光波长状态展现出至少80%的平均透射率。在光波长状态下,一个或多个实施方式的制品展现出具有小于或等于约10个百分点的平均振幅幅度的平均透射率或者平均反射率。在一些情况下,在光波长状态下,制品在约为100nm的选定波长上所展现出的平均透射率的最大振幅幅度约为5个百分点。在其他情况下,在光波长状态下,制品在约为100nm的选定波长上所展现出的透射率的最大振幅幅度约为3个百分点。

[0009] 光学膜可以包括以下至少一种:Al₂O₃、Nb₂O₅、TiO₂、Ta₂O₅、HfO₂、Y₂O₃、AlO_xN_y、SiO_xN_y、SiN_x和SiAl_xO_yN_z。

[0010] 一个或多个实施方式的光学膜包括多层。光学膜的厚度范围可约为0.5-3μm。在一些实施方式中,光学膜具有布置在基材上的第一表面以及第二表面。在此类实施方式中,第一表面具有第一折射率,第二表面具有第二折射率,所述第二折射率大于所述第一折射率。一个或多个实施方式的光学膜包括折射率梯度,它的折射率沿着厚度从第一表面到第二表面发生增加。在一些实施方式中,折射率梯度包括正斜率梯度。折射率可以沿着折射率梯度以约为0.2-0.5/μm的平均速率增加。一个或多个实施方式的折射率梯度可以约为1.5-2.0。折射率梯度可以包括光学膜的第一表面处的第一折射率(其约为1.4-1.65)以及光学膜的第二表面处的第二折射率(其约为1.7-2.2)。

[0011] 光学膜可以包括组成梯度。在一些情况下,组成梯度包括Si、Al、N和O中的至少两种。

[0012] 一个或多个实施方式的光学膜可以包括光学改性层,其中,所述光学改性层包括光学膜的第一表面以及与第一表面相对的第二表面。在此类实施方式中,光学改性层包括至少一部分或者全部的折射率梯度。

[0013] 一个或多个实施方式的光学膜的平均硬度约为5-30GPa或者约为8-50GPa,这是在(制品的)涂覆表面上,通过用波克威驰(Berkovitch)压痕仪对涂覆表面进行压痕,形成距离涂覆表面的表面至少约100nm压痕深度的压痕所测得的。光学膜可以在光波长状态下展现出大于或等于80%的平均透射率。根据一个或多个实施方式,光学膜包括耐划痕层。在一个或多个替代实施方式中,光学膜包括孔隙度梯度、密度梯度、弹性模量梯度或其组合。在一个变化形式中,光学膜包括耐划痕层以及抑制了桥连在基材和耐划痕层之间的裂纹生长的梯度。在另一个变化形式中,通过孔隙率梯度提供裂纹生长抑制。在一个例子中,孔隙率梯度包括多个纳米孔。在另一个例子中,光学膜具有厚度大于或等于约50nm的区域,所述区域具有约为10-60%的平均孔隙度。

[0014] 本发明的第二个方面属于形成本文所述的制品的方法。在一个或多个实施方式中,方法包括提供具有主表面的基材,将具有厚度的光学膜布置在主表面上,以及沿着光学膜的至少一部分厚度产生折射率梯度。在一个或多个实施方式中,基材包括无定形基材或晶体基材。在光波长状态下,制品可展现出平均幅度小于约5%的平均透光率或平均反光率。根据一个或多个实施方式,方法包括产生折射率梯度,其包括沿着光学膜的至少一部分厚度改变光学膜的组成。改变光学膜的组成可以包括沿着光学膜的至少一部分的厚度增加以下一种或多种含量:氧含量、氮含量、硅含量和铝含量。作为补充或替代,产生折射率梯度

包括沿着厚度改变光学膜的孔隙度。在一个实施方式中,孔隙度范围约为20-35%。

[0015] 在一个或多个实施方式中,方法包括降低光学膜的光吸收。降低光学膜的光吸收可以包括当光学膜布置在表面上的时候,将光学膜暴露于提升的温度和/或光。在一些实施方式中,将光学膜暴露于提升的问题可以包括约为75-300℃的温度范围。

[0016] 下面将详细描述其他特征和优势。通过本说明书,其他特征和优势对于本领域技术人员会是显而易见的,或者通过实践本文所述和附图中的实施方式,本领域技术人员能够得到其他特征和优势。

[0017] 应理解,上面的一般性描述和下面的详细描述都仅仅是示例性的,用来提供理解权利要求书的性质和特点的总体评述或框架。所附附图提供了对本发明的进一步理解,附图被结合在本说明书中并构成说明书的一部分。附图说明了本发明的一个或多个实施方式,并与说明书一起用来解释各种实施方式的原理和操作。

附图说明

[0018] 图1所示是已知的基材和耐划痕材料实施方式;

[0019] 图2所示是包括单层干涉层的已知制品;

[0020] 图3是图2所示制品的反射光谱;

[0021] 图4显示基于图3所示的反射光谱的计算的a*和b*色移范围;

[0022] 图5所示是根据一个或多个实施方式的制品;

[0023] 图6详细显示图5所示制品;

[0024] 图7所示是根据一个或多个替代实施方式的制品;

[0025] 图8是根据一个或多个实施方式的折射率梯度的放大图;

[0026] 图9所示是用于产生实施例A1的折射率梯度的工艺参数;

[0027] 图10显示实施例A1和对比例A2的透射光谱;

[0028] 图11显示在D65光源下,当以10度、20度、30度和60度观察角观察时,实施例B1和比较例B2的反射a*和b*色值;

[0029] 图12显示实施例B1的扫描电子显微镜(SEM)二次电子(SE)图像和组成分布图;

[0030] 图13显示实施例B1的能量色散光谱(EDS)X射线光电子谱图(XPS)深度分布对比图(单位,原子%)以及SEM SE图(同样见图12所示);

[0031] 图14显示实施例C1-C3的吸光率vs波长图;

[0032] 图15显示根据实施例D1的电子束蒸发多孔Al₂O₃的折射率图;

[0033] 图16是模型实施例F1的示意图;

[0034] 图17是模型实施例F1的计算反射率谱图;

[0035] 图18是模型实施例F2的示意图;

[0036] 图19是模型实施例F2的计算反射率谱图;

[0037] 图20是模型实施例F3的示意图;以及

[0038] 图21是模型实施例F3的计算反射率谱图。

[0039] 图22是实施例G1和G2的透射率谱图;以及

[0040] 图23显示F2光源下,实施例G1-G2以及实施例G1-G2中所使用的基材的反射a*和b*色值。

具体实施方式

[0041] 下面详细参考本发明的各个实施方式,它们例子在附图中示出。只要有可能,在所有附图中使用相同的附图标记来表示相同或类似的部分。

[0042] 已知的耐划痕材料,例如 AlN 、 Si_3N_4 、 AlO_xN_y 和 SiO_xN_y ,具有高的折射率,例如约为1.7–2.1。包含耐划痕材料的常用基材是玻璃和塑料基材。玻璃和塑料材料通常具有约为1.45–1.65的折射率。耐划痕材料和基材的这种折射率差异会导致不合乎希望的光学干涉效应。当耐划痕材料的物理厚度约为0.05–10微米时,这些不合乎希望的光学干涉效应可能更为明显。来自耐划痕材料/空气界面10(如图1所示)以及耐划痕材料/基材界面20(如图1所示)的反射波之间的光学干涉会导致产生耐划痕材料30(和/或耐划痕材料30与基材40的组合)的明显颜色的光谱反射振幅,特别是反射。由于光谱反射振幅随着入射照射角发生偏移,反射的颜色随着观察角而发生偏移。观察到的颜色和随着入射照射角发生的色移通常对于装置使用者而言是分散注意力或令人讨厌的,特别是在诸如荧光发光和一些LED发光的锋利光谱特征的照射情况下。

[0043] 可以通过使得界面10和/或20处的反射率最小化,从而降低整个制品的反射振幅和反射的色移,来降低观察到的颜色和色移。对于耐划痕材料,在耐划痕材料/基材界面20处的反射率降低通常是最为可行的,同时保留了耐划痕材料/空气界面10的高耐用性或耐划痕性。降低反射率的各种方式包括在耐划痕材料/基材界面20处使用单光学干涉层(如图2所示)。但是,该选项通常在各种光源下展现出大的透射率和/或反射率振幅。在图2所示的制品中包含单层干涉层。制品包括:碱性铝硼硅酸盐玻璃基材10、物理厚度约为80纳米(nm)的 Al_2O_3 单层干涉层50、物理厚度约为2000nm的 $\text{Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$ 耐划痕层30以及物理厚度约为10nm的 SiO_2 层60。图3显示图2所示制品的模型反射率光谱。光谱在光波长状态展现出幅度约为3.5个百分点的振幅(例如,在约520–540nm波长范围,低反射率约为8.4%,峰值反射率约为12%)至约为8个百分点的振幅(例如,在约400–410nm波长范围,低反射率约为6.5%,峰值反射率约为14.5%)。本文所用术语“幅度”包括整个光波长状态的反射率或透射率峰谷变化(如本文所定义)。本文所用术语“透射率”定义为给定波长范围内,透射过材料(例如,制品、基材或者光学膜或其部分)的入射光功率的百分比。本文所用术语“反射率”类似地定义为给定波长范围内,从材料(例如,制品、基材或者光学膜或其部分)反射的入射光功率的百分比。采用具体谱线宽度来测量透射率和反射率。在一个或多个实施方式中,透射率和反射率表征的光谱分辨率小于5nm或0.02eV。

[0044] 术语“平均幅度”包括光波长状态内,每个可能的100nm波长范围上取平均值的反射率或透射率峰谷变化。如本文所用,“光波长状态”包括约为420–700nm的波长范围。通过该信息,可以计算出,当在不同光源下,以相对于垂直入射的不同入射照射角观察时,所示制品会展现出较大色移,如图4所示。

[0045] 本发明的实施方式使用光学改性层,其包括布置在基材和耐划痕材料之间的多层。在不同光源下,以相对于垂直入射的不同入射照射角观察时,光学改性层实现了无色和/或较小色移方面而言改善的光学性能。

[0046] 本发明的第一个方面属于一种制品,当在光源下,以不同入射照射角观察时,该制品展现出无色。在一个或多个实施方式中,制品展现出小于或等于约2的色移。本文所用术

语“色移”指的是国际照明委员会(“CIE”)L*、a*、b*色度体系下a*和b*的同时变化。例如,可以采用如下方程式: $\sqrt{((a^*_2-a^*_1)^2+(b^*_2-b^*_1)^2)}$,使用当以垂直入射观察时制品的a*和b*坐标(即,a*₁和b*₁)以及当以不同于垂直入射的入射照射角观察时制品的a*和b*坐标(即,a*₂和b*₂),来确定色移,前提是入射照射角不同于垂直入射,并且在一些情况下,与垂直入射之差至少约为2度或者约为5度。不同观察者集合的各种颜色测量表明,当色移约为2时,平均而言,观察者看到两种颜色之间的刚好可注意到的差异。

[0047] 在一些情况下,当在光源下,以不同于垂直入射的各种入射照射角观察时,制品展现出小于或等于2的色移。在一些情况下,色移小于或等于约1.9、小于或等于约1.8、小于或等于约1.7、小于或等于约1.6、小于或等于约1.5、小于或等于约1.4、小于或等于约1.3、小于或等于约1.2、小于或等于约1.1、小于或等于约1、小于或等于约0.9、小于或等于约0.8、小于或等于约0.7、小于或等于约0.6、小于或等于约0.5、小于或等于约0.4、小于或等于约0.3、小于或等于约0.2或者小于或等于约0.1。在一些实施方式下,色移可以约为0。光源可以包括CIE确定的标准光源,包括A光源(表示钨丝发光体)、B光源(模拟日光光源)、C光源(模拟日光光源)、D系列光源(表示自然日光)以及F系列光源(表示各种类型的荧光发光体)。在具体例子中,在CIE F2、F10、F11、F12或D65光源下,当以不同于垂直入射的入射照射角观察时,制品展现出小于或等于约2的色移。入射照射角的范围可以如下所示:约为0-80度、约为0-75度、约为0-70度、约为0-65度、约为0-60度、约为0-55度、约为0-50度、约为0-45度、约为0-40度、约为0-35度、约为0-30度、约为0-25度、约为0-20度、约为0-15度、约为5-80度、约为5-80度、约为5-70度、约为5-65度、约为5-60度、约为5-55度、约为5-50度、约为5-45度、约为5-40度、约为5-35度、约为5-30度、约为5-25度、约为5-20度、约为5-15度,以及其间的所有范围和子范围。在约为0-80度、约为0-60度、约为0-45度或者约为0-30度的入射照射角或者沿着上述入射照射角,制品可展现出本文所述的最大色移。

[0048] 参见图5,根据一个或多个实施方式的制品100可包括基材110以及布置在基材上的光学膜120。基材110包括相对主表面112、114以及相对次表面116、118。如图5所示,光学膜120布置在第一相对主表面112上;但是,光学膜可以布置在第二相对主表面114上和/或一个或两个相对主表面上,作为布置在第一相对主表面112上的补充或替代。制品100可包括涂覆表面101。

[0049] 光学膜120包括至少一种材料的至少一层。术语“层”可包括单层或者可包括一层或多层子层。此类子层可以相互直接接触。子层可以由相同材料形成,或者可以由两种或更多种不同材料形成。在一个或多个替代实施方式中,此类子层可具有布置在其间的不同材料的插入层。在一个或多个实施方式中,层可包括一层或多层毗邻且不间断层和/或一层或多层不连续且间断层(即,由相互相邻的不同材料形成的层)。层或子层可由本领域的任意已知方法形成,包括离散沉积或连续沉积工艺。在一个或多个实施方式中,可仅使用连续沉积工艺形成层,或者可仅使用离散沉积工艺形成层。

[0050] 本文所用术语“布置”包括采用本领域任意已知的方法在表面上涂覆、沉积和/或形成材料。布置的材料可构成本文所定义的层。表述“布置在...上”包括在表面上形成材料从而使得材料与表面直接接触的情况,还包括在表面上形成材料,其中在布置的材料和表面之间具有一种或多种插入材料的情况。插入材料可构成本文所定义的层。

[0051] 在一个或多个实施方式中,制品100展现出大于或等于约8GPa、大于或等于约

10GPa、大于或等于约14GPa、大于或等于约18GPa的平均硬度,这是在涂覆表面101上,通过用波克威驰压痕仪对涂覆表面进行压痕,形成距离涂覆表面的表面至少约100nm压痕深度的压痕所测得的。在一些实施方式中,制品的平均硬度范围如下:约5GPa-30GPa、约6GPa-30GPa、约7GPa-30GPa、约8GPa-30GPa、约9GPa-30GPa、约10GPa-30GPa、约12GPa-30GPa、约5GPa-28GPa、约5GPa-26GPa、约5GPa-24GPa、约5GPa-22GPa、约5GPa-20GPa、约12GPa-25GPa、约15GPa-25GPa、约16GPa-24GPa、约18GPa-22GPa,以及其间的所有范围和子范围。

[0052] 在一个或多个实施方式中,制品100还展现出耐磨损性。在一些实施方式中,通过本领域已知方法测量耐磨损性,例如使用耐摩擦牢度测定器(Crockmeter)、泰伯磨损仪(Taber abraser)以及其他类似标准仪器所使用的那些。例如,使用耐摩擦牢度测定器来确定经受该摩擦的表面的克罗克(Crock)抗性。耐摩擦牢度测定器使得表面与安装在受力臂端部的摩擦尖端或“指”直接接触。耐摩擦牢度测定器所装配的标准指是15毫米(mm)直径的固体丙烯酸类棒。将清洁的标准摩擦布料小片安装在该丙烯酸类指上。然后以900g的压力将指置于样品上,臂在样品上重复地机械来回移动,以期观察耐久性/克罗克抗性的变化。用于本文所述测试的耐摩擦牢度测定器是提供有60转每分钟的均匀敲击频率的电动模型。在题为“用于测试由商用复制产品得到的图像的耐磨性和抗污性的标准测定方法(Standard Test Method for Determination of Abrasion and Smudge Resistance of Images Produced from Business Copy Products)”的ASTM测试步骤F1319-94中描述了耐摩擦牢度测定器测试,其全文通过引用结合入本文。本文所述的涂覆制品的克罗克抗性或耐用性是通过按照ASTM测试过程F1319-94所定义的特定次数的擦拭之后进行光学(例如反射率、雾度或透射率)测量来确定的。一次“擦拭”定义为用摩擦尖端或者指进行两次冲击或者一个循环。

[0053] 根据一个或多个实施方式,制品100在光学状态展现出大于或等于约80%的平均透射率。在一个或多个实施方式中,制品100的总反射率(包括镜面反射和漫反射)小于或等于约20%。如本文所用术语“透射率”定义为给定波长范围内,透射过材料(例如,层叠、无机氧化物基材或者光学膜结构或其部分)的入射光功率的百分比。术语“反射率”类似地定义为给定波长范围内,从材料(例如,层叠、无机氧化物基材或者光学膜结构或其部分)反射的入射光功率的百分比。采用具体谱线宽度来测量透射率和反射率。在一个或多个实施方式中,透射率和反射率表征的光谱分辨率小于5nm或0.02eV。

[0054] 具体实施方式的制品100在光学状态可展现出如下平均透射率:大于或等于约80%、大于或等于约82%、大于或等于约85%、大于或等于约90%、大于或等于约90.5%、大于或等于约91%、大于或等于约91.5%、大于或等于约92%、大于或等于约92.5%、大于或等于约93%、大于或等于约93.5%、大于或等于约94%、大于或等于约94.5%或者大于或等于约95%。在一些例子中,制品的总反射率可以小于或等于约20%、小于或等于约15%、小于或等于约10%、小于或等于约9%、小于或等于约8%、小于或等于约7%或者小于或等于约6%。在一些具体实施方式中,制品的总反射率可以小于或等于约6.9%、小于或等于约6.8%、小于或等于约6.7%、小于或等于约6.6%、小于或等于约6.5%、小于或等于约6.4%、小于或等于约6.3%、小于或等于约6.2%、小于或等于约6.1%、小于或等于约6.0%、小于或等于约5.9%、小于或等于约5.8%、小于或等于约5.7%、小于或等于约5.6%或者小于或等于约5.5%。根据一个或多个实施方式,制品100的总反射率可以与基材110的

总反射率相同或者小于基材110的总反射率。

[0055] 在一个或多个实施方式中,制品100在光波长状态展现出较平坦的透射率谱图、反射率谱图或者透射率谱图与反射率谱图。在一些实施方式中,较平坦的透射率和/或反射率谱图包括沿着整个光波长状态或者光波长状态内的波长范围区段小于或等于5个百分点的平均振幅幅度。波长范围区段可以是约50nm、约100nm、约200nm或者约300nm。在一些实施方式中,平均振幅幅度可以如下:小于或等于约4.5个百分点、小于或等于约4个百分点、小于或等于约3.5个百分点、小于或等于约3个百分点、小于或等于约2.5个百分点、小于或等于约2个百分点、小于或等于约1.75个百分点、小于或等于约1.5个百分点、小于或等于约1.25个百分点、小于或等于约1个百分点、小于或等于约0.75个百分点、小于或等于约0.5个百分点、小于或等于约0.25个百分点或者约0个百分点,以及其间的所有范围和子范围。在一个或多个具体实施方式中,制品在光波长状态的约100–200nm的选定波长范围区段展现出如下透射率,其中,谱图的振幅的最大峰约为80%、约为82%、约为84%、约为86%、约为87%、约为88%、约为89%、约为90%、约为91%、约为92%、约为93%、约为95%,或者约为其间的所有范围和子范围以及其间的所有范围和子范围。

[0056] 在一些实施方式中,较为平坦的平均透射率和/或平均反射率包括:沿着光波长状态中的具体波长范围区段的最大振幅幅度,其表述为平均透射率或平均反射率的百分比。还会沿着光波长状态的相同特定波长范围区段测量平均透射率或平均反射率。波长范围区段可以约为50nm、约为100nm或者约为200nm。在一个或多个实施方式中,制品100展现出如下平均透射率和/或平均反射率,其基于百分比的平均振幅幅度小于或等于约10%、小于或等于约5%、小于或等于约4.5%、小于或等于约4%、小于或等于约3.5%、小于或等于约3%、小于或等于约2.5%、小于或等于约2%、小于或等于约1.75%、小于或等于约1.5%、小于或等于约1.25%、小于或等于约1%、小于或等于约0.75%、小于或等于约0.5%、小于或等于约0.25%或者小于或等于约0.1%,以及其间的所有范围和子范围。沿着光波长状态的约为50nm、约为100nm、约为200nm或者约为300nm的波长范围区段,制品可以展现出该基于百分比的平均振幅幅度。例如,沿着约为500–600nm的波长范围(其是光波长状态内约为100nm的波长范围区段),制品可展现出约为85%的平均透射率。沿着相同波长范围(500–600nm),这表示沿着500–600nm的波长范围,制品还可展现出约为3%的基于百分比的振幅幅度,所述振幅幅度为2.55个百分点。

[0057] 基材

[0058] 基材110可包括无定形基材、晶体基材或其组合。基材110可以由人造材料和/或天然存在的材料形成。在一些具体实施方式中,基材110可以具体地排除塑料和/或金属基材。在一个或多个实施方式中,基材展现出约为1.45–1.55的折射率。在具体实施方式中,利用环上球测试,使用至少5个、至少10个、至少15个或者至少20个样品进行测量,基材110在一个或多个相对主表面的表面上可展现出大于或等于0.5%、大于或等于0.6%、大于或等于0.7%、大于或等于0.8%、大于或等于0.9%、大于或等于1%、大于或等于1.1%、大于或等于1.2%、大于或等于1.3%、大于或等于1.4%、大于或等于1.5%或者甚至大于或等于2%的平均断裂应变。在具体实施方式中,基材110在其一个或多个相对主表面的表面上可展现出约为1.2%、约为1.4%、约为1.6%、约为1.8%、约为2.2%、约为2.4%、约为2.6%、约为2.8%或者约为3%的平均断裂应变。

[0059] 合适的基材110可展现出约为30-120GPa的弹性模量(或者杨氏模量)。在一些情况下,基材的弹性模量可以约为30-110GPa、约为30-100GPa、约为30-90GPa、约为30-80GPa、约为30-70GPa、约为40-120GPa、约为50-120GPa、约为60-120GPa、约为70-120GPa,以及其间的所有范围和子范围。

[0060] 在一个或多个实施方式中,无定形基材可包括玻璃,其可以经过强化或者未经过强化。合适的玻璃的例子包括钠钙玻璃、碱性铝硅酸盐玻璃、含碱性硼硅酸盐玻璃以及碱性铝硼硅酸盐玻璃。在一些变化形式中,玻璃可以不含氧化锂。在一个或多个替代实施方式中,基材110可以包括晶体基材,例如玻璃陶瓷基材(其可以经过强化或者未经过强化)或者可也包括单晶结构,例如蓝宝石。在一个或多个具体实施方式中,基材110包括无定形基底(例如玻璃)和晶体包覆(例如,蓝宝石层、多晶氧化铝层和/或尖晶石($MgAl_2O_4$)层)。

[0061] 基材110可以是基本平坦或者片状的,但是其他实施方式可采用弯曲或者任意其他形状或造型的基材。基材110可以是基本上光学透澈、透明和没有光散射的。在此类实施方式中,基材在光波长状态可展现大于或等于约85%、大于或等于约86%、大于或等于约87%、大于或等于88%、大于或等于89%、大于或等于90%、大于或等于91%或者大于或等于92的平均透射率。在一个或多个替代实施方式中,基材110可以是不透明的,或者可以在光波长状态展现出小于约10%、小于约9%、小于约8%、小于约7%、小于约6%、小于约5%、小于约4%、小于约3%、小于约2%、小于约1%或者小于约0%的平均透射率。基材110可任选地展现出颜色,例如白色、黑色、红色、蓝色、绿色、黄色、橙色等。

[0062] 作为补充或替代,出于美观和/或功能原因,基材110的物理厚度可沿其一个或多个尺寸发生变化。例如,基材110的边缘可以相比于基材110的更为中心的区域更厚。根据制品100的应用或用途,基材110的长度、宽度和物理厚度尺寸也可以发生变化。

[0063] 可采用各种不同工艺来提供基材110。例如,当基材110包括无定形基材例如玻璃时,各种成形方法可以包括浮法玻璃工艺以及下拉工艺例如熔合拉制和狭缝拉制。

[0064] 一旦形成,可以对基材110进行强化以形成经强化的基材。本文所用术语“强化的基材”可以表示通过例如用较大离子来离子交换基材表面中的较小离子进行化学强化的基材。但是,也可采用本领域已知的其他强化方法,例如采用热回火或者部分基材之间的热膨胀系数的不匹配来产生压缩应力和中心拉伸区域,以形成经强化的基材。

[0065] 当基材通过离子交换工艺进行化学强化时,用具有相同价态或氧化态的较大的离子来代替或交换基材的表面层内的离子。通常通过将基材浸泡在熔盐浴中进行离子交换工艺,所述熔盐浴包含要与基材中的较小离子发生交换的较大离子。本领域技术人员能够理解,离子交换工艺的参数包括但不限于:浴组成和温度、浸没时间、基材在一种或多种盐浴中的浸没次数、多种盐浴的使用、其它步骤例如退火以及洗涤等,其通常是由以下的因素决定的:基材的组成,所需的压缩应力(CS)、通过强化操作得到的基材的压缩应力层深度(或层深度)。例如,含碱金属的玻璃基材的离子交换可以通过以下方式实现:浸泡在至少一种包含盐的熔盐浴中,所述盐包括例如但不限于较大碱金属离子的硝酸盐、硫酸盐和氯化物。熔盐浴的温度通常约为380℃至高至约450℃,同时浸泡时间约为15分钟至高至约40小时。但是,也可以采用与上述不同的温度和浸泡时间。

[0066] 另外,在以下文献中描述了在多种离子交换浴中浸没玻璃基材(在浸泡之间进行洗涤和/或退火步骤)的离子交换工艺的非限制性例子: Douglas C. Allan等人于2009年7月

10日提交的题为“Glass with Compressive Surface for Consumer Applications(用于消费者应用的具有压缩表面的玻璃)”的美国专利申请第12/500,650号,其要求2008年7月11日提交的美国临时专利申请第61/079,995号的优先权,其中,通过在不同浓度的盐浴中多次浸泡,进行连续的离子交换处理,从而对玻璃基材进行强化;以及2012年11月20日公告的Christopher M.Lee等人的题为“Dual Stage Ion Exchange for Chemical Strengthening of Glass(用于对玻璃进行化学强化的多阶段离子交换)”的美国专利8,312,739,其要求2008年7月29日提交的美国临时专利申请第61/084,398号的优先权,其中,玻璃通过以下方式进行强化:首先在用流出离子稀释的第一浴中进行离子交换,然后在第二浴中浸泡,所述第二浴的流出离子浓度小于第一浴。美国专利申请第12/500650号和美国专利第8,312,739号的内容全文参考结合于此。

[0067] 可以基于中心拉伸(CT)、表面CS和层深度(DOL)的参数对通过离子交换所实现的化学强化程度进行定量化。可以在强化的玻璃的表面附近或其内的各个深度处测量表面CS。最大CS值可以包括在强化基材的表面(CS_s)测得的CS。CT是计算用于玻璃基材内与压缩应力层相邻的内部区域,其可以由CS、物理厚度t和DOL计算得到。采用本领域已知的那些方式测量CS和DOL。此类方式包括但不限于,使用诸如Luceo有限公司(日本东京)制造的FSM-6000或者类似的商用仪器,来测量表面应力(FSM),测量CS和DOL的方法如ASTM 1422C-99所述,题为“Standard Specification for Chemically Strengthened Flat Glass(用于化学强化的平坦玻璃的标准规格)”和ASTM 1279.19779“Standard Test Method for Non-Destructive Photoelastic Measurement of Edge and Surface Stresses in Annealed, Heat-Strengthened, and Fully-Tempered Flat Glass(用于退火的、热强化的、完全回火的平坦玻璃中的边缘和表面应力的非破坏性光弹性测量的标准测试方法)”,其全文通过引用结合入本文。表面应力测量依赖于应力光学系数(SOC)的精确测量,其与玻璃基材的双折射相关。进而通过本领域已知的那些方法来测量SOC,例如纤维和四点弯曲方法(它们都参见ASTM标准C770-98(2008)所述,题为“Standard Test Method for Measurement of Glass Stress-Optical Coefficient(用于测量玻璃的应力-光学系数的标准测试方法)”,其全文通过引用结合入本文)以及块圆柱体方法。CS和CT之间的关系如下式(1)所示:

$$[0068] \quad CT = (CS \cdot DOL) / (t - 2DOL) \quad (1),$$

[0069] 式中,t是玻璃制品的物理厚度(μm)。在本发明的各部分中,CT和CS的单位是兆帕斯卡(MPa),物理厚度t的单位是微米(μm)或毫米(mm),以及DOL的单位是微米(μm)。

[0070] 在一个实施方式中,强化的基材110的表面CS可以大于或等于250MPa、大于或等于300MPa,例如大于或等于400MPa、大于或等于450MPa、大于或等于500MPa、大于或等于550MPa、大于或等于600MPa、大于或等于650MPa、大于或等于700MPa、大于或等于750MPa或者大于或等于800MPa。强化的基材的DOL可以大于或等于10μm、大于或等于15μm、大于或等于20μm(例如,25μm、30μm、35μm、40μm、45μm、50μm或更大),和/或CT可以大于或等于10MPa、大于或等于20MPa、大于或等于30MPa、大于或等于40MPa(例如,42MPa、45MPa或50MPa或更大)但是小于100MPa(例如,95、90、85、80、75、70、65、60、55MPa或更小)。在一个或多个具体实施方式中,强化的基材具有以下一种或多种性质:表面CS大于500MPa、DOL大于15μm,以及CT大于18MPa。

[0071] 可用于基材的示例性玻璃可包括碱性铝硅酸盐玻璃组合物或者碱性铝硼硅酸盐玻璃组合物,但是也考虑其他玻璃组合物。此类玻璃组合物能够通过离子交换过程进行化学强化。一种示例性玻璃组合物包含 SiO_2 、 B_2O_3 和 Na_2O ,其中, $(\text{SiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3) \geq 66$ 摩尔%,并且 $\text{Na}_2\text{O} \geq 9$ 摩尔%。在一个实施方式中,玻璃组合物包含至少6重量%的氧化铝。在另一个实施方式中,基材包含具有一种或多种碱土氧化物,从而碱土氧化物的含量至少为5重量%的玻璃组合物。在一些实施方式中,合适的玻璃组合物还包含 K_2O 、 MgO 和 CaO 中的至少一种。在一个特定实施方式中,用于基材的玻璃组合物可包含:61-75摩尔%的 SiO_2 ;7-15摩尔%的 Al_2O_3 ;0-12摩尔%的 B_2O_3 ;9-21摩尔%的 Na_2O ;0-4摩尔%的 K_2O ;0-7摩尔%的 MgO ;以及0-3摩尔%的 CaO 。

[0072] 适合基材的另一种示例性玻璃组合物包含:60-70摩尔%的 SiO_2 ;6-14摩尔%的 Al_2O_3 ;0-15摩尔%的 B_2O_3 ;0-15摩尔%的 Li_2O ;0-20摩尔%的 Na_2O ;0-10摩尔%的 K_2O ;0-8摩尔%的 MgO ;0-10摩尔%的 CaO ;0-5摩尔%的 ZrO_2 ;0-1摩尔%的 SnO_2 ;0-1摩尔%的 CeO_2 ;小于50ppm的 As_2O_3 ;以及小于50ppm的 Sb_2O_3 ;其中 $12 \text{ 摩尔} \% \leq (\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) \leq 20 \text{ 摩尔} \%$, $0 \text{ 摩尔} \% \leq (\text{MgO}+\text{CaO}) \leq 10 \text{ 摩尔} \%$ 。

[0073] 适合基材的另一种示例性玻璃组成包含:63.5-66.5摩尔%的 SiO_2 ;8-12摩尔%的 Al_2O_3 ;0-3摩尔%的 B_2O_3 ;0-5摩尔%的 Li_2O ;8-18摩尔%的 Na_2O ;0-5摩尔%的 K_2O ;1-7摩尔%的 MgO ;0-2.5摩尔%的 CaO ;0-3摩尔%的 ZrO_2 ;0.05-0.25摩尔%的 SnO_2 ;0.05-0.5摩尔%的 CeO_2 ;小于50ppm的 As_2O_3 ;以及小于50ppm的 Sb_2O_3 ;其中 $14 \text{ 摩尔} \% \leq (\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) \leq 18 \text{ 摩尔} \%$,且 $2 \text{ 摩尔} \% \leq (\text{MgO}+\text{CaO}) \leq 7 \text{ 摩尔} \%$ 。

[0074] 在一个具体实施方式中,适用于基材120的碱性铝硅酸盐玻璃组合物包含氧化铝、至少一种碱金属以及,在一些实施方式中大于50摩尔%的 SiO_2 ,在另一些实施方式中至少58摩尔%的 SiO_2 ,以及其他实施方式中至少60摩尔%的 SiO_2 ,其中比例 $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3}{\sum \text{改性剂}} > 1$,

其中比例的组分以摩尔%计,改性剂是碱金属氧化物。在具体实施方式中,该玻璃组合物包含:58-72摩尔%的 SiO_2 ;9-17摩尔%的 Al_2O_3 ;2-12摩尔%的 B_2O_3 ;8-16摩尔%的 Na_2O ;以及0-4摩尔%的 K_2O ,其中比例 $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3}{\sum \text{改性剂}} > 1$ 。

[0075] 在另一个实施方式中,基材可包括碱性铝硅酸盐玻璃组合物,其包含:64-68摩尔%的 SiO_2 ;12-16摩尔%的 Na_2O ;8-12摩尔%的 Al_2O_3 ;0-3摩尔%的 B_2O_3 ;2-5摩尔%的 K_2O ;4-6摩尔%的 MgO ;以及0-5摩尔%的 CaO ,其中 $66 \text{ 摩尔} \% \leq \text{SiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3+\text{CaO} \leq 69 \text{ 摩尔} \%$; $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO} > 10 \text{ 摩尔} \%$; $5 \text{ 摩尔} \% \leq \text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO} \leq 8 \text{ 摩尔} \%$; $(\text{Na}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2 \text{ 摩尔} \%$; $2 \text{ 摩尔} \% \leq \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 6 \text{ 摩尔} \%$;以及 $4 \text{ 摩尔} \% \leq (\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 10 \text{ 摩尔} \%$ 。

[0076] 在一个替代实施方式中,基材可包括碱性铝硅酸盐玻璃组合物,其包含:大于或等于2摩尔%的 Al_2O_3 和/或 ZrO_2 或者大于或等于4摩尔%的 Al_2O_3 和/或 ZrO_2 。

[0077] 其中,基材110包括晶体基材,基材可以包括单晶体,其可以包括 Al_2O_3 。此类单晶体基材被称作蓝宝石。晶体基材的其他合适材料包括多晶氧化铝层和/或尖晶石(MgAl_2O_4)。

[0078] 任选地,晶体基材110可包括玻璃陶瓷基材,其可以经过强化或者未经过强化。合适的玻璃陶瓷的例子可以包括 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系(即,LAS体系)玻璃陶瓷、 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-$

SiO₂体系(即,MAS体系)玻璃陶瓷,和/或包括具有β-石英固溶体、β-锂辉石ss、堇青石和二硅酸锂的主晶相的玻璃陶瓷。可以采用本文所揭示的化学强化工艺对玻璃陶瓷基材进行强化。在一个或多个实施方式中,MAS体系玻璃陶瓷基材可以在Li₂SO₄熔盐中进行强化,从而可以发生2Li⁺被Mg²⁺交换。

[0079] 根据一个或多个实施方式的基材110可具有约为100μm至5mm的物理厚度。示例性基材110的物理厚度范围约为100–500μm,例如,100、200、300、400或500μm。其他示例性基材110的物理厚度范围约为500–1000μm,例如500、600、700、800、900或者1000μm。基材110的物理厚度可以大于约1mm,例如约为2、3、4或者5mm。在一个或多个具体实施方式中,基材110的物理厚度可以小于或等于2mm,或者小于1mm。基材110可经过酸性抛光或者任意其他方式的处理,以去除或减少表面瑕疵的影响。

[0080] 光学膜

[0081] 如图5–6所示,光学膜120可包括多层130、140、150。还可在光学膜120中包含额外的层。此外,在一些实施方式中,可以在基材110与光学膜120的相对侧上(即,主表面114上)布置一层或多层膜或层。

[0082] 光学膜120的物理厚度范围可以约为0.5–3μm。在一些情况下,光学膜120的物理厚度可以是如下范围:约为0.5–2.9μm、约为0.5–2.8μm、约为0.5–2.7μm、约为0.5–2.6μm、约为0.5–2.5μm、约为0.5–2.4μm、约为0.5–2.3μm、约为0.5–2.2μm、约为0.5–2.1μm、约为0.5–2μm、约为0.75–3μm、约为1–3μm、约为1.1–3μm、约为1.2–3μm、约为1.3–3μm、约为1.4–3μm或者约为1.5–3μm,以及其间的所有范围和子范围。

[0083] 光学膜120可展现出大于约5GPa的平均硬度,这是在涂覆表面101上,通过用波克威驰压痕仪对表面进行压痕,形成具有(由涂覆表面101测得的)至少约100nm压痕深度的压痕所测得的。例如,光学膜120可展现出如下范围的平均硬度:约为6–30GPa、约为7–30GPa、约为8–30GPa、约为9–30GPa、约为10–30GPa、约为12–30GPa、约为5–28GPa、约为5–26GPa、约为5–24GPa、约为5–22GPa、约为5–20GPa、约为12–25GPa、约为15–25GPa、约为16–24GPa、约为18–22GPa,以及其间的所有范围和子范围。

[0084] 在一个或多个实施方式中,光学膜包括:布置在基材110的主表面112上的光学改性层130、布置在光学改性层130上的耐划痕层140以及布置在耐划痕层140上的任选的包覆层150。在所示的实施方式中,光学改性层130布置在基材110和耐划痕层140之间,从而对基材110和耐划痕层140之间的界面进行改性。

[0085] 如本文所述,光学膜120包括折射率梯度,其可形成部分或全部的光学改性层130。折射率梯度通过如下方式对基材110和耐划痕层140之间的界面进行改性:使得在不同光源下,当以不同于垂直入射的各种入射观察角对制品进行观察时,反射率和吸收最小化、透射率最大化并降低色移。本文所述的折射率的实施方式采用基于干涉和基于非干涉的结构提供了该改性。

[0086] 折射率梯度可沿着一部分或者全部光学膜120延伸。在一个或多个实施方式中,光学膜120包括基材110和光学膜120之间的界面处的第一表面122,以及第二表面124。光学膜120的第一表面122处或者与第一表面122相邻处的折射率可以小于光学膜120的第二表面处或者与第二表面相邻处的折射率。在图5–6所示的实施方式中,第一表面122形成光学改性层130的一端,第二表面124形成光学改性层的相对端。在此类实施方式中,光学改性层包

括了全部的折射率梯度。在一个或多个实施方式中,折射率梯度从第一表面122延伸到第二表面124,其可以位于沿着耐划痕层140的部分,如图7所示。在一个或多个实施方式中,沿着第一表面122和第二表面124之间的光学膜的厚度,折射率从第一表面122到第二表面124发生增加。

[0087] 折射率梯度范围可以是基材110的折射率到耐划痕层140的折射率。在一个或多个具体实施方式中,折射率梯度的折射率可以约为1.3-2.5。例如,折射率梯度的折射率可以是如下范围:约为1.3-2.4、约为1.3-2.3、约为1.3-2.2、约为1.3-2.1、约为1.3-2、约为1.3-1.9、约为1.3-1.8、约为1.3-1.7、约为1.4-2.5、约为1.5-2.5、约为1.6-2.5、约为1.7-2.5、约为1.8-2.5、约为1.9-2.5,以及其间的所有范围和子范围。在一个或多个实施方式中,第一表面122处或者与第一表面122相邻处的折射率可以是如下范围:约为1.3-1.7、约为1.35-1.7、约为1.4-1.7、约为1.45-1.7、约为1.3-1.65、约为1.3-1.6、约为1.3-1.55,以及其间的所有范围和子范围。第二表面124处或者与第二表面124相邻处的折射率可以是如下范围:约为1.5-2.5、约为1.6-2.5、约为1.7-2.5、约为1.8-2.5、约为1.9-2.5、约为1.5-2.4、约为1.5-2.3、约为1.5-2.2、约为1.5-2.1、约为1.5-2.0,以及其间的所有范围和子范围。

[0088] 在一个或多个实施方式中,折射率梯度中的折射率增加是单独或者连续增加。在相同或其他实施方式中,折射率梯度可以包括正斜率梯度,其中,折射率随着第一表面122到第二表面124的距离增加而增加。在其他实施方式中,除了负斜率区域之外,折射率梯度可包括正斜率区域(折射率随着距离基材的距离增加而增加)。

[0089] 在一些实施方式中,从第一表面122到第二表面124的折射率增加的平均速率范围如下:约为 $0.01/\mu\text{m}$ - $1/\mu\text{m}$ 、约为 $0.01/\mu\text{m}$ - $0.9/\mu\text{m}$ 、约为 $0.01/\mu\text{m}$ - $0.8/\mu\text{m}$ 、约为 $0.01/\mu\text{m}$ - $0.7/\mu\text{m}$ 、约为 $0.01/\mu\text{m}$ - $0.6/\mu\text{m}$ 、约为 $0.1/\mu\text{m}$ - $1/\mu\text{m}$ 、约为 $0.2/\mu\text{m}$ - $1/\mu\text{m}$ 、约为 $0.3/\mu\text{m}$ - $1/\mu\text{m}$ 、约为 $0.4/\mu\text{m}$ - $1/\mu\text{m}$ 、约为 $0.5/\mu\text{m}$ - $1/\mu\text{m}$,以及其间的所有范围和子范围。在一个或多个实施方式中,折射率梯度可以具有如下折射率斜率,当降低或最小化时,导致制品在反射率和/或透射率谱图展现出甚至更小的振幅。在一个或多个实施方式中,作为厚度的函数的折射率梯度的斜率小于或等于约 $1/\mu\text{m}$ 、小于或等于约 $0.75/\mu\text{m}$ 、小于或等于约 $0.5/\mu\text{m}$ 或者小于或等于约 $0.25/\mu\text{m}$,导致制品在整个光波长状态或者光波长状态的选定的波长范围区段具有约为2个百分点的平均振幅幅度。

[0090] 在图8所示的实施方式中,折射率梯度可以由多层不连续子层形成的。在一个或多个实施方式中,多层子层可包括2层或更多层子层、10层或更多层子层、20层或更多层子层、30层或更多层子层、40层或更多层子层、50层或更多层子层、60层或更多层子层、70层或更多层子层、80层或更多层子层、90层或更多层子层、100层或更多层子层、110层或更多层子层、120层或更多层子层、130层或更多层子层、140层或更多层子层、150层或更多层子层,以及其间的所有范围和子范围。虽然本文陈述了光学膜120的厚度、机械性质和光学性质,但是子层的数量没有特别限制。子层可具有相互相同或不同厚度。在一个或多个实施方式中,每一层子层具有具体的折射率,并且当与其他子层结合时,形成折射率梯度的一部分。

[0091] 在一个或多个实施方式中,可以通过组成梯度形成折射率梯度。在此类实施方式中,可以对第一表面122处或者与第一表面122相邻处的组成进行调节,以提供本文所述的折射率,并且第一表面122处或者与第一表面122相邻处的组成可以包括比第二表面124处

或者与第二表面124相邻处的材料展现出较低折射率的材料。可以对第二表面124处或者与第二表面124相邻处的组成进行调节,以提供本文所述的折射率,并且第二表面124处或者与第二表面124相邻处的组成可以包括比第一表面122处或者与第一表面122相邻处所使用的材料展现出较高折射率的材料。例如,当希望低折射率时,可以使用氧化物来代替氮化物。当希望高折射率时,可以使用氮化物。在图8所示的例子中,每层子层具有具体组成,当与其他子层结合时,其形成组成梯度,从而形成折射率梯度。

[0092] 在一个或多个具体实施方式中,组成梯度可以由诸如Si、Al、N、O、C和/或其组合之类的材料形成。在一个或多个具体实施方式中,由Si、Al、N和/或O形成组成梯度。在一个例子中,折射率梯度可以包括硅含量梯度,其中,沿着从第一表面122到第二表面124的折射率梯度的厚度,硅含量下降。在另一个例子中,折射率梯度可以包括铝含量梯度,其中,沿着从第一表面122到第二表面124的折射率梯度的厚度,铝含量增加。在另一个例子中,折射率梯度可以包括氧含量梯度,其中,沿着从第一表面122到第二表面124的折射率梯度的厚度,氧含量下降或者保持恒定。在另一个例子中,折射率梯度可以包括氮含量梯度,其中,沿着从第一表面122到第二表面124的折射率梯度的厚度,氮含量增加或者保持恒定。在一些例子中,折射率梯度包括硅含量梯度、铝含量梯度、氧含量梯度和氮含量梯度中的至少两个、至少三个或者全部四个。

[0093] 在一个或多个实施方式中,可以通过孔隙率梯度形成折射率梯度。在此类实施方式中,可以对第一表面122处或者与第一表面122相邻处的孔隙率进行调节,以提供本文所述的折射率,并且第一表面122处或者与第一表面122相邻处的孔隙率可以包括比第二表面124处或者与第二表面124相邻处的孔隙率更大的孔隙率。可以对第二表面124处或者与第二表面124相邻处的孔隙率进行调节,以提供本文所述的折射率,并且第二表面124处或者与第二表面124相邻处的孔隙率可以包括比第一表面122处或者与第一表面122相邻处的孔隙率更小的孔隙率。

[0094] 在一个或多个具体实施方式中,可以通过在光学膜120的具体位置中包含多个纳米孔,来形成孔隙率梯度。形成或提供所述多个纳米孔的材料没有特别的限制,可以包括如下材料,例如:Si、Al、N、O、C,及其组合。适用于产生孔隙率梯度的材料还包括TiO₂、Nb₂O₅、HfO₂、ZrO₂、氧化铟锡(ITO)、ZnO、MgO,以及其他已知的光学材料。在一个或多个实施方式中,光学膜120(或者,在具体实施方式中,光学改性层130)可以包括厚度大于或等于10nm、大于或等于25nm、大于或等于50nm或者大于或等于100nm并且平均孔隙度约为5-75%的区域。在一些实施方式中,该区域的孔隙率范围如下:约为5%-70%、约为5%-65%、约为5%-60%、约为5%-55%、约为5%-50%、约为5%-45%、约为5%-40%、约为10%-75%、约为15%-75%、约为20%-75%、约为25%-75%、约为30%-75%、约为35%-75%、约为40%-75%、约为20%-40%、约为20%-35%,以及其间的所有范围和子范围。孔隙度梯度可以具有约为20-35%的平均孔隙度。

[0095] 在一个或多个具体实施方式中,制品可包括基材、多孔光学改性层(其包含例如多孔和非多孔Al₂O₃)以及耐划痕层(其包含AlO_xN_y)。在一些实施方式中,多孔Al₂O₃可以被认为是SiO₂形成的层或子层的替代品。多孔层或子层的孔隙度可以如下:使得具有较大孔隙度的层或子层放置成更靠近基材(即,位于第一表面122处或者与第一表面122相邻处),而不具有孔隙度的层或子层放置成位于第二表面124处或者与第二表面124相邻处。在其他实施

方式中,可以结合孔隙度梯度和组成梯度,以提供折射率梯度。

[0096] 在一个或多个替代实施方式中,光学膜120可包括密度梯度和/或弹性模量梯度,作为本文所述的折射率梯度的补充或替代。在一个或多个实施方式中,光学膜120可以为制品提供强度保留性质(例如,借由孔隙度梯度、密度梯度和/或弹性模量梯度)。在此类实施方式中,光学膜可抑制裂纹生长,所述裂纹是在基材110或耐划痕层140中的一个中形成的,并且桥接进入基材110或耐划痕层140中的另一个。在一些实施方式中,光学膜可以与独立层结合或者与多个独立层结合,其中,所述独立层作为裂纹减缓层。这些裂纹减缓层可以具有光学功能或者不具有光学功能。

[0097] 适用于光学改性层130的示例性材料包括:SiO₂、Al₂O₃、GeO₂、SiO、AlO_xN_y、AlN、Si₃N₄、SiO_xN_y、Si_uAl_vO_xN_y、Ta₂O₅、Nb₂O₅、TiO₂、ZrO₂、TiN、MgO、MgF₂、BaF₂、CaF₂、SnO₂、HfO₂、Y₂O₃、MoO₃、DyF₃、YbF₃、YF₃、CeF₃、聚合物、含氟聚合物、等离子体聚合化的聚合物、硅氧烷聚合物、硅倍半氧烷、聚酰亚胺、氟化聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚砜、聚苯砜、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、丙烯酸聚合物、氨基甲酸酯聚合物、聚甲基丙烯酸甲酯,以及本领域已知的其他材料。

[0098] 在一个或多个实施方式中,光学改性层130具有小于或等于约800nm的物理厚度。光学改性层130的物理厚度可以是如下范围:约为10-800nm、约为50-800nm、约为100-800nm、约为150-800nm、约为200-800nm、约为10-750nm、约为10-700nm、约为10-650nm、约为10-600nm、约为10-550nm、约为10-500nm、约为10-450nm、约为10-400nm、约为10-350nm、约为10-300nm,以及其间的所有范围和子范围。在类似或替代实施方式中,光学改性层130的物理厚度范围可以约为0.5-5μm。在一些情况下,光学改性层130的物理厚度可以是如下范围:约为0.5-2.9μm、约为0.5-2.8μm、约为0.5-2.7μm、约为0.5-2.6μm、约为0.5-2.5μm、约为0.5-2.4μm、约为0.5-2.3μm、约为0.5-2.2μm、约为0.5-2.1μm、约为0.5-2μm、约为0.75-5μm、约为1-5μm、约为1.1-3μm、约为1.2-3μm、约为1.3-3μm、约为1.4-3μm或者约为1.5-3μm,以及其间的所有范围和子范围。

[0099] 在一些实施方式中,当以浸入状态测量时,光学改性层在光波长状态展现出小于或等于约2%、小于或等于约1.5%、小于或等于约0.75%、小于或等于约0.5%、小于或等于约0.25%、小于或等于约0.1%或者甚至小于或等于约0.05%的平均反光率。如本文所用术语“浸入状态”包括通过减去或者任意其他方式去除除了涉及光学改性层之外的界面处制品所产生的反射和/或通过移除与空气的界面,来测量平均反射率。在一些情况下,光学改性层可以在其他波长范围,例如约450-650nm、约420-680nm、约420-740nm、约420-850nm或者约420-950nm,展现出该平均反光率。在一些实施方式中,光学改性层在光波长状态展现出大于或等于约90%、大于或等于92%、大于或等于94%、大于或等于96%或者大于或等于98%的平均透射率。

[0100] 一些实施方式的光学膜120包括耐划痕层140,其可以包括无机碳化物、氮化物、氧化物、钻石状材料,或者它们的组合。用于耐划痕层140的合适材料的例子包括金属氧化物、金属氮化物、金属氧氮化物、金属碳化物、金属氧碳化物,和/或其组合。示例性金属包括B、Al、Si、Ti、V、Cr、Y、Zr、Nb、Mo、Sn、Hf、Ta和W。可用于耐划痕层140的材料的具体例子可以包括:Al₂O₃、AlN、AlO_xN_y、Si₃N₄、SiO_xN_y、Si_uAl_vO_xN_y、钻石、钻石状碳、Si_xC_y、Si_xO_yC_z、ZrO₂、TiO_xN_y,及其组合。

[0101] 可以对耐划痕层140的组成进行改性,以提供具体性质(例如,硬度)。在一个或多个实施方式中,耐划痕层140展现出在耐划痕层的主表面上测得的约为5-30GPa的平均硬度,这是在耐划痕层的主表面上,通过用波克威驰压痕仪对表面进行压痕,形成至少约100nm压痕深度的压痕所测得的。在一个或多个实施方式中,耐划痕层140展现出如下范围的平均硬度:约为6-30GPa、约为7-30GPa、约为8-30GPa、约为9-30GPa、约为10-30GPa、约为12-30GPa、约为5-28GPa、约为5-26GPa、约为5-24GPa、约为5-22GPa、约为5-20GPa、约为12-25GPa、约为15-25GPa、约为16-24GPa、约为18-22GPa,以及其间的所有范围和子范围。

[0102] 耐划痕层140的物理厚度可以约为0-3 μm 或者约为1.5-3 μm 。在一些实施方式中,耐划痕层140的物理厚度可以是如下范围:约为1.5-3 μm 、约为1.5-2.8 μm 、约为1.5-2.6 μm 、约为1.5-2.4 μm 、约为1.5-2.2 μm 、约为1.5-2 μm 、约为1.6-3 μm 、约为1.7-3 μm 、约为1.8-3 μm 、约为1.9-3 μm 、约为2-3 μm 、约为2.1-3 μm 、约为2.2-3 μm 、约为2.3-3 μm ,以及其间的所有范围和子范围。在具体实施方式中,耐划痕层140可以较薄,并且可以具有小于约1 μm 的厚度。在一些情况下,单独的光学改性层130或者光学改性层130与基材110的组合提供了一定的硬度(进而提供了耐划痕层),使得可以降低耐划痕层的厚度。例如,耐划痕层140的厚度可以是如下范围:约为1-900nm、约为1-800nm、约为1-700nm、约为1-600nm、约为1-500nm、约为1-400nm、约为1-300nm、约为1-200nm、约为1-100nm、约为100-750nm、约为100-500nm、约为100-250nm、约为250-750nm,以及其间的所有范围和子范围。在一些情况下,光学膜130可以不含耐划痕层。在此类实施方式中,单独的光学改性层130或者光学改性层130与基材110的组合提供了一定水平的硬度,使得制品展现出本文所述的硬度范围,从而为制品赋予耐划痕层或耐磨损性。

[0103] 在一个或多个实施方式中,耐划痕层140的折射率大于或等于约1.7。在一些情况下,耐划痕层140的折射率可以大于或等于约1.8、大于或等于1.9、大于或等于2或者大于或等于2.1。耐划痕层的折射率可以大于基材110的折射率。在具体实施方式中,当以约550nm的波长测量时,耐划痕层的折射率约比基材的折射率大0.05个折射率单位或者约大0.2个折射率单位。

[0104] 一个或多个实施方式的包覆层150可以包括低折射率材料,例如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 GeO_2 、 SiO 、 AlO_xN_y 、 SiO_xN_y 、 $\text{Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$ 、 MgO 、 MgF_2 、 BaF_2 、 CaF_2 、 DyF_3 、 YbF_3 、 YF_3 和 CeF_3 ,以及其他此类材料。包覆层150的折射率可以是如下范围:约为1.3-1.7、约为1.3-1.65、约为1.3-1.6、约为1.3-1.55、约为1.35-1.7、约为1.4-1.7、约为1.45-1.7、约为1.4-1.65,以及其间的所有范围和子范围。

[0105] 包覆层的物理厚度可以是如下范围:约为0-100nm、约为0.1-50nm、约为1-50nm、约为5-50nm、约为10-50nm、约为0-40、约为0-30、约为0-20nm、约为0-10nm、约为0.1-15nm、约为0.1-12nm、约为0.1-10nm、约为0.1-8nm、约为8-12nm、约为9-10nm,以及其间的所有范围和子范围。在一个或多个实施方式中,制品在涂覆表面101(其可以包括包覆层)处的折射率大于或等于约1.7。可以采用基于硅烷的低摩擦材料,通过液体沉积或气相沉积方法,形成包覆层150,包括氟硅烷、烷基硅烷以及硅倍半氧烷等。在一个或多个实施方式中,包覆层可以包括两种或更多种材料或者两层或更多层子层(例如,4层子层或6层子层)。包覆层可以提供减反射功能,特别是当采用多层子层时。子层可以包括不同折射率,并且可以包括具有高折射率(H)和低折射率(L)的层,其中,“高”和“低”是相互相对而言,并且处于减反射膜的

已知范围内。子层可以布置成使得高反射率子层和低反射率子层是交替的。材料或子层可以包括例如 SiO_2 或 SiO_xN_y 。在此类实施方式中,一层或多层子层的厚度可以约为4–50nm,单独而言或者作为组合形式而言。在一些实施方式中,包覆层150可以包括布置在包覆层的下方子层(例如, SiO_2 和/或 SiO_xN_y 层)上的厚度约为0.1–20nm的基于硅烷的低摩擦子层。

[0106] 可以对光学膜120的层的物理厚度和/或光学厚度进行调节,以实现所需的光学性质和机械性质(例如,硬度)。例如,可以将耐划痕层140制造得较薄,例如约为100–500nm,同时仍提供对于划痕、磨损或损坏事件(包括制品掉落到硬表面例如沥青、水泥或砂纸上的掉落事件)的部分抗性。也可以对包覆层物理厚度和/或光学厚度进行调节。当希望甚至更低的总反射率时,可以包含包覆层。还可以包含包覆层以进一步调节制品的颜色。例如,本文所述的光学膜改变 a^* 和 b^* 坐标中的入射照射角使得色移最小化,但是可能还展现出对于反射率谱图的略微倾斜。可以在光学膜120中包含包覆层150并且可以对包覆层的物理厚度和/或光学厚度进行略微调节(例如,约10–14nm),从而在光波长状态上提供甚至更平坦的反射率谱图(或者具有甚至更小幅度的振幅的反射率谱图)。

[0107] 可以采用各种沉积方法,例如,真空沉积技术,例如化学气相沉积(例如,等离子体强化的化学气相沉积和大气压化学气相沉积)、物理气相沉积(例如,反应性或非反应性喷溅或激光烧蚀)、热或电子束蒸发或者原子层沉积,来形成光学膜120。光学膜120的一层或多层可以包括由混合材料形成的纳米孔和/或组成梯度,从而提供特定折射率范围或折射率值。

[0108] 光学膜120的层的物理厚度可以改变小于约1nm或者小于约0.5nm(表示6倍标准偏差的范围),以实现最大目标可重现性(例如,对于反射的F2照射, a^* 和 b^* 变化不超过 ± 0.2)。在一些实施方式中,对于一些应用,可以容忍层的物理厚度的较大变化,同时仍实现本发明所需的目标(例如,对于反射的F2照射, a^* 和 b^* 变化不超过 ± 2.0)。

[0109] 在一些实施方式中,通过向光学膜120和/或制品100添加额外的层,可以改善高角光学性能。在一些情况下,这些额外的层可以延伸反射率光谱具有低幅度振幅的波长(例如,将波长延伸进入近IR波长,例如800nm、900nm或者甚至1000nm)。这导致高入射角的较低振幅和较低颜色,因为大致来说,制品的整个反射光谱在较高光入射角偏移至较短波长。在一些情况下,可以通过调节干涉层设计来实现该带延伸性能,例如,通过允许略微较高的振幅幅度以实现较宽波长带的低振幅,而无需增加更多的层。该带延伸或宽波长带的低振幅(与干涉层的低反射率的带延伸相关)也可用于使得制品能够容忍引起直接沉积过程中的遮蔽的沉积非均匀性、基材曲率、基材造型或者基材形状,或者引起所有层厚度中相对于典型理想目标厚度的明显均匀性相对偏移的其他几何形貌因素。

[0110] 本发明的第二个方面属于形成本文所述的制品的方法。在一个或多个实施方式中,方法包括提供具有主表面的基材,将具有厚度的光学膜布置在主表面上,以及沿着光学膜的至少一部分厚度产生折射率梯度。在一个或多个实施方式中,方法包括通过沿着厚度改变光学膜的组成,来产生折射率梯度。在一些实施方式中,改变光学膜的组成可以包括沿着光学膜的厚度增加或降低氧含量、硅含量、氮含量和/或铝含量。可以通过改变形成光学膜的工艺条件来形成组成梯度。在一个或多个实施方式中,通过改变如下一一种或多种来形成组成梯度:氧流动、供给到材料靶(例如硅和/或铝)的功率以及沉积时间。在一个例子中,通过喷溅形成光学膜,通过改变流入室内的气体量和/或供给到布置在室内的靶的功率来

产生组成梯度。

[0111] 在一个或多个替代实施方式中,产生折射率梯度包括沿着厚度改变光学膜的孔隙度(例如,平均孔隙度范围约为20-35%)。在一个或多个实施方式中,方法可包括使用铝作为光学膜120(以及在一些情况下,光学膜的所有层)的主要金属组成,从而降低提供具有折射率梯度的光学膜所需的喷溅靶、蒸发舟(evaporation boat)或化学前体的数量。例如,在此类实施方式中,采用单Al金属靶的反应性喷溅工艺可以被用于提供包括多孔和非多孔 Al_2O_3 光学改性层(或者通过孔隙度产生的折射率梯度)的光学膜,并且通过调节沉积过程中的氧气、氮气和氩气的相对气体流动和压力来提供 AlO_xN_y 耐划痕层。

[0112] 在一个或多个实施方式中,方法可包括降低光学膜的光吸收。在此类实施方式中,降低光学膜的光吸收可以包括当光学膜布置在表面上的时候,将光学膜暴露于提升的温度和/或光。合适的提升的温度的例子包括约为75-300℃的温度。

[0113] 此外,可以对一个或多个实施方式的光学膜120和/或光学改性层130进行热处理,以使得眼睛感知到的颜色最小化。在一个例子中,方法包括在沉积过程中加热光学膜120和/或光学改性层130,以降低变黄,这甚至在没有后处理的情况下也是轻微的。在该热处理之后,将颜色降低至接近零(即, a^* 和/或 b^* 接近零)。在一些实施方式中,方法包括在沉积之后,在空气中加热光学膜120和/或光学改性层130,以减少颜色。在一个例子中,在约为200℃的温度加热光学膜120和/或光学改性层130持续约1小时。此外,可以使用替代的加热温度(例如,250℃、300℃、400℃或者500℃)。在某些情况下,当基材是化学强化的玻璃基材时,将后处理加热温度处理限制到小于约350℃,以避免此类基材中存在的压缩应力的释放。

[0114] 实施例

[0115] 通过以下实施例进一步阐述本发明的各个实施方式。在以下实施例中,除非另有说明,否则是采用AJA-工业喷溅沉积工具通过反应性喷溅形成光学膜。用于形成光学膜的靶包括硅或铝的3"直径的靶。所使用的反应性气体包括氮气和氩气,氩气用作工作气体或惰性气体。以约为13.56Mhz将射频(RF)功率供给到硅靶。将DC功率供给到铝靶。通过改变如下一种或多种来改变光学膜的组成以形成折射率梯度:氧气流动(sccm)、供给到硅靶的功率(kW)、供给到铝靶的功率(kW)以及沉积时间(秒)。特别地,改性沉积时间以控制沉积的层或子层的厚度。

[0116] 在每个实施例中,使用费尔测量有限公司(Filmetrics, Inc)提供的反光率和透光率测量工具获得诸如透射率谱图和反射率谱图之类的光学数据。为了视觉评估实施例中制造的光学膜和制品的耐划痕性,使用金刚砂砂纸(例如,100C粗砂或220C粗砂的金刚砂砂纸)手动对制品或光学膜进行划痕。

[0117] 实施例A

[0118] 通过提供化学强化的铝硼硅酸盐玻璃基材来形成实施例A1和比较例A2,所述化学强化的铝硼硅酸盐玻璃基材的压缩应力约为900MPa, DOL约为45μm。实施例A1包括具有折射率梯度的光学改性层,其包括 $\text{Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$ 的组成梯度。使用120层子层形成实施例A1的光学膜的组成梯度。在折射率梯度子层上形成耐划痕层。采用表1所示的加工制法形成光学膜。表1所示的每个“步骤”对应于层或子层。在步骤0-120的情况下,形成120层子层。在步骤121中,形成耐划痕层。比较例A2包括具有基本均匀的 $\text{Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$ 组成的单层,厚度约为502nm,

通过椭圆光度法测得。通过喷溅形成比较例A2,没有氧气流入室中,将约40sccm的N₂和20sccm的Ar流入室中,其压力约为3mT。将约为180W的RF供给到Si靶,将约为480W的DC供给到AL靶。沉积时间约为7200秒。

[0119] 表1:实施例A1的加工制法

表 1: 实施例 A1				
恒定气 体流:	N ₂ 流 (sccm)	Ar 流 (sccm)		
	40	20		
步骤	<u>O₂ 流 (sccm)</u>	<u>功率 Si (W)</u>	<u>功率 Al (W)</u>	<u>持续时间 (s)</u>
0	2	400	0	240
1	2	400	50	240
2	2	400	70	240
3	2	400	90	240
4	2	400	110	240
5	2	400	130	240
6	2	400	150	240
7	2	400	170	240
8	2	400	190	240
9	2	400	210	240
10	2	400	230	240
11	2	400	250	240
12	2	400	270	240
13	2	400	290	240
14	2	400	310	240
15	2	380	320	240
16	2	360	330	240
17	2	340	340	240
18	2	320	350	240
19	2	300	360	240
20	2	280	370	240
21	2	260	380	240
22	2	240	390	240

[0120]

[0121]

23	2	220	400	240
24	2	200	410	240
25	2	180	420	240
26	2	160	430	240

[0122]

表 1 (续) : 实施例 A1				
27	2	140	440	240
28	2	120	450	240
29	2	100	460	240
30	2	80	470	240
31	2	60	480	240
32	2	40	480	240
33	2	0	480	240
34	1.98	0	480	240
35	1.96	0	480	240
36	1.94	0	480	240
37	1.92	0	480	240
38	1.9	0	480	240
39	1.88	0	480	240
40	1.86	0	480	240
41	1.84	0	480	240
42	1.82	0	480	240
43	1.8	0	480	240
44	1.78	0	480	240
45	1.76	0	480	240
46	1.74	0	480	240
47	1.72	0	480	240
48	1.7	0	480	240
49	1.68	0	480	240

[0123]

50	1.66	0	480	240
51	1.64	0	480	240
52	1.62	0	480	240
53	1.6	0	480	240
54	1.58	0	480	240
55	1.56	0	480	240
56	1.54	0	480	240
57	1.52	0	480	240
58	1.5	0	480	240
59	1.48	0	480	240
60	1.46	0	480	240
61	1.44	0	480	240
62	1.42	0	480	240
63	1.4	0	480	240
64	1.38	0	480	240
65	1.36	0	480	240
66	1.34	0	480	240
67	1.32	0	480	240
68	1.3	0	480	240
69	1.28	0	480	240

[0124]

表 1 (续) : 实施例 A1				
70	1.26	0	480	240
71	1.24	0	480	240
72	1.22	0	480	240
73	1.2	0	480	240
74	1.18	0	480	240
75	1.16	0	480	240
76	1.14	0	480	240

[0125]

77	1.12	0	480	240
78	1.1	0	480	240
79	1.08	0	480	240
80	1.06	0	480	240
81	1.04	0	480	240
82	1.02	0	480	240
83	1	0	480	240
84	0.98	0	480	240
85	0.96	0	480	240
86	0.94	0	480	240
87	0.92	0	480	240
88	0.9	0	480	240
89	0.88	0	480	240
90	0.86	0	480	240
91	0.84	0	480	240
92	0.82	0	480	240
93	0.8	0	480	240
94	0.78	0	480	240
95	0.76	0	480	240
96	0.74	0	480	240
97	0.72	0	480	240
98	0.7	0	480	240
99	0.68	0	480	240
100	0.66	0	480	240
101	0.64	0	480	240
102	0.62	0	480	240
103	0.6	0	480	240
104	0.58	0	480	240
105	0.56	0	480	240
106	0.54	0	480	240

[0126]

107	0.52	0	480	240
108	0.5	0	480	240
109	0.48	0	480	240
110	0.46	0	480	240
111	0.44	0	480	240
112	0.42	0	480	240
表 1 (续): 实施例 A1				
113	0.4	0	480	240
114	0.38	0	480	240
115	0.36	0	480	240
116	0.34	0	480	240
117	0.32	0	480	240
118	0.3	0	480	240
119	0.28	0	480	240
120	0.26	0	480	240
121	0.24	0	480	10800

[0127] 在实施例A1的光学膜或者比较例A2的单层的沉积过程中,没有对基材进行加热。图9显示用于形成实施例A1的制法图。在表1中,氮气和氩气以所示的恒定气体流量流入反应性喷溅室中,同时改变氧气流的速率。获得实施例A1和比较例A2的透射率谱图,并如图10所示。如图10所示,实施例A1的透射率明显更为平滑,并且在所示的波长范围具有较低的振幅幅度。虽然不希望受到理论的限制,但是发现如本文所述包含包覆层略微增加了透射率(例如1%)。

[0128] 采用金刚砂砂纸对实施例A1和比较例A2进行划痕。实施例A1几乎不展现出眼睛可见的划痕,而比较例A2展现处对于眼睛可见的明显划痕。

[0129] 采用与实施例A1相同的工艺制法形成实施例A3,但是,在光学膜的沉积过程中,将基材加热到约200℃的温度。实施例A3展现出更好的无色性(例如实施例C没有实施例A1看上去那么黄)。

[0130] 实施例B

[0131] 采用强化的铝硅酸盐玻璃基材形成实施例B1和比较例B2。实施例B1包括采用与用于实施例A3相同的工艺制法形成的光学膜,其厚度约为3μm。比较例B2包括三层膜,其包括第一层Al₂O₃层(厚度约为115nm)、第二层Al₁₀xNy(厚度约为2μm)以及第三层SiO₂层(厚度约为32nm)。根据表2A和表2B所示的工艺制法形成比较例B2。

[0132] 表2A:用于实施例B2的流量和靶功率供给

[0133]

材料	Al ₂ O ₃	Al ₁₀ xNy	SiO ₂
Ar (Mag1)	50	75	0
Ar (Mag2)	0	0	0
O ₂ (离子)	40	4	10
Ar (离子)	10	25	25
N ₂ (离子)	0	50	0
DC电流	280	200	
DC电压	80	50	

[0134] 表2B:比较例B2的喷溅工艺条件

[0135]

步骤	沉积/清洁	速率, Å/s	时间 (分钟)	压力, 托	离子枪 (电流, 功率)
1	60 分钟, 泵送	0	60		
2	初始化启动气体	0.00	0.75		
3	Mag 1 Al 清洁	0.00	2.5	5.2-4E	200 瓦, 50 伏
4	Mag 1 Al ₂ O ₃	2.00	6	4-4E	280 瓦, 70 伏

[0136]

5	Mag 1 Al 清洁	0.00			
6	Mag 1 AlON	2.00		6.1-4E	200 瓦, 50 伏
7	SiO ₂ EBG 袋(pocket) 1	3.00			
8	冷却		1.0		
9	关闭		20.0		
总加工时间:		90.3	分钟		

[0137] 评估实施例B1和比较例B2它们各自在D65光源下,以偏离垂直入射10度、20度、30度和60度的入射观察角观察时的反射色点(或色移)。在图11中,绘制实施例B1和比较例B2在不同入射观察角的反射的 a^* 和 b^* 值,并与下方基材的 a^* 和 b^* 色值进行对比。实施例D的 a^* 和 b^* 值更接近下方基材的 a^* 和 b^* 值,表明低色移,例如色移为 ± 0.5 。

[0138] 采用XPS测量实施例B1的光学膜的组成与深度的关系,并检查其横截面扫描电子显微镜(SEM)二次电子(SE)图像。通过用氩离子喷溅光学膜的表面获得XPS数据。采用测量不同Si:Al:N:O比例的恒定组成膜的深度所获得的值,来校准喷溅速率。XPS获得的组成校准用于已知组成的喷溅膜的不同原子的优先喷溅。XPS深度曲线显示硅含量在第一表面处或与第一表面相邻处最高,相反地,Al和N含量在第二表面处或与第二表面相邻处最高。

[0139] 图12具体显示了实施例B1的SEM SE图像以及组成曲线图,其显示实施例B1的光学膜中的铝、硅、氧和氮的相对浓度。通过对破裂表面获得的X射线深度曲线的强度进行积分获得相对强度与深度的关系,来获得组成曲线。虚线“A”表示基材和光学膜之间的界面。如图12所示,在靠近“A”处(或者第一表面处或与第一表面相邻处),硅的相对浓度最高,而铝浓度在光学膜距离“A”的相对端(或者第二表面处或与第二表面相邻处)最高。氮浓度从“A”到光学膜距离“A”的相对端发生明显变化。

[0140] 图13显示XPS深度曲线与原子%的对比以及实施例B1的SEM SE图像。图12和13显示在第一表面处具有 SiO_xN_y 组成的光学膜,但是相信该组成存在于第一表面处的子层中。

[0141] 实施例C

[0142] 制造实施例C1、C2和C3来评价光学膜的热处理对于光吸收(进而对于颜色)的影响。采用与实施例A中所用相同的基材来分别制造实施例C1、C2和C3。在不同温度下,将 $\text{Si}_x\text{Al}_y\text{O}_z\text{N}_w$ 单层沉积到每个基材上。膜具有约为1.6的折射率,并且采用约为2sccm的氩气流量、40sccm的氮气流量以及8sccm的氧气流量进行制造。在压力约为10毫托的室内,将约40W的DC功率供给到Si靶,将约为480W的DC功率供给到Al靶。对于实施例C1、C2和C3,每个实施例的沉积时间为30分钟,并且膜分别是在25℃、100℃和200℃进行沉积。

[0143] 在图14中分别绘制实施例C1、C2和C3的吸光率。如图14所示,可以看出如下趋势:(以较低温度沉积的)实施例C1展现出明显更高的吸光率,特别是在光波长状态的蓝色和绿色部分。所得到的膜具有可见的黄棕色颜色。相反地,(在较高温度沉积的)实施例C2和C3展现出低且平坦的吸光率谱图,这由它们对于眼睛明显透澈和视觉可见的外观所证实。

[0144] 实施例D

[0145] 制备实施例D1,其包括具有折射率梯度的光学膜,其中,所述子层的折射率接近玻璃基材的折射率。实施例D1包括实施例B-C中所用的相同基材,并且包括光学膜,所述光学膜具有包含多孔 Al_2O_3 子层的光学干涉层。形成多孔 Al_2O_3 子层以具有类似于玻璃基材折射率的折射率,其采用电子束蒸发,压力为 $9.5\text{e-}4$ 托、约为25℃的室,氧气流为150sccm、氩气流为100sccm。多孔子层是透明的,在550nm展现出约为1.47的测量折射率,这表明孔隙率水平为25-30%。图15显示实施例D1的折射率。

[0146] 模型实施例E

[0147] 模型实施例E1-E2包括具有通过孔隙度梯度和不同材料的组合形成的折射率梯度的光学膜,如表3所示。通过单层膜沉积实验,采用具有变化或受控的室压力和/或沉积速率,实验地建立通过对于这些不同材料通过改变这些膜的密度或孔隙度所能实现的折射

率。模型实施例E1包括具有孔隙度梯度的 Al_2O_3 的第一子层,以提供约为1.51-1.6的折射率梯度范围。模型实施例E1包括具有孔隙度梯度的 Ta_2O_5 的第二子层,以提供约为1.6-1.95的折射率梯度范围。模型实施例E2包括 Y_2O_3 的第一子层和 Ta_2O_5 的第二子层,以提供约为1.45-2.0的折射率梯度。

[0148] 如表3所示,(采用交替沉积工艺或本文未使用的离子辅助的优化电子束蒸发工艺实现的)非常致密膜的文献值可以扩大光学膜所能够实现的折射率范围,特别是在高折射率或致密材料是有用的第二表面处或者与第二表面相邻处。

[0149] 表3:采用没有离子辅助的电子束蒸发的不同压力下沉积的单层材料,以及所实现的示例性折射率。沉积层以显示可实现的折射率范围,并因此用于形成本文所述的折射率梯度。

[0150]

材料	折射率(550 nm 处)	O_2 流 (sccm)	压力(毫托)	沉积速率 ($\text{\AA}/\text{s}$)	完全致密膜的文献折射率 ¹
低-n Al_2O_3	1.453	100	0.6	1.5	1.65
高-n Al_2O_3	1.609	4	0.044	2.5	1.65
低-n Ta_2O_5	1.586	180	1.2	1.0	2.25
高-n Ta_2O_5	2.037	8	0.09	2.5	2.25
低-n Y_2O_3	1.456	70	0.39	0.5	1.98
高-n Y_2O_3	1.701	4	0.04	2.5	1.98

[0151] ¹Balasubramanian等人,“Comparative study of titanium dioxide thin films produced by electron-beam evaporation and by reactive low-voltage ion-plating (通过电子束蒸发和反应性低压离子镀覆产生的二氧化钛薄膜的对比研究)”, Applied Optics (应用光学),第32卷,第28期,第5594页(1993)。

[0152] 表3所提供的折射率近似地限定了这些实验中所实现的折射率范围的低值和高值。采用交替或优化沉积工艺,甚至可以进一步增加高的折射率。可以通过调节每个沉积过程中的气体压力、基材温度、沉积速率或者气体组成,来得到低值和高值范围之间的折射率,从而在折射率中形成梯度,如上文所述的模型实施例E1和E2。

[0153] 表3所述的所有材料都采用前体材料如氧化物(例如 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 和 Y_2O_3)和氧气(将其加入到室中来制造完全氧化的膜)进行沉积。膜是光学透澈的,在光波长状态上具有低吸收率($<1\%$)和低散射($<1\%$)。添加到这些过程中的唯一工作气体是氧气,其还用于控制室压力。控制压力的其他已知方法,例如添加氩气/氧气混合物或者节流真空阀也可能是有效的。在所示的上述实验中,还改变了沉积速率。

[0154] 模型实施例F

[0155] 实施例F1-F3采用建模来理解制品的反射率谱图和色移,所述制品包括具有光学改性层的光学膜、耐划痕层和包覆层,所述光学改性层具有折射率梯度。基于从形成的各种

材料层和强化的铝硼硅酸盐 (“ABS”) 玻璃基材所收集的折射率数据进行建模。

[0156] 采用沉积到硅晶片上的 $\text{Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$ 混合物的计算重量平均值形成光学改性层的层和子层。通过DC反应性喷溅结合RF双重DC喷溅,利用AJA-工业公司 (AJA-Industries) 提供的喷溅沉积工具的离子辅助,将 $\text{Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$ 的层/子层沉积到硅晶片上。在沉积过程中,将晶片加热到 200°C ,使用直径为3英寸的硅靶和直径为3英寸的铝靶。所使用的反应性气体包括氮气和氧气,氩气用作惰性气体。以13.56Mhz将RF功率供给到硅靶,并将DC功率供给到铝靶。

[0157] 耐划痕层包括 $\text{Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$ 单层,其形成的方式与光学改性层相同。所得到的耐划痕层在550nm具有约为1.95的折射率,采用波克威驰压痕仪在 $\text{Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$ 层表面上测试所测得的硬度大于约15GPa,如上文所述。

[0158] 通过DC反应性喷溅,采用离子辅助,在约为 50°C 的温度下,从硅靶将 SiO_2 包覆层沉积到硅晶片上。以这种方式形成的包覆层被认定为指示物“RS”。

[0159] 采用光谱椭圆对称法测量形成的光学膜和玻璃基材的折射率(与波长的关系)。表4-7包括测得的折射率和散射曲线。对于模型实施例F1-F3的光学改性层中所用的材料1至材料13,消光系数(k值)都设定为零,与得到表7所示的散射曲线的实验相一致。然后将由此实验测得的折射率用于计算各个模型实施例的反射率谱图和角度色移。

[0160] 表4:RS- SiO_2 层的折射率和色散曲线vs波长

[0161]

材料	SiO ₂ -RS	
波长 (nm)	折射率 (n)	消光系数 (k)
246.5	1.52857	0.0
275.2	1.51357	0.0
300.8	1.50335	0.0
324.7	1.49571	0.0
350.2	1.48911	0.0
375.8	1.48374	0.0
399.7	1.47956	0.0
425.2	1.47583	0.0
450.7	1.47269	0.0
476.3	1.47002	0.0
500.2	1.46788	0.0
525.7	1.46589	0.0
549.5	1.46427	0.0
575.0	1.46276	0.0
600.5	1.46143	0.0
625.9	1.46026	0.0
649.7	1.45928	0.0
675.1	1.45835	0.0
700.5	1.45751	0.0
725.9	1.45676	0.0
751.3	1.45609	0.0
775.0	1.45551	0.0
800.4	1.45496	0.0
850.9	1.45399	0.0
899.8	1.45320	0.0
950.2	1.45252	0.0
999.0	1.45195	0.0
1100.0	1.45100	0.0
1199.6	1.45028	0.0
1302.0	1.44971	0.0
1400.8	1.44928	0.0
1499.7	1.44892	0.0
1599.0	1.44863	0.0
1688.4	1.44841	0.0

[0162] 表5: Si_uAl_vO_xN_y层的折射率和色散曲线vs波长

[0163]

材料	SiAlON-195	
波 长 (nm)	折 射 率 (n)	消 光 系 数 (k)
206.6	2.37659	0.21495
225.4	2.28524	0.11270
251.0	2.18818	0.04322
275.5	2.12017	0.01310
300.9	2.06916	0.00128
324.6	2.03698	0.0
350.2	2.01423	0.0
360.4	2.00718	0.0
371.2	2.00059	0.0
380.3	1.99562	0.0
389.9	1.99090	0.0
400.0	1.98640	0.0
410.5	1.98213	0.0
421.7	1.97806	0.0
430.5	1.97513	0.0
439.7	1.97230	0.0
449.2	1.96958	0.0
459.2	1.96695	0.0
469.6	1.96441	0.0
480.6	1.96197	0.0
492.0	1.95961	0.0
499.9	1.95808	0.0
512.3	1.95586	0.0
520.9	1.95442	0.0
529.9	1.95301	0.0
539.1	1.95165	0.0
548.6	1.95031	0.0
558.5	1.94900	0.0
568.7	1.94773	0.0
579.4	1.94649	0.0
590.4	1.94528	0.0
601.9	1.94410	0.0
613.8	1.94295	0.0
619.9	1.94239	0.0
632.6	1.94128	0.0
639.1	1.94074	0.0
652.6	1.93968	0.0
666.6	1.93864	0.0
681.2	1.93763	0.0
696.5	1.93665	0.0
712.6	1.93569	0.0
729.3	1.93477	0.0
746.9	1.93386	0.0
765.3	1.93299	0.0
784.7	1.93214	0.0
805.1	1.93131	0.0
826.6	1.93051	0.0
849.2	1.92973	0.0
873.1	1.92898	0.0
898.4	1.92825	0.0
925.3	1.92754	0.0
953.7	1.92686	0.0
999.9	1.92587	0.0
1050.7	1.92494	0.0
1107.0	1.92406	0.0
1169.7	1.92323	0.0
1239.8	1.92245	0.0
1319.0	1.92172	0.0
1408.9	1.92103	0.0
1512.0	1.92040	0.0
1631.4	1.91981	0.0
1771.2	1.91926	0.0
1999.8	1.91861	0.0

[0164] 表6:强化的铝硼硅酸盐玻璃基材的折射率和色散曲线vs波长

[0165]

材料	ABS 玻 璃	
----	------------	--

[0166]

波长 (nm)	折 射 率 (n)	消 光 系 数 (k)
---------	--------------	----------------

[0167]

350.6	1.53119	0.0
360.7	1.52834	0.0
370.8	1.52633	0.0
380.8	1.52438	0.0
390.9	1.52267	0.0
400.9	1.52135	0.0
411.0	1.52034	0.0
421.0	1.51910	0.0
431.1	1.51781	0.0
441.1	1.51686	0.0
451.2	1.51600	0.0
461.2	1.51515	0.0
471.2	1.51431	0.0
481.3	1.51380	0.0
491.3	1.51327	0.0
501.3	1.51259	0.0
511.4	1.51175	0.0
521.4	1.51124	0.0
531.4	1.51082	0.0
541.5	1.51040	0.0
551.5	1.50999	0.0
561.5	1.50959	0.0
571.5	1.50918	0.0
581.6	1.50876	0.0
591.6	1.50844	0.0
601.6	1.50828	0.0
611.6	1.50789	0.0
621.7	1.50747	0.0
631.7	1.50707	0.0
641.7	1.50667	0.0
651.7	1.50629	0.0
661.7	1.50591	0.0
671.8	1.50555	0.0
681.8	1.50519	0.0
691.8	1.50482	0.0
701.8	1.50445	0.0
709.8	1.50449	0.0
719.8	1.50456	0.0
729.9	1.50470	0.0
739.9	1.50484	0.0
749.9	1.50491	0.0

[0168] 表7:材料1至材料13的折射率和色散曲线vs波长

[0169]

材料	材料 1	材料 2	材料 3	材料 4
波 长 (nm)	折 射 率 (n)	折 射 率 (n)	折 射 率 (n)	折 射 率 (n)

[0170]

[0171]

324.6	1.60281	1.77200	1.95663	1.57203
350.2	1.59463	1.75783	1.93640	1.56499
375.7	1.58852	1.74760	1.92198	1.55966
400.0	1.58394	1.74013	1.91155	1.55564
424.6	1.58019	1.73410	1.90319	1.55231
449.2	1.57711	1.72922	1.89647	1.54958
476.9	1.57426	1.72476	1.89035	1.54703
499.9	1.57227	1.72167	1.88613	1.54525
525.4	1.57039	1.71878	1.88220	1.54356
548.6	1.56892	1.71652	1.87914	1.54223
574.0	1.56752	1.71439	1.87625	1.54097
601.9	1.56619	1.71238	1.87354	1.53977
626.2	1.56518	1.71086	1.87149	1.53886
652.6	1.56422	1.70942	1.86955	1.53799
673.8	1.56353	1.70838	1.86815	1.53736
696.5	1.56286	1.70738	1.86681	1.53676
720.8	1.56222	1.70642	1.86553	1.53617
746.9	1.56160	1.70550	1.86429	1.53561
774.9	1.56100	1.70462	1.86312	1.53507
805.1	1.56043	1.70377	1.86199	1.53455
849.2	1.55971	1.70270	1.86056	1.53389
898.4	1.55902	1.70169	1.85922	1.53327
999.9	1.55792	1.70008	1.85706	1.53227
1087.6	1.55722	1.69904	1.85569	1.53162
1192.2	1.55657	1.69810	1.85444	1.53103
1319.0	1.55598	1.69724	1.85330	1.53050
1441.7	1.55556	1.69663	1.85249	1.53011
1589.5	1.55517	1.69607	1.85174	1.52975
1771.2	1.55483	1.69556	1.85107	1.52944
1999.8	1.55452	1.69511	1.85048	1.52915

[0172]

材料	材料 5	材料 6	材料 7	材料 8	材料 9
波长 (nm)	折射率 (n)	折射率 (n)	折射率 (n)	折射率 (n)	折射率 (n)
324.6	1.68635	1.85893	1.99199	1.55213	1.61136
350.2	1.67516	1.84185	1.97064	1.54585	1.60287
375.7	1.66697	1.82962	1.95545	1.54103	1.59654
400.0	1.66094	1.82073	1.94447	1.53737	1.59181
424.6	1.65605	1.81358	1.93568	1.53432	1.58794
449.2	1.65206	1.80783	1.92862	1.53181	1.58477
476.9	1.64841	1.80257	1.92219	1.52947	1.58183
499.9	1.64586	1.79894	1.91777	1.52782	1.57978
525.4	1.64348	1.79556	1.91364	1.52626	1.57785
548.6	1.64161	1.79291	1.91043	1.52502	1.57634
574.0	1.63984	1.79042	1.90740	1.52385	1.57490
601.9	1.63818	1.78808	1.90456	1.52274	1.57354
626.2	1.63691	1.78630	1.90241	1.52189	1.57250
652.6	1.63571	1.78462	1.90038	1.52108	1.57152
673.8	1.63484	1.78341	1.89891	1.52049	1.57080
696.5	1.63401	1.78225	1.89751	1.51993	1.57012
720.8	1.63321	1.78114	1.89617	1.51938	1.56946
746.9	1.63244	1.78007	1.89487	1.51886	1.56882
774.9	1.63170	1.77904	1.89364	1.51835	1.56821
805.1	1.63099	1.77806	1.89246	1.51787	1.56763
849.2	1.63009	1.77682	1.89096	1.51725	1.56689
898.4	1.62925	1.77566	1.88956	1.51667	1.56619
999.9	1.62789	1.77378	1.88731	1.51573	1.56506
1087.6	1.62701	1.77258	1.88587	1.51512	1.56434
1192.2	1.62622	1.77149	1.88456	1.51457	1.56367
1319.0	1.62550	1.77051	1.88337	1.51407	1.56307
1441.7	1.62498	1.76979	1.88252	1.51370	1.56264
1589.5	1.62451	1.76915	1.88174	1.51337	1.56225
1771.2	1.62408	1.76856	1.88104	1.51307	1.56189
1999.8	1.62370	1.76805	1.88043	1.51280	1.56157

[0173]

材料	材料 10	材料 11	材料 12	材料 3
波长 (nm)	折射率 (n)	折射率 (n)	折射率 (n)	折射率 (n)
324.6	1.72843	1.86707	1.97469	2.02518
350.2	1.71576	1.84972	1.95389	2.00279
375.7	1.70656	1.83730	1.93907	1.98689
400.0	1.69981	1.82828	1.92836	1.97540
424.6	1.69435	1.82104	1.91978	1.96621
449.2	1.68993	1.81520	1.91289	1.95883
476.9	1.68587	1.80987	1.90661	1.95212
499.9	1.68306	1.80619	1.90229	1.94750
525.4	1.68043	1.80276	1.89826	1.94319
548.6	1.67836	1.80008	1.89512	1.93984
574.0	1.67642	1.79756	1.89216	1.93669
601.9	1.67458	1.79518	1.88938	1.93372
626.2	1.67319	1.79338	1.88728	1.93148
652.6	1.67187	1.79168	1.88529	1.92936
673.8	1.67091	1.79045	1.88386	1.92783
696.5	1.67000	1.78928	1.88249	1.92638
720.8	1.66912	1.78815	1.88118	1.92498
746.9	1.66827	1.78706	1.87991	1.92362
774.9	1.66747	1.78603	1.87870	1.92234
805.1	1.66669	1.78504	1.87755	1.92111
849.2	1.66571	1.78378	1.87608	1.91955
898.4	1.66478	1.78260	1.87471	1.91809
999.9	1.66329	1.78070	1.87251	1.91575
1087.6	1.66234	1.77949	1.87110	1.91425
1192.2	1.66147	1.77838	1.86982	1.91289
1319.0	1.66069	1.77738	1.86866	1.91165
1441.7	1.66012	1.77666	1.86782	1.91076
1589.5	1.65960	1.77601	1.86706	1.90996
1771.2	1.65913	1.77542	1.86638	1.90923
1999.8	1.65872	1.77489	1.86577	1.90858

[0174] 模型实施例F1包括制品200,其包括化学强化的碱性铝硼硅酸盐玻璃基材210和布置在基材上的光学膜220,如图16所示。光学膜包括具有三层子层231A、231B、231C的光学改性层230、布置在光学改性层上的耐划痕层240以及布置在耐划痕层上的包覆层250。在表8中提供了依次布置在光学膜中的每一层的光学膜材料和厚度。光学改性层的三层子层由于它们的相对厚度和组成,形成了折射率梯度。

[0175] 表8:模型实施例F1的光学膜属性

[0176]

层		材料	模型物理厚度
环境介质		空气	浸入
包覆层		RS-SiO ₂	10 nm
耐划痕层		Si _u Al _v O _x N _y	2000 nm
光学改性层	子层	材料 3-Si _u Al _v O _x N _y	71.11 nm
	子层	材料 2-Si _u Al _v O _x N _y	78.35 nm
	子层	材料 1-Si _u Al _v O _x N _y	85.74 nm
基材		ABS 玻璃	浸入

[0177] 模型实施例F1的计算的反射率谱图如图17所示。如图17所示,反射率谱图中的振幅是小的(即,在光波长状态小于约0.5该百分点),导致在F2光源下,对于距离垂直入射60度的入射观察角范围,10度观察者的较低计算的可见色移。

[0178] 模型实施例F2包括制品300,其包括化学强化的碱性铝硼硅酸盐玻璃基材310和布置在基材上的光学膜320,如图18所示。光学膜包括具有四层子层331A、331B、331C、331D的光学改性层330、布置在光学改性层上的耐划痕层340以及布置在耐划痕层上的包覆层350。在表9中提供了依次布置在光学膜中的每一层的光学膜材料和厚度。光学改性层的四层子层由于它们的相对厚度和组成,形成了折射率梯度。

[0179] 表9:模型实施例F2的光学膜属性

[0180]

层		材料	模型物理厚度
环境介质		空气	浸入
包覆层		RS-SiO ₂	10 nm
耐划痕层		Si _u Al _v O _x N _y	2000 nm

[0181]

光学改性 层	子层	材料 $7\text{-Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$	68.71 nm
	子层	材料 $6\text{-Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$	74.69 nm
	子层	材料 5- $\text{Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$	83.92 nm
	子层	材料 $4\text{-Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$	91.22 nm
基材		ABS 玻璃	浸入

[0182] 模型实施例F2的计算的反射率谱图如图19所示。如图19所示,反射率谱图中的振幅是小的(即,在光波长状态小于约0.5该百分点),导致在F2光源下,对于距离垂直入射60度的入射观察角范围,10度观察者的较低计算的可见色移。

[0183] 模型实施例F3包括制品400,其包括化学强化的碱性铝硼硅酸盐玻璃基材410和布置在基材上的光学膜420,如图20所示。光学膜包括具有六层子层431A、431B、431C、431D、431E、431F的光学改性层430、布置在光学改性层上的耐划痕层440以及布置在耐划痕层上的包覆层450。在表10中提供了依次布置在光学膜中的每一层的光学膜材料和厚度。光学改性层的六层子层由于它们的相对厚度和组成,形成了折射率梯度。

[0184] 表10:模型实施例F3的光学膜属性

[0185]

层		材料	模型物理厚度
环境介质		空气	浸入
包覆层		RS-SiO ₂	10 nm
耐划痕层		$\text{Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$	2000 nm
光学改性 层	子层	材料 $13\text{-Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$	74.08 nm

[0186]

子层	材料 $12\text{-Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$	74.70 nm
子层	材料 $11\text{-Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$	77.40 nm
子层	材料 $10\text{-Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$	79.64 nm
子层	材料 $9\text{-Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$	78.66 nm
子层	材料 $8\text{-Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$	74.13 nm
基材		ABS 玻璃 浸入

[0187] 模型实施例F3的计算的反射率谱图如图21所示。如图21所示,反射率谱图中的振幅是小的(即,在光波长状态小于约0.5该百分点),导致在F2光源下,对于距离垂直入射60度的入射观察角范围,10度观察者的较低计算的可见色移。

[0188] 对本领域的技术人员而言,显而易见的是可以在不偏离本发明的范围或精神的情况下对本发明进行各种修改和变动。模型实施例F1-F3展现出折射率vs厚度的较快变化,以及更为不连续的折射率的步阶变化曲线,比本文所述的前述其他实施例具有较少的步骤和较薄的整体光学改性层。例如,模型实施例F1-F3可包含在某些情况下通过子层产生的步阶梯度。在此类实施方式中,步阶梯度可具有过渡区厚度,其中,在小于约5nm或者甚至小于约1nm的步骤(或子层)之间,折射率从一个值变化到另一个值,具有小于10个步骤(或子层)、小于7个步骤(或子层)或者小于5个步骤(或子层),其中,步骤之间的折射率变化至少为0.01以及在一些情况下至少为0.05。模型实施例F1-F3所示的步阶折射率梯度中的每个步骤(或子层)可具有小于约100nm的物理厚度,或者10-200nm或40-200nm或40-160nm的光学厚度 $n*d$ 。包含步阶折射率梯度的全部子层的光学模型层的整体物理厚度可以小于约800nm、小于约400nm或者小于约300nm,在该物理厚度上,在550nm测得的折射率变化至少为0.1、至少为0.2或者至少为0.3。

[0189] 实施例G

[0190] 进行实施例G1-G3来评价不同厚度的耐划痕层对于制品的硬度和光学性质的影响。采用实施例B所用的相同基材,以及先前实施例中的类似AJA喷溅沉积工艺来分别制造实施例G1-G5,工艺参数如下进一步所述。实施例G1包括布置在ABS基材上的含有 $\text{Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$ 的光学膜。 $\text{Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$ 光学膜包括铝含量梯度和氧含量梯度,其在 $\text{Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$ 膜中提供约为

1.51-2.0的折射率梯度。 $\text{Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$ 膜的总厚度约为 $2.26\mu\text{m}$,通过轮廓测定法测得。实施例G1的光学膜不包括任意其他层(包括在大于或等于约100nm的厚度上具有均匀折射率或组成的任意层),并且测试了硬度和杨氏模量,如表11所示。采用本文所述的喷溅工艺形成实施例G1的光学膜。用于形成实施例G1的工艺条件如表12所示,其包括氩气、氧气和氮气的流量以及供给到Al和/或Si靶的功率(RF或DC)。

[0191] 实施例G2包括布置在ABS基材上的含有 $\text{Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$ 光学改性层的光学膜。 $\text{Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$ 光学改性层包括铝含量梯度和氧含量梯度,其在 $\text{Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$ 膜中提供约为1.51-2.0的折射率梯度。 $\text{Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$ 膜的总厚度约为 $2.1\mu\text{m}$ 。实施例G2的光学膜包括布置在光学改性层上的耐划痕层。耐划痕层包括 $\text{Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$,并且厚度约为900nm,至少沿着耐划痕层的约100nm的厚度的折射率约为2。实施例G2的光学膜还包括 SiO_xN_y 的包覆层,其厚度约为10nm,折射率约为1.51。(包括基材和光学膜的)G2的制品展现出硬度和杨氏模量,如表11所示。采用表12中本文所述的喷溅工艺形成实施例G1的光学膜。形成实施例G2的光学膜的工艺条件如表13所示。

[0192] 表11:实施例G1和G2的硬度和杨氏模量

[0193]

实施例	模量	硬度
实施例G1	201GPa	18GPa
实施例G2	234GPa	22GPa

[0194] 表12:实施例G1的光学膜的喷溅工艺条件

[0195]

步骤	时间 (秒)	Ar 流 (sccm)	N ₂ 流 (sccm)	O ₂ 流 (sccm)	Al (W _{RF})	Al (V _{DC})	Si (W _{RF})
1	180	30	30	3.3	70	262	500
2	180	30	30	3.3	73	262	500
3	180	30	30	3.3	76	262	500
4	180	30	30	3.3	79	262	500
5	180	30	30	3.3	82	262	500
6	180	30	30	3.3	85	262	500
7	180	30	30	3.3	88	262	500
8	180	30	30	3.3	91	262	500
9	180	30	30	3.3	94	262	500
10	180	30	30	3.3	97	262	500
11	180	30	30	3.3	100	262	500
12	180	30	30	3.3	103	262	500
13	180	30	30	3.3	106	262	500
14	180	30	30	3.3	109	262	500
15	180	30	30	3.3	112	262	500
16	180	30	30	3.3	115	262	500
17	180	30	30	3.3	118	262	500
18	180	30	30	3.3	121	262	500
19	180	30	30	3.3	124	262	500
20	180	30	30	3.3	127	262	500
21	180	30	30	3.3	130	262	500
22	180	30	30	3.3	133	262	500
23	180	30	30	3.3	136	262	500
24	180	30	30	3.3	139	262	500
25	180	30	30	3.3	142	262	500
26	180	30	30	3.3	145	262	500
27	180	30	30	3.3	148	262	500

[0196]

28	180	30	30	3.3	151	262	500
29	180	30	30	3.3	154	262	500
30	180	30	30	3.3	157	262	500

表 12 (续)

步骤	时间 (秒)	Ar 流 (sccm)	N ₂ 流 (sccm)	O ₂ 流 (sccm)	Al (W _{RF})	Al (V _{DC})	Si (W _{RF})
31	180	30	30	3.3	160	262	500
32	180	30	30	3.3	163	262	500
33	180	30	30	3.3	166	262	500
34	180	30	30	3.3	169	262	500
35	180	30	30	3.3	172	262	500
36	180	30	30	3.3	175	262	500
37	180	30	30	3.3	178	262	500
38	180	30	30	3.3	181	262	500
39	180	30	30	3.3	184	262	500
40	180	30	30	3.3	187	262	500
41	180	30	30	3.3	190	262	500
42	180	30	30	3.3	193	262	500
43	180	30	30	3.3	196	262	500
44	180	30	30	3.3	199	262	500
45	180	30	30	3.3	200	262	500
46	180	30	30	3.28	200	262	500
47	180	30	30	3.26	200	262	500
48	180	30	30	3.24	200	262	500
49	180	30	30	3.22	200	262	500
50	180	30	30	3.2	200	262	500
51	180	30	30	3.18	200	262	500
52	180	30	30	3.16	200	262	500

[0197]

[0198]

53	180	30	30	3.14	200	262	500
54	180	30	30	3.12	200	262	500
55	180	30	30	3.1	200	262	500
56	180	30	30	3.08	200	262	500
57	180	30	30	3.06	200	262	500
58	180	30	30	3.04	200	262	500
59	180	30	30	3.02	200	262	500
60	180	30	30	3	200	262	500
61	180	30	30	2.98	200	262	500
62	180	30	30	2.96	200	262	500
63	180	30	30	2.94	200	262	500
64	180	30	30	2.92	200	262	500
65	180	30	30	2.9	200	262	500
66	180	30	30	2.88	200	262	500
67	180	30	30	2.86	200	262	500
68	180	30	30	2.84	200	262	500
69	180	30	30	2.82	200	262	500
70	180	30	30	2.8	200	262	500
71	180	30	30	2.78	200	262	500
72	180	30	30	2.76	200	262	500

[0199]

表 12 (续)							
步骤	时间 (秒)	Ar 流 (sccm)	N ₂ 流 (sccm)	O ₂ 流 (sccm)	Al (W _{RF})	Al (V _{DC})	Si (W _{RF})
73	180	30	30	2.74	200	262	500
74	180	30	30	2.72	200	262	500
75	180	30	30	2.7	200	262	500
76	180	30	30	2.68	200	262	500
77	180	30	30	2.66	200	262	500

[0200]

78	180	30	30	2.64	200	262	500
79	180	30	30	2.62	200	262	500
80	180	30	30	2.6	200	262	500
81	180	30	30	2.58	200	262	500
82	180	30	30	2.56	200	262	500
83	180	30	30	2.54	200	262	500
84	180	30	30	2.52	200	262	500
85	180	30	30	2.5	200	262	500
86	180	30	30	2.48	200	262	500
87	180	30	30	2.46	200	262	500
88	180	30	30	2.44	200	262	500
89	180	30	30	2.42	200	262	500
90	180	30	30	2.4	200	262	500
91	180	30	30	2.38	200	262	500
92	180	30	30	2.36	200	262	500
93	180	30	30	2.34	200	262	500
94	180	30	30	2.32	200	262	500
95	180	30	30	2.3	200	262	500
96	180	30	30	2.28	200	262	500
97	180	30	30	2.26	200	262	500
98	180	30	30	2.24	200	262	500
99	180	30	30	2.22	200	262	500
100	180	30	30	2.2	200	262	500
101	180	30	30	2.18	200	262	500
102	180	30	30	2.16	200	262	500
103	180	30	30	2.14	200	262	500
104	180	30	30	2.12	200	262	500
105	180	30	30	2.1	200	262	500
106	180	30	30	2.08	200	262	500
107	180	30	30	2.06	200	262	500

[0201]

108	180	30	30	2.04	200	262	500
109	180	30	30	2.02	200	262	500
110	180	30	30	2	200	262	500
111	180	30	30	1.98	200	262	500
112	180	30	30	1.96	200	262	500
113	180	30	30	1.94	200	262	500
114	180	30	30	1.92	200	262	500
115	180	30	30	1.9	200	262	500

表 12 (续)

[0202]

步骤	时间 (秒)	Ar 流 (sccm)	N ₂ 流 (sccm)	O ₂ 流 (sccm)	Al (W _{RF})	Al (V _{DC})	Si (W _{RF})
116	180	30	30	1.88	200	262	500
117	180	30	30	1.86	200	262	500
118	180	30	30	1.84	200	262	500
119	180	30	30	1.82	200	262	500
120	180	30	30	1.8	200	262	500
121	180	30	30	1.78	200	262	500
122	180	30	30	1.76	200	262	500
123	180	30	30	1.74	200	262	500
124	180	30	30	1.72	200	262	500
125	180	30	30	1.7	200	262	500
126	180	30	30	1.68	200	262	500
127	180	30	30	1.66	200	262	500
128	180	30	30	1.64	200	262	500
129	180	30	30	1.62	200	262	500
130	180	30	30	1.6	200	262	500
131	180	30	30	1.58	200	262	500
132	180	30	30	1.56	200	262	500

[0203]

133	180	30	30	1.54	200	262	500
134	180	30	30	1.52	200	262	500
135	180	30	30	1.5	200	262	500
136	180	30	30	1.48	200	262	500
137	180	30	30	1.46	200	262	500
138	180	30	30	1.44	200	262	500
139	180	30	30	1.42	200	262	500
140	180	30	30	1.4	200	262	500
141	180	30	30	1.38	200	262	500
142	180	30	30	1.36	200	262	500
143	180	30	30	1.34	200	262	500
144	180	30	30	1.32	200	262	500
145	180	30	30	1.3	200	262	500
146	180	30	30	1.28	200	262	500
147	180	30	30	1.26	200	262	500
148	180	30	30	1.24	200	262	500
149	180	30	30	1.22	200	262	500
150	180	30	30	1.2	200	262	500
151	180	30	30	1.18	200	262	500
152	180	30	30	1.16	200	262	500
153	180	30	30	1.14	200	262	500
154	180	30	30	1.12	200	262	500
155	180	30	30	1.1	200	262	500
156	180	30	30	1.08	200	262	500
157	180	30	30	1.06	200	262	500
158	180	30	30	1.04	200	262	500
表 12 (续)							
步骤	时间 (秒)	Ar 流 (sccm)	N ₂ 流 (sccm)	O ₂ 流 (sccm)	Al (W _{RF})	Al (V _{DC})	Si (W _{RF})

[0204]

159	180	30	30	1.02	200	262	500
160	180	30	30	1	200	262	500
161	180	30	30	0.98	200	262	500
162	180	30	30	0.96	200	262	500
163	180	30	30	0.94	200	262	500
164	180	30	30	0.92	200	262	500
165	180	30	30	0.9	200	262	500
166	180	30	30	0.88	200	262	500
167	180	30	30	0.86	200	262	500
168	180	30	30	0.84	200	262	500
169	180	30	30	0.82	200	262	500
170	180	30	30	0.8	200	262	500
171	180	30	30	0.78	200	262	500
172	180	30	30	0.76	200	262	500
173	180	30	30	0.74	200	262	500
174	180	30	30	0.72	200	262	500
175	180	30	30	0.7	200	262	500
176	180	30	30	0.68	200	262	500
177	180	30	30	0.66	200	262	500
178	180	30	30	0.64	200	262	500
179	180	30	30	0.62	200	262	500
180	180	30	30	0.6	200	262	500
181	180	30	30	0.58	200	262	500
182	180	30	30	0.56	200	262	500
183	180	30	30	0.54	200	262	500
184	180	30	30	0.52	200	262	500
185	180	30	30	0.5	200	262	500

[0205] 表13:实施例G2的喷溅工艺条件

步骤	时间 (秒)	Ar 流 (sccm)	N ₂ 流 (sccm)	O ₂ 流 (sccm)	Al (W _{RF})	Al (V _{DC})	Si (W _{RF})
1	450	30	30	3.2	70	100	500
2	405	30	30	3.2	73	104.5	500
3	360	30	30	3.2	76	109	500
4	315	30	30	3.2	79	113.5	500
5	270	30	30	3.2	82	118	500
6	225	30	30	3.2	85	122.5	500
7	180	30	30	3.2	88	127	500
8	180	30	30	3.2	91	131.5	500
9	180	30	30	3.2	94	136	500
10	180	30	30	3.2	97	140.5	500
11	180	30	30	3.2	100	145	500
12	180	30	30	3.2	103	149.5	500
13	180	30	30	3.2	106	154	500

[0206]

表 13 (续)

步骤	时间 (秒)	Ar 流 (sccm)	N ₂ 流 (sccm)	O ₂ 流 (sccm)	Al (W _{RF})	Al (V _{DC})	Si (W _{RF})
14	180	30	30	3.2	109	158.5	500
15	180	30	30	3.2	112	163	500
16	180	30	30	3.2	115	167.5	500
17	180	30	30	3.2	118	172	500
18	180	30	30	3.2	121	176.5	500
19	180	30	30	3.2	124	181	500
20	180	30	30	3.2	127	185.5	500
21	180	30	30	3.2	130	190	500
22	180	30	30	3.2	133	194.5	500
23	180	30	30	3.2	136	199	500
24	180	30	30	3.2	139	203.5	500

[0207]

25	180	30	30	3.2	142	208	500
26	180	30	30	3.2	145	212.5	500
27	180	30	30	3.2	148	217	500
28	180	30	30	3.2	151	221.5	500
29	180	30	30	3.2	154	226	500
30	180	30	30	3.2	157	230.5	500
31	180	30	30	3.2	160	235	500
32	180	30	30	3.2	163	239.5	500
33	180	30	30	3.2	166	244	500
34	180	30	30	3.2	169	248.5	500
35	180	30	30	3.2	172	253	500
36	180	30	30	3.2	175	257.5	500
37	180	30	30	3.2	178	262	500
38	180	30	30	3.2	181	266.5	500
39	180	30	30	3.2	184	271	500
40	180	30	30	3.2	187	275.5	500
41	180	30	30	3.2	190	280	500
42	225	30	30	3.2	193	284.5	500
43	270	30	30	3.2	196	289	500
44	315	30	30	3.2	199	293.5	500
45	315	30	30	3.2	200	298	500
46	315	30	30	3.2	200	300	500
47	270	30	30	3.18	200	300	500
48	225	30	30	3.16	200	300	500
49	180	30	30	3.14	200	300	500
50	120	30	30	3.12	200	300	500
51	120	30	30	3.1	200	300	500
52	120	30	30	3.08	200	300	500
53	120	30	30	3.06	200	300	500
54	120	30	30	3.04	200	300	500

[0208]

55	120	30	30	3.02	200	300	500
56	120	30	30	3	200	300	500

表 13 (续)

步骤	时间 (秒)	Ar 流 (sccm)	N ₂ 流 (sccm)	O ₂ 流 (sccm)	Al (W _{RF})	Al (V _{DC})	Si (W _{RF})
57	120	30	30	2.98	200	300	500
58	120	30	30	2.96	200	300	500
59	120	30	30	2.94	200	300	500
60	120	30	30	2.92	200	300	500
61	120	30	30	2.9	200	300	500
62	120	30	30	2.88	200	300	500
63	120	30	30	2.86	200	300	500
64	120	30	30	2.84	200	300	500
65	120	30	30	2.82	200	300	500
66	120	30	30	2.8	200	300	500
67	120	30	30	2.78	200	300	500
68	120	30	30	2.76	200	300	500
69	120	30	30	2.74	200	300	500
70	120	30	30	2.72	200	300	500
71	120	30	30	2.7	200	300	500
72	120	30	30	2.68	200	300	500
73	120	30	30	2.66	200	300	500
74	120	30	30	2.64	200	300	500
75	120	30	30	2.62	200	300	500
76	120	30	30	2.6	200	300	500
77	120	30	30	2.58	200	300	500
78	120	30	30	2.56	200	300	500
79	120	30	30	2.54	200	300	500

[0209]

[0210]

80	120	30	30	2.52	200	300	500
81	120	30	30	2.5	200	300	500
82	120	30	30	2.48	200	300	500
83	120	30	30	2.46	200	300	500
84	120	30	30	2.44	200	300	500
85	120	30	30	2.42	200	300	500
86	120	30	30	2.4	200	300	500
87	120	30	30	2.38	200	300	500
88	120	30	30	2.36	200	300	500
89	120	30	30	2.34	200	300	500
90	120	30	30	2.32	200	300	500
91	120	30	30	2.3	200	300	500
92	120	30	30	2.28	200	300	500
93	120	30	30	2.26	200	300	500
94	120	30	30	2.24	200	300	500
95	120	30	30	2.22	200	300	500
96	120	30	30	2.2	200	300	500
97	120	30	30	2.18	200	300	500
98	120	30	30	2.16	200	300	500
99	120	30	30	2.14	200	300	500

表 13 (续)

[0211]

步骤	时间 (秒)	Ar 流 (sccm)	N ₂ 流 (sccm)	O ₂ 流 (sccm)	Al (W _{RF})	Al (V _{DC})	Si (W _{RF})
100	120	30	30	2.12	200	300	500
101	120	30	30	2.1	200	300	500
102	120	30	30	2.08	200	300	500
103	120	30	30	2.06	200	300	500
104	120	30	30	2.04	200	300	500

[0212]

105	120	30	30	2.02	200	300	500
106	120	30	30	2	200	300	500
107	120	30	30	1.98	200	300	500
108	120	30	30	1.96	200	300	500
109	120	30	30	1.94	200	300	500
110	120	30	30	1.92	200	300	500
111	120	30	30	1.9	200	300	500
112	120	30	30	1.88	200	300	500
113	120	30	30	1.86	200	300	500
114	120	30	30	1.84	200	300	500
115	120	30	30	1.82	200	300	500
116	120	30	30	1.8	200	300	500
117	120	30	30	1.78	200	300	500
118	120	30	30	1.76	200	300	500
119	120	30	30	1.74	200	300	500
120	120	30	30	1.72	200	300	500
121	120	30	30	1.7	200	300	500
122	120	30	30	1.68	200	300	500
123	120	30	30	1.66	200	300	500
124	120	30	30	1.64	200	300	500
125	120	30	30	1.62	200	300	500
126	120	30	30	1.6	200	300	500
127	120	30	30	1.58	200	300	500
128	120	30	30	1.56	200	300	500
129	120	30	30	1.54	200	300	500
130	120	30	30	1.52	200	300	500
131	120	30	30	1.5	200	300	500
132	120	30	30	1.48	200	300	500
133	120	30	30	1.46	200	300	500
134	120	30	30	1.44	200	300	500

[0213]

135	120	30	30	1.42	200	300	500
136	120	30	30	1.4	200	300	500
137	120	30	30	1.38	200	300	500
138	120	30	30	1.36	200	300	500
139	120	30	30	1.34	200	300	500
140	120	30	30	1.32	200	300	500
141	120	30	30	1.3	200	300	500
142	120	30	30	1.28	200	300	500

表 13 (续)

[0214]

步骤	时间 (秒)	Ar 流 (sccm)	N ₂ 流 (sccm)	O ₂ 流 (sccm)	Al (W _{RF})	Al (V _{DC})	Si (W _{RF})
143	120	30	30	1.26	200	300	500
144	120	30	30	1.24	200	300	500
145	120	30	30	1.22	200	300	500
146	120	30	30	1.2	200	300	500
147	120	30	30	1.18	200	300	500
148	120	30	30	1.16	200	300	500
149	120	30	30	1.14	200	300	500
150	120	30	30	1.12	200	300	500
151	120	30	30	1.1	200	300	500
152	120	30	30	1.08	200	300	500
153	120	30	30	1.06	200	300	500
154	120	30	30	1.04	200	300	500
155	120	30	30	1.02	200	300	500
156	120	30	30	1	200	300	500
157	120	30	30	0.98	200	300	500
158	120	30	30	0.96	200	300	500
159	120	30	30	0.94	200	300	500

[0215]

160	120	30	30	0.92	200	300	500
161	120	30	30	0.9	200	300	500
162	120	30	30	0.88	200	300	500
163	120	30	30	0.86	200	300	500
164	120	30	30	0.84	200	300	500
165	120	30	30	0.82	200	300	500
166	120	30	30	0.8	200	300	500
167	120	30	30	0.78	200	300	500
168	120	30	30	0.76	200	300	500
169	120	30	30	0.74	200	300	500
170	120	30	30	0.72	200	300	500
171	120	30	30	0.7	200	300	500
172	120	30	30	0.68	200	300	500
173	120	30	30	0.66	200	300	500
174	120	30	30	0.64	200	300	500
175	180	30	30	0.62	200	300	500
176	225	30	30	0.6	200	300	500
177	270	30	30	0.58	200	300	500
178	315	30	30	0.56	200	300	500
179	360	30	30	0.54	200	300	500
180	405	30	30	0.52	200	300	500
181	9000	30	30	0.5	200	300	500
182	108	30	30	3.2	70	100	500

[0216] 采用F2光源,以5度、20度、40度和60度的入射照射角,测量实施例G1-G2的透射率,绘制在图22中。绘制实施例G1-G2在各个入射观察角的反射的a*和b*值,并在图23中与用于形成实施例G1-G2的基材的各个入射观察角的反射的a*和b*值进行比较。实施例G1和G2的a*和b*值接近基材的a*和b*值,表明低色移,例如色移为 ± 0.5 。

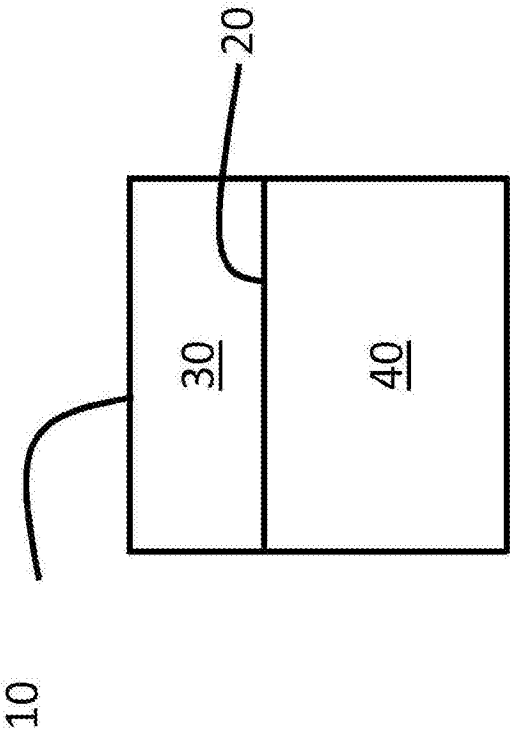


图1现有技术

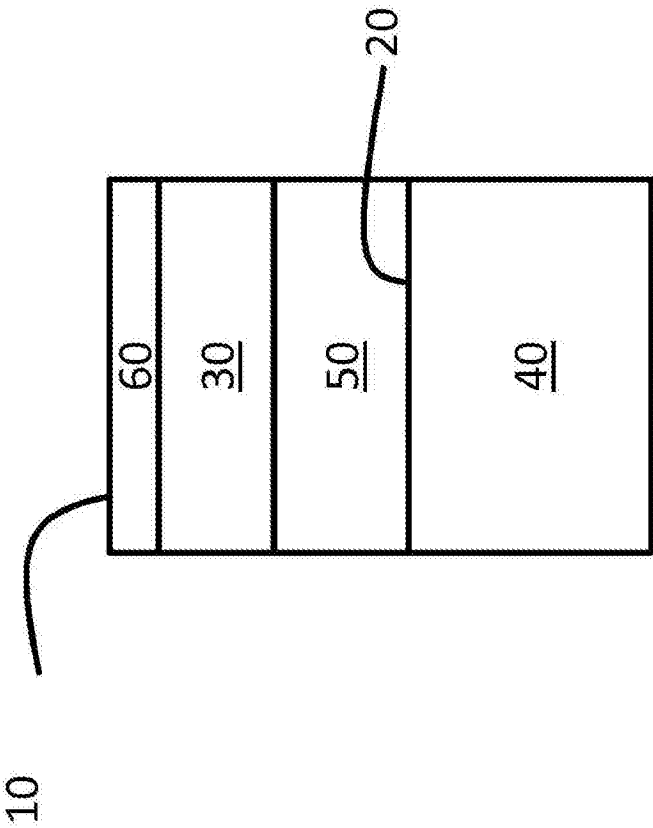


图2现有技术

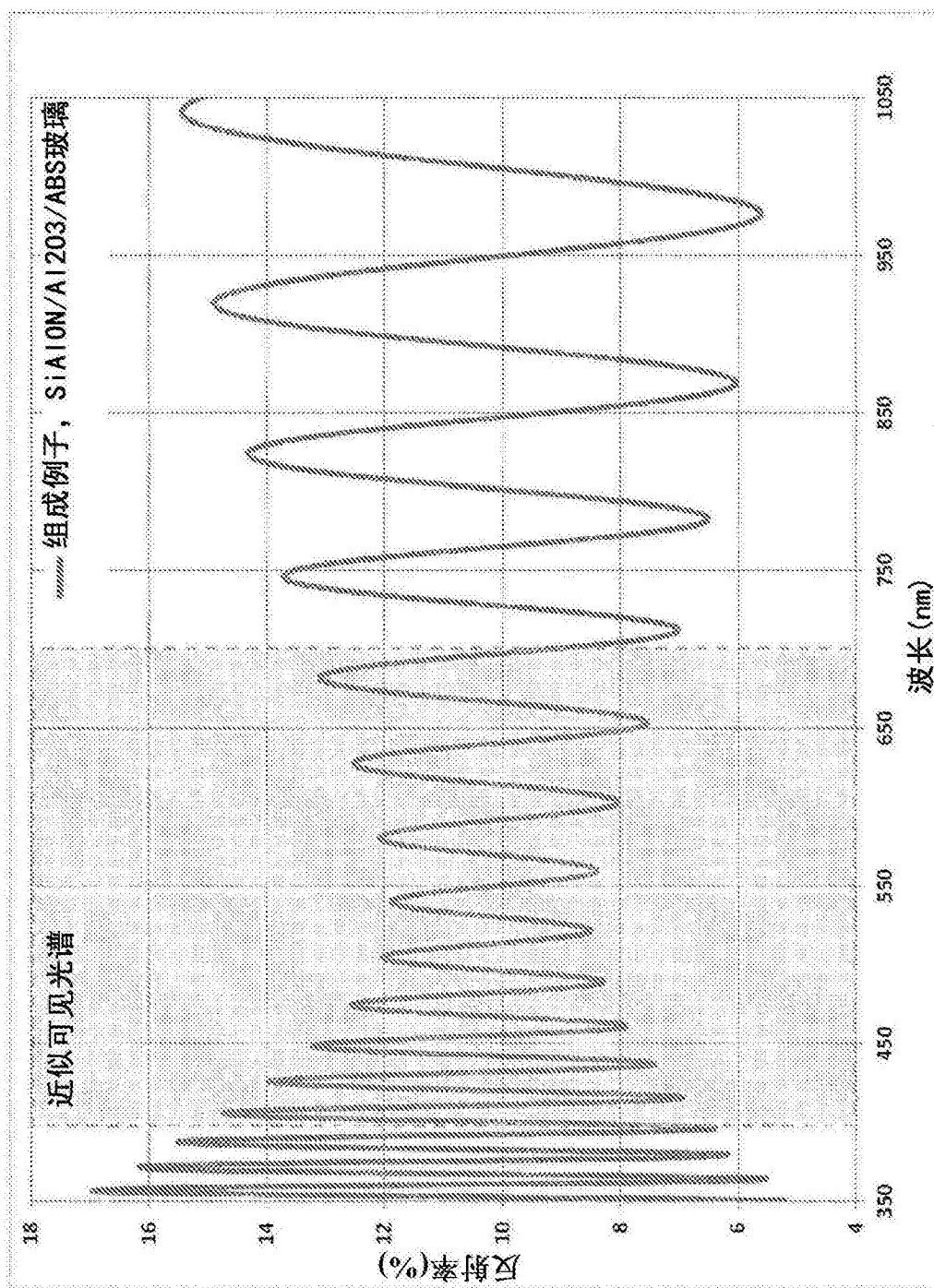


图3现有技术

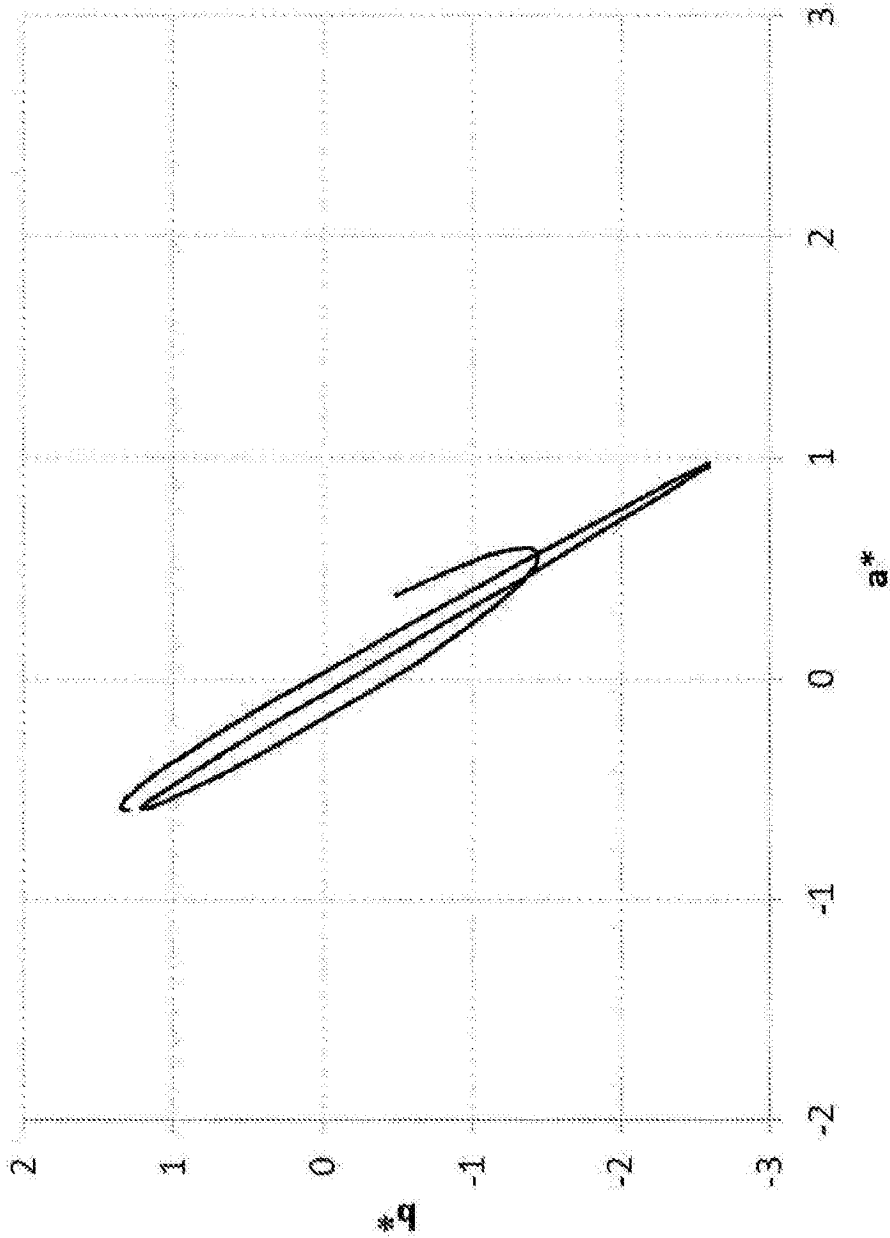


图4现有技术

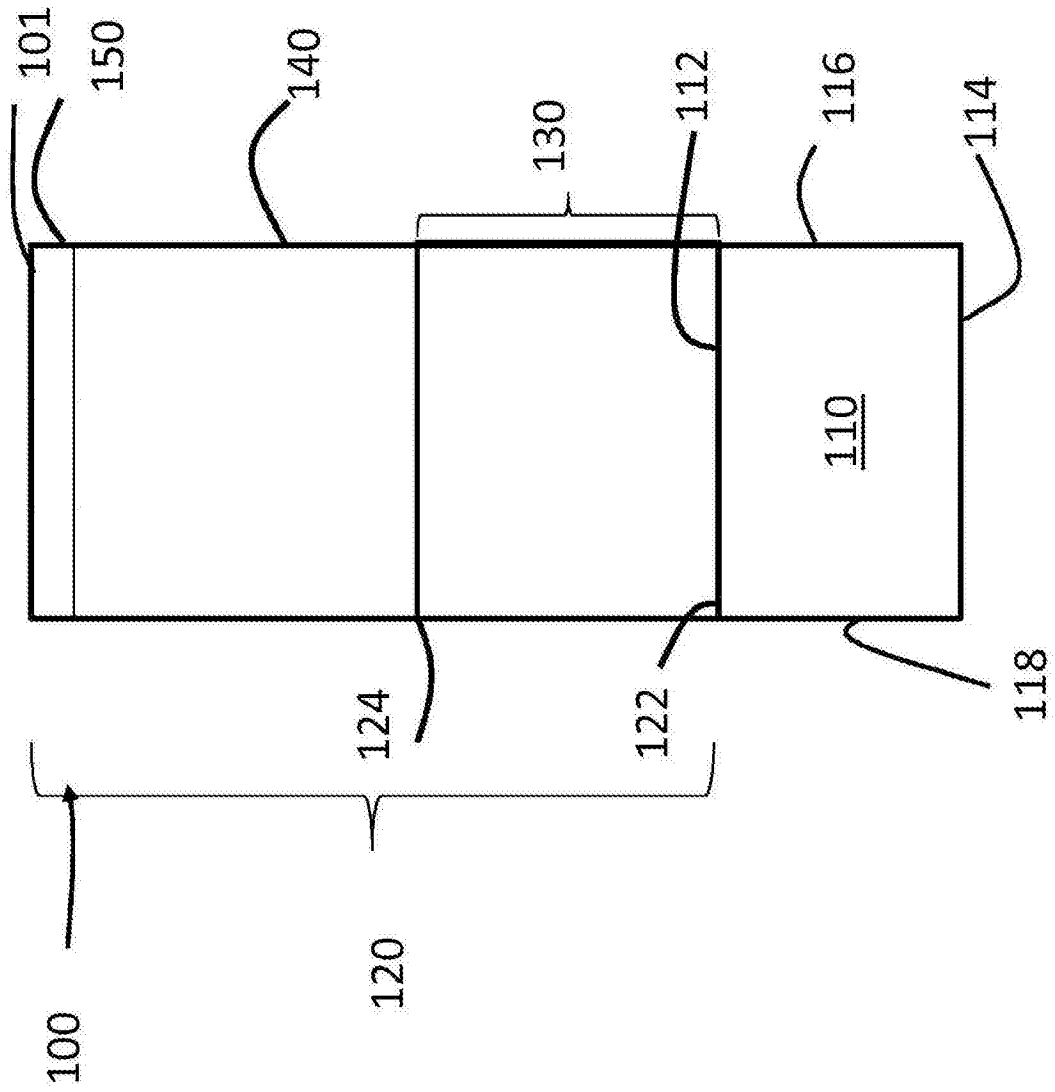


图5

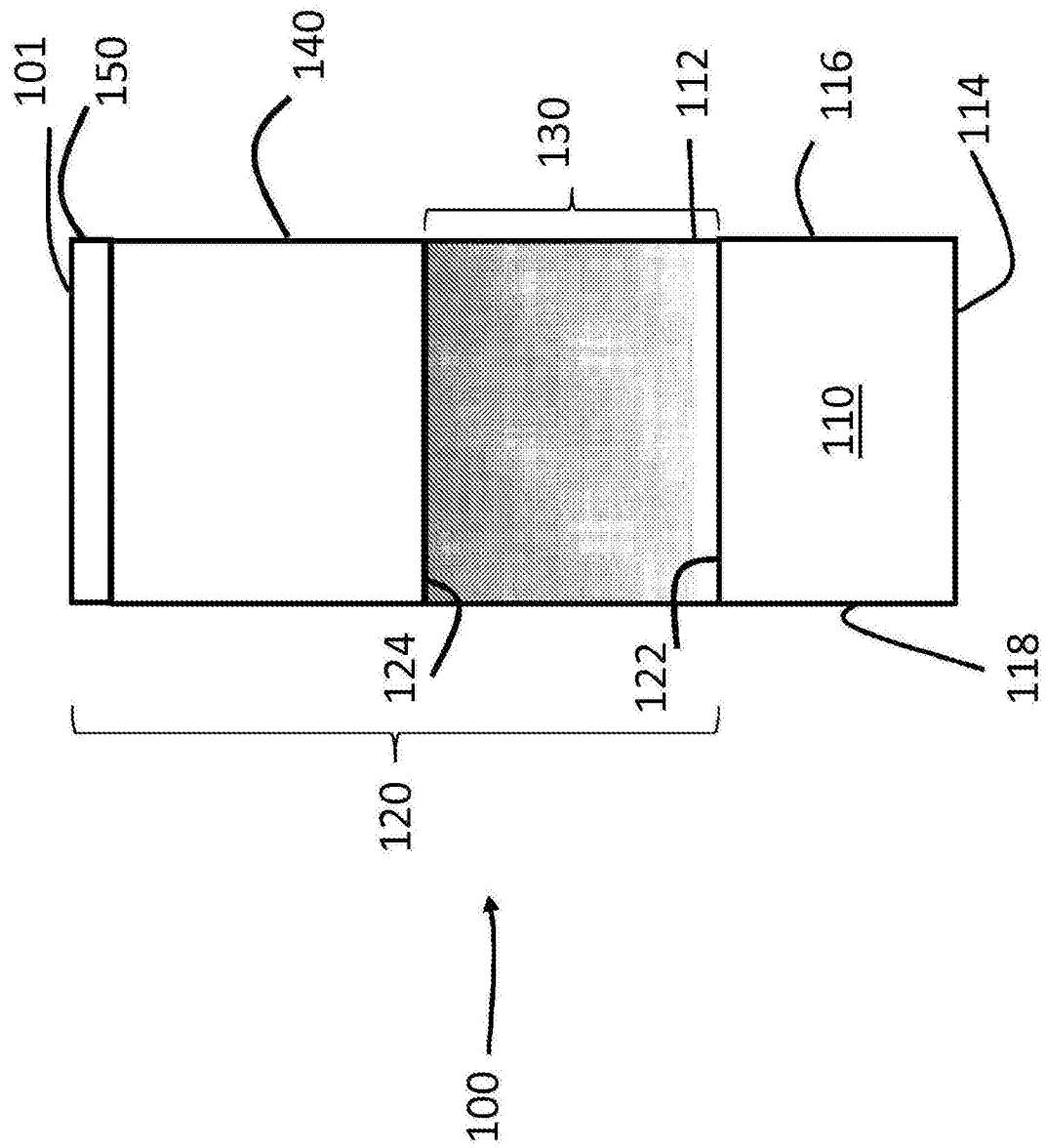


图6

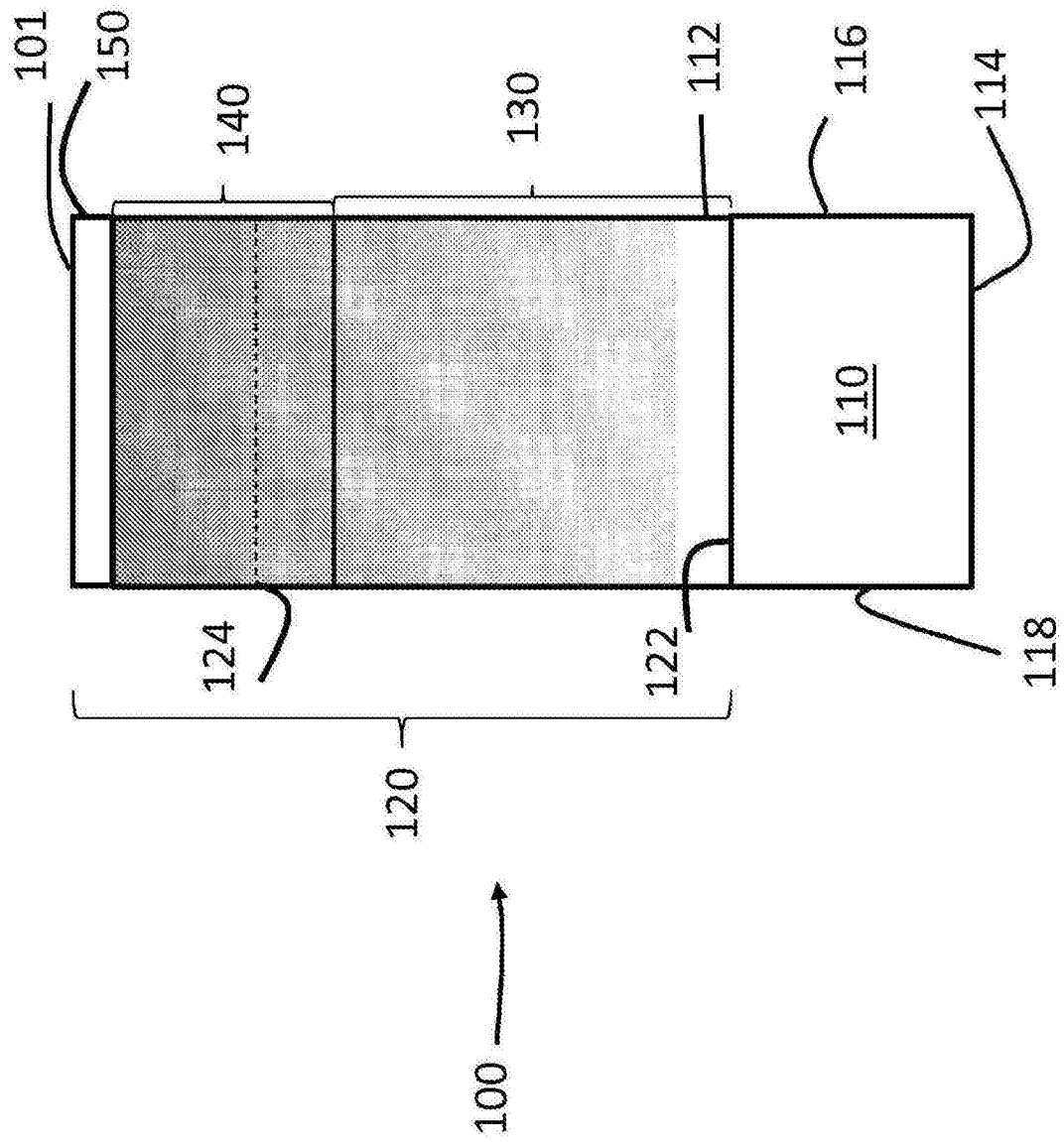


图7

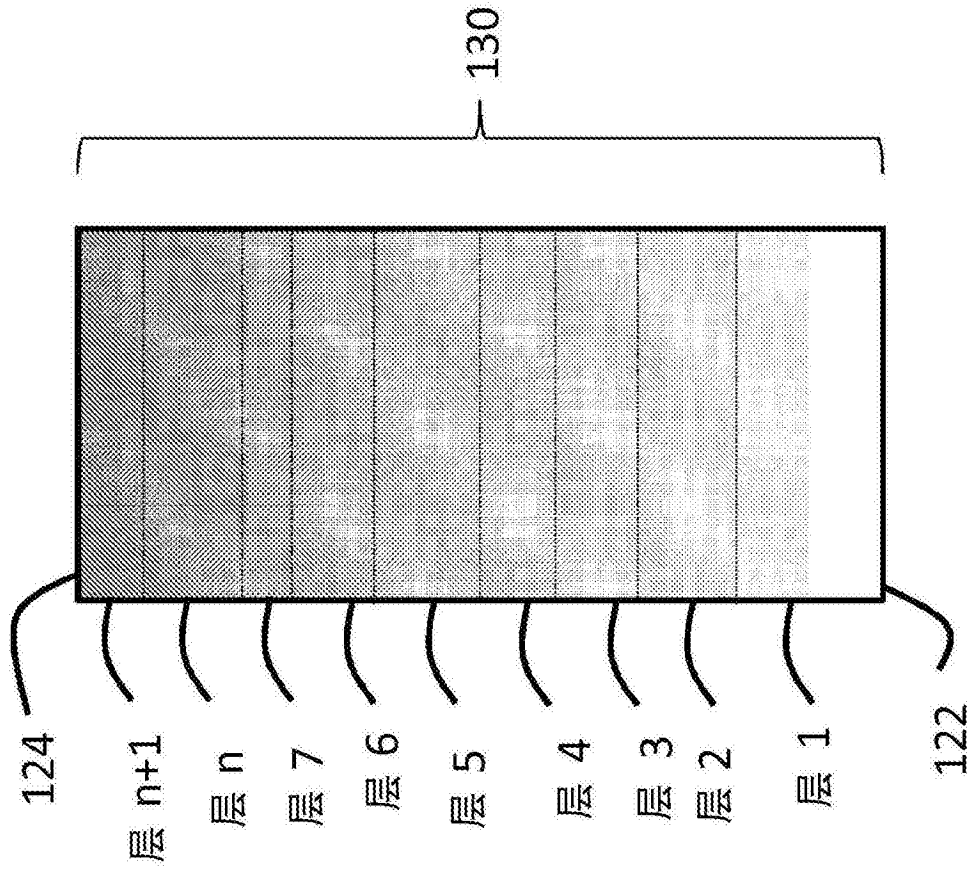


图8

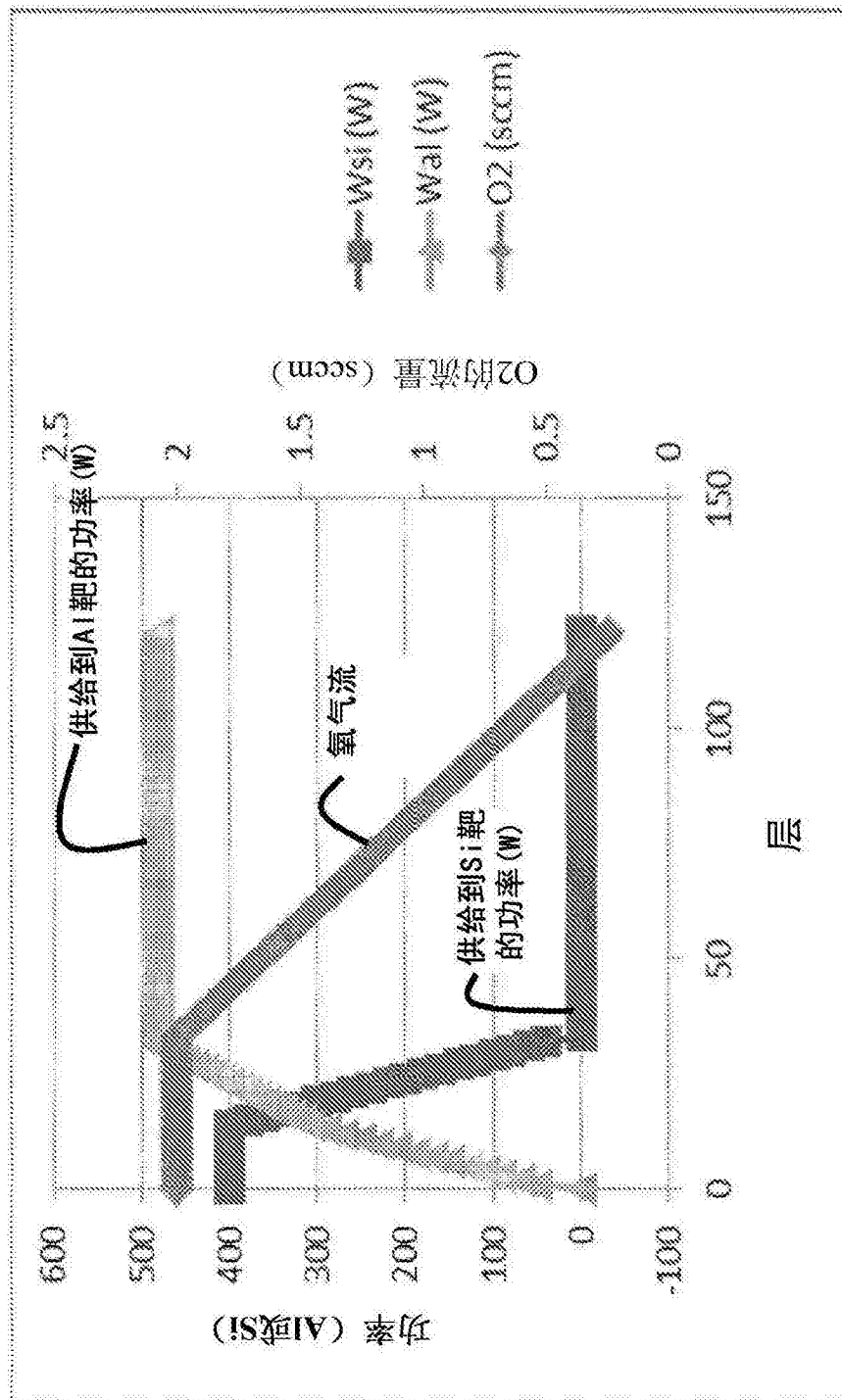


图9

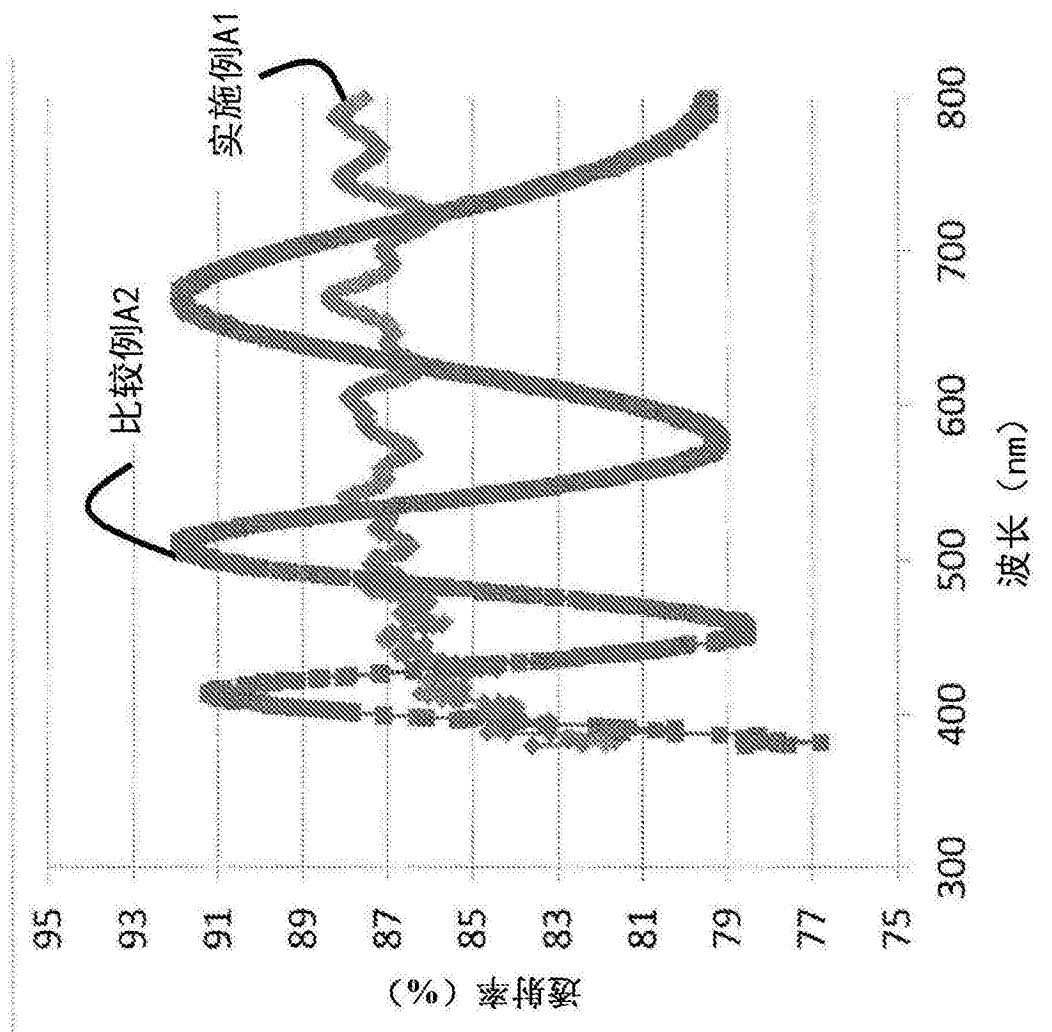


图10

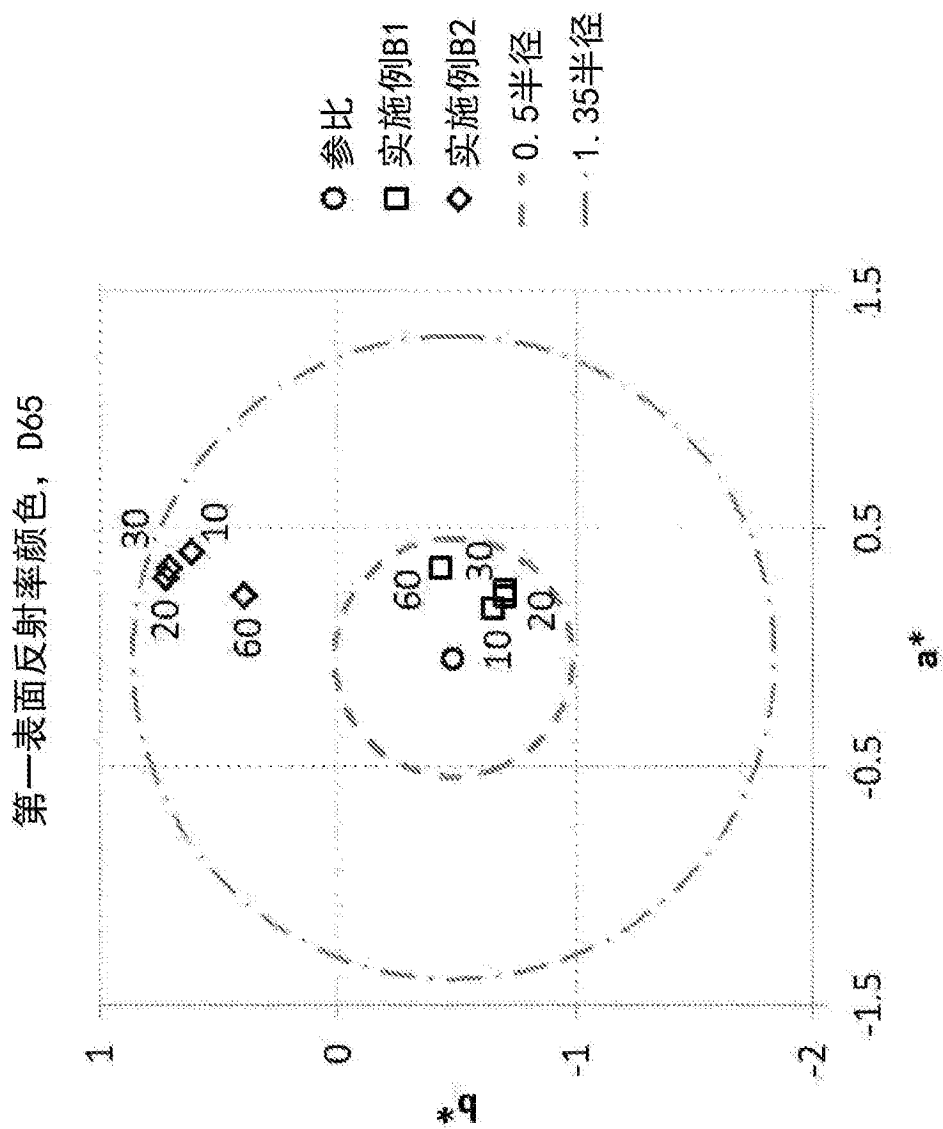


图11

二次电子图像
EDS层图像1

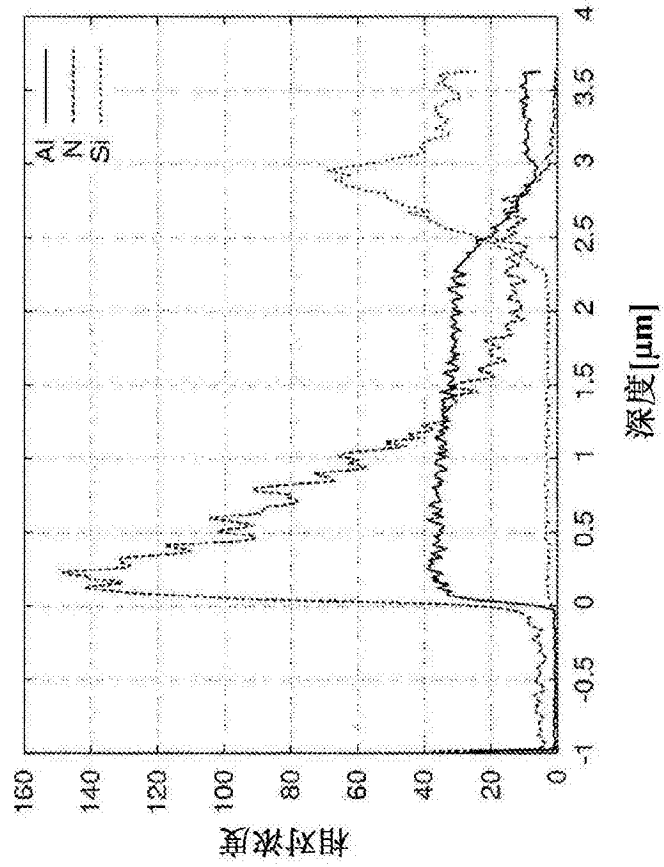
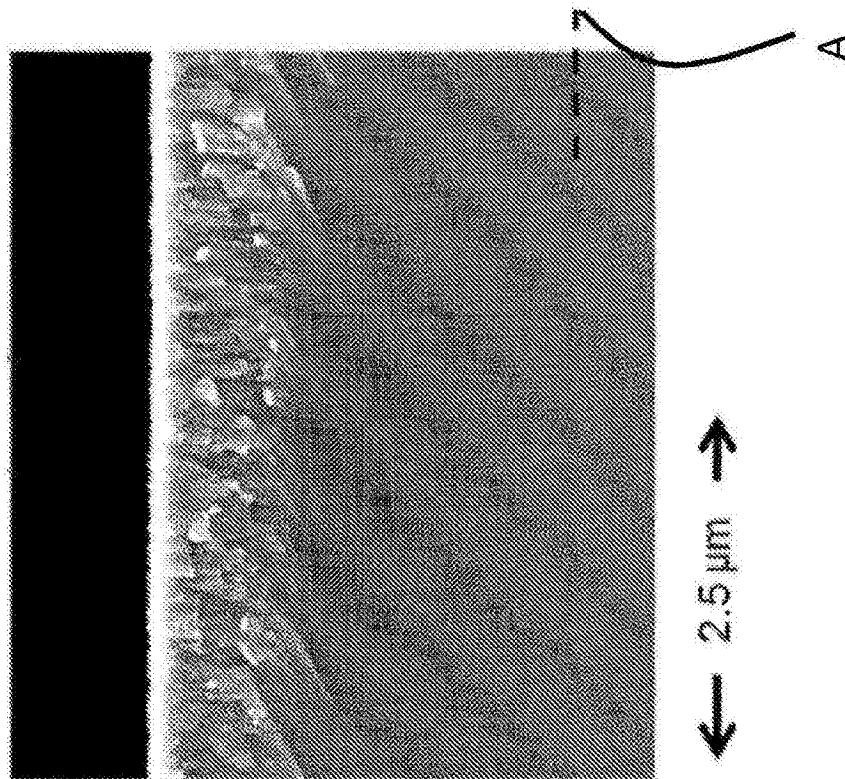


图12

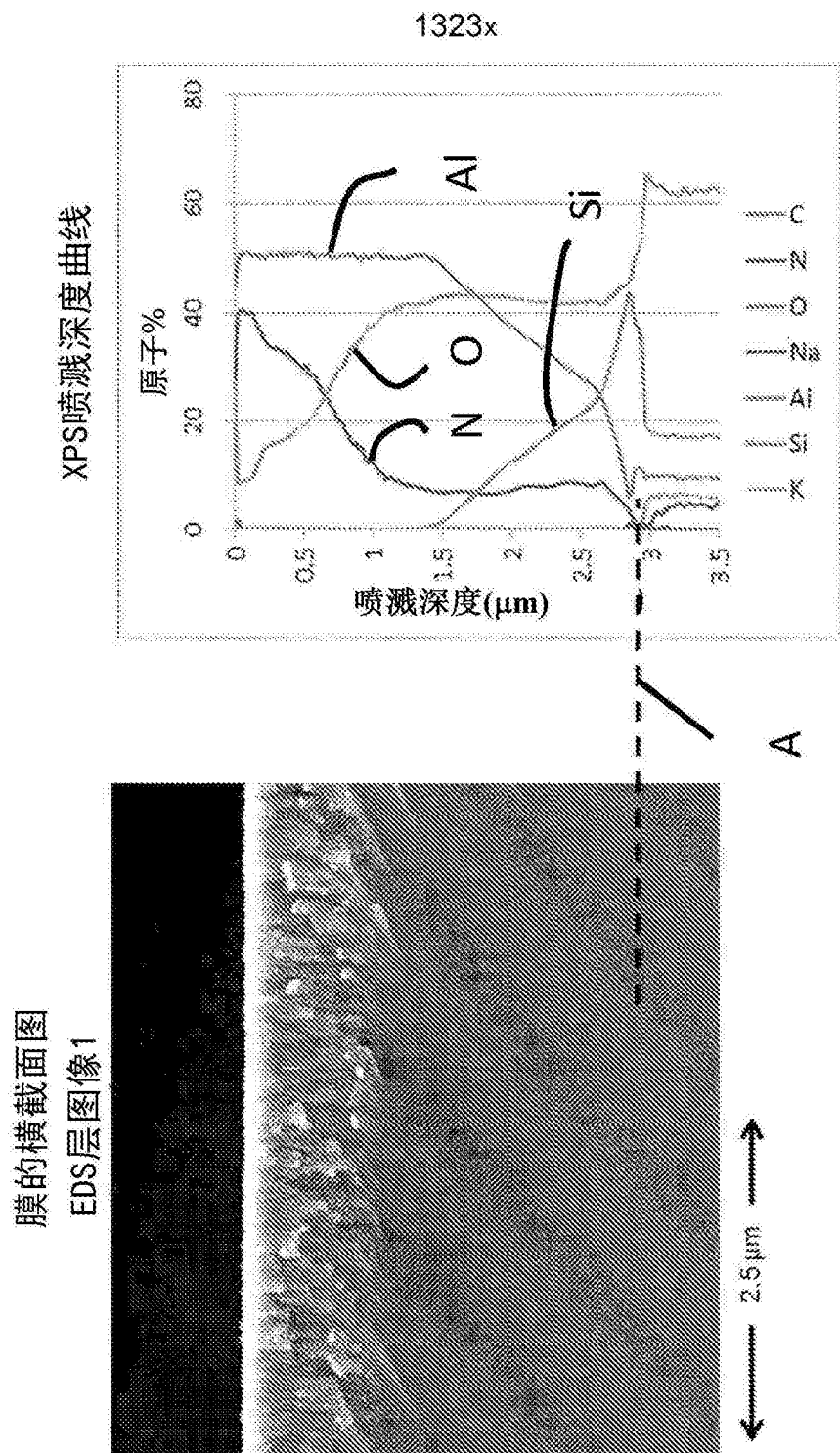


图13

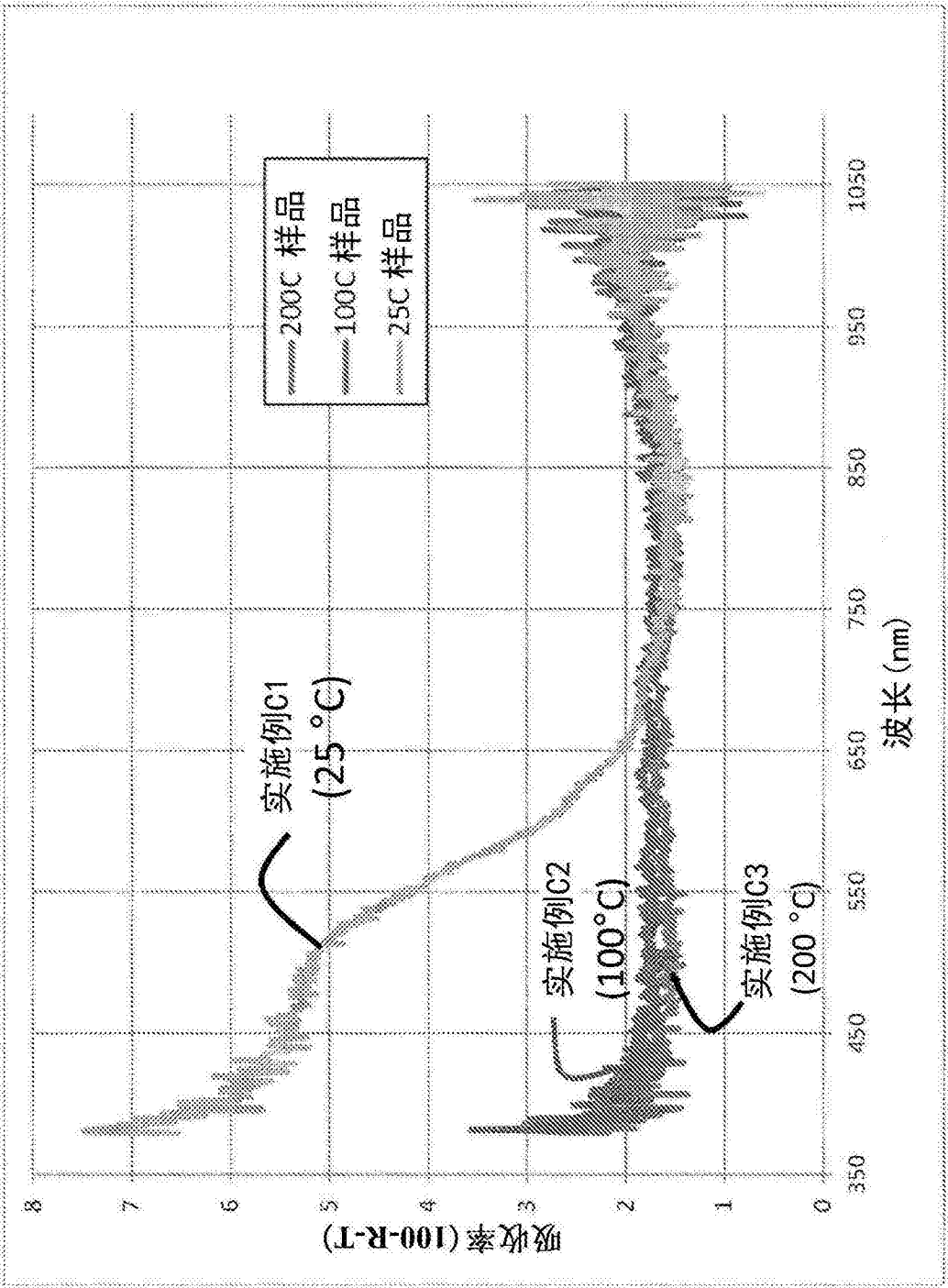


图14

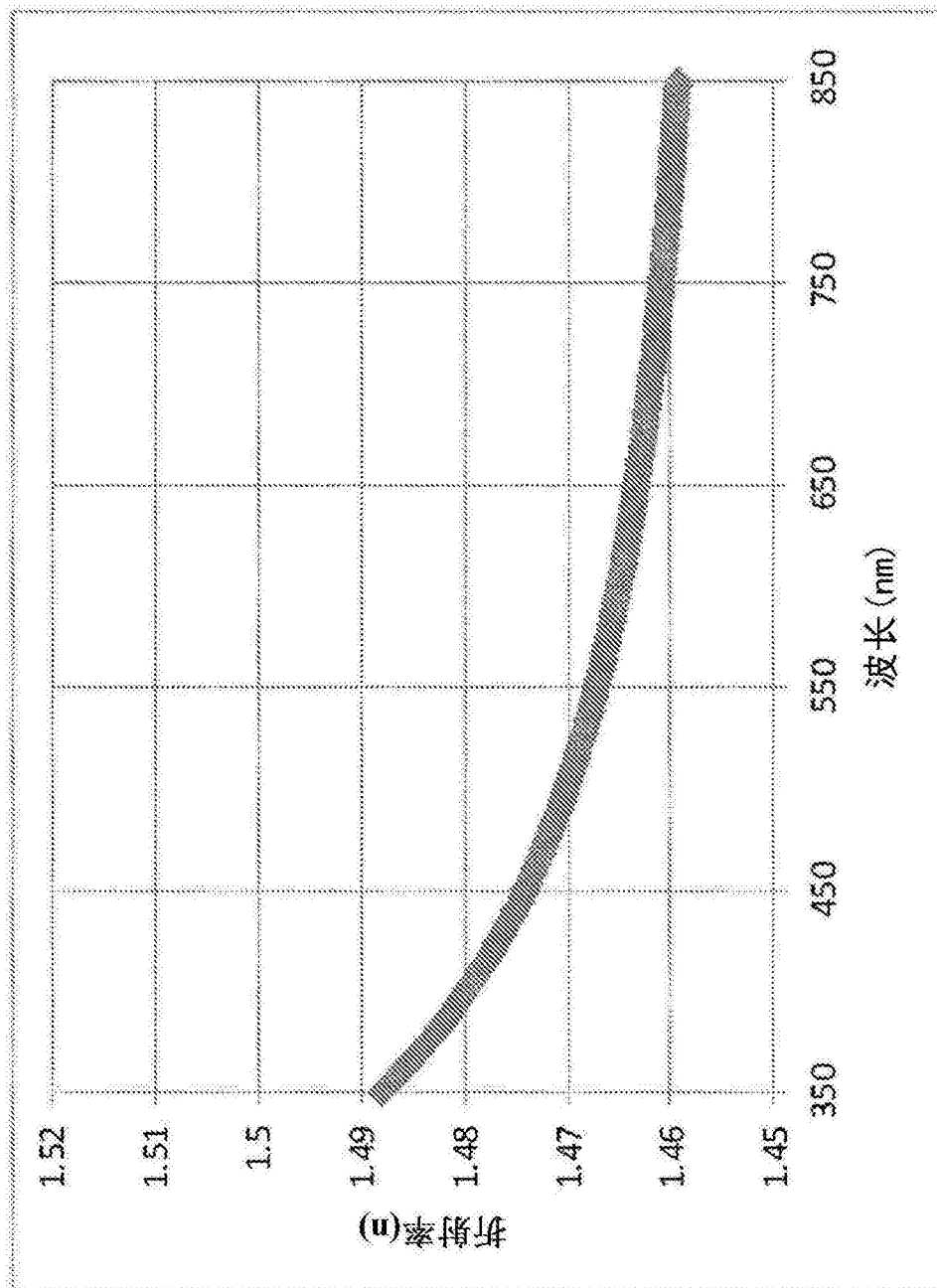


图15

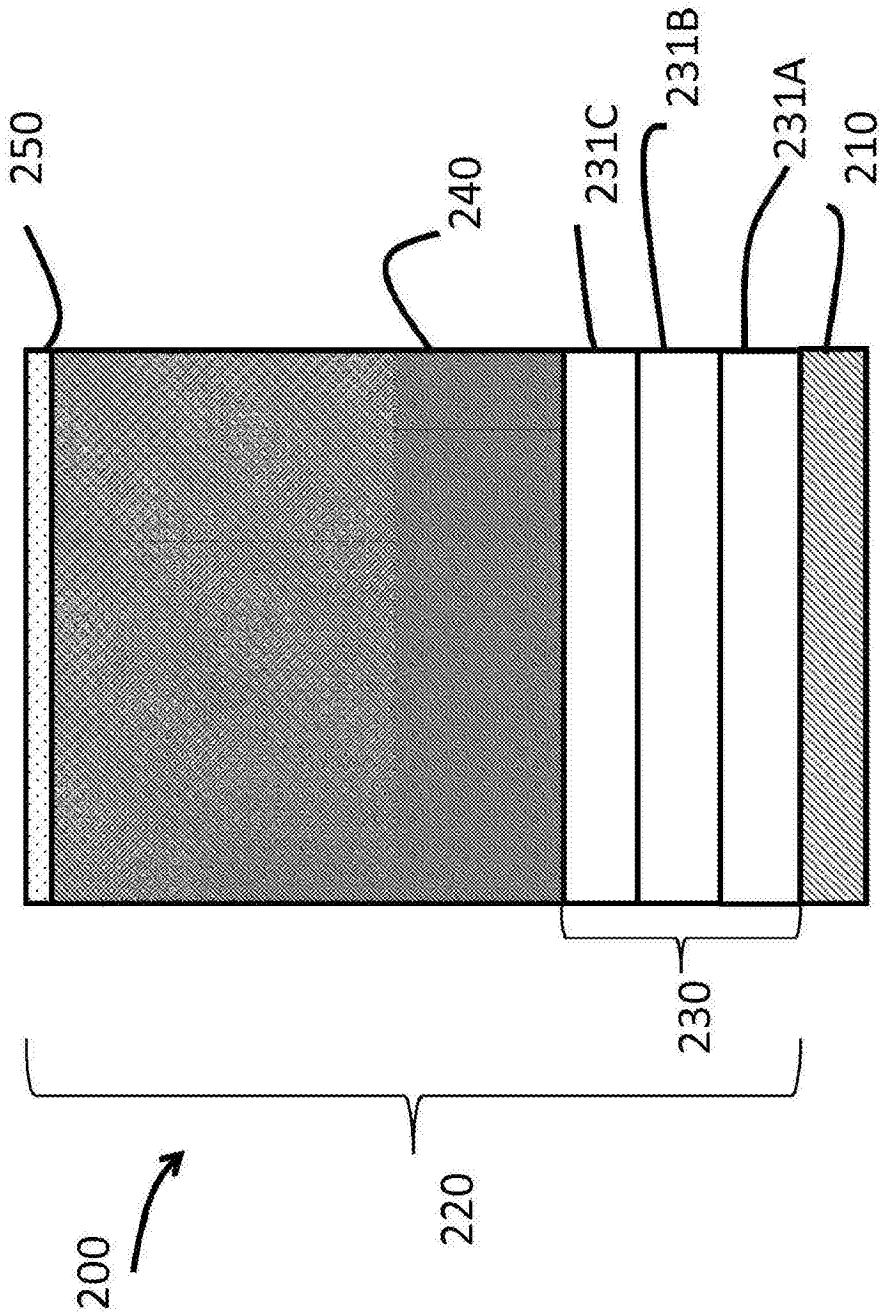


图16

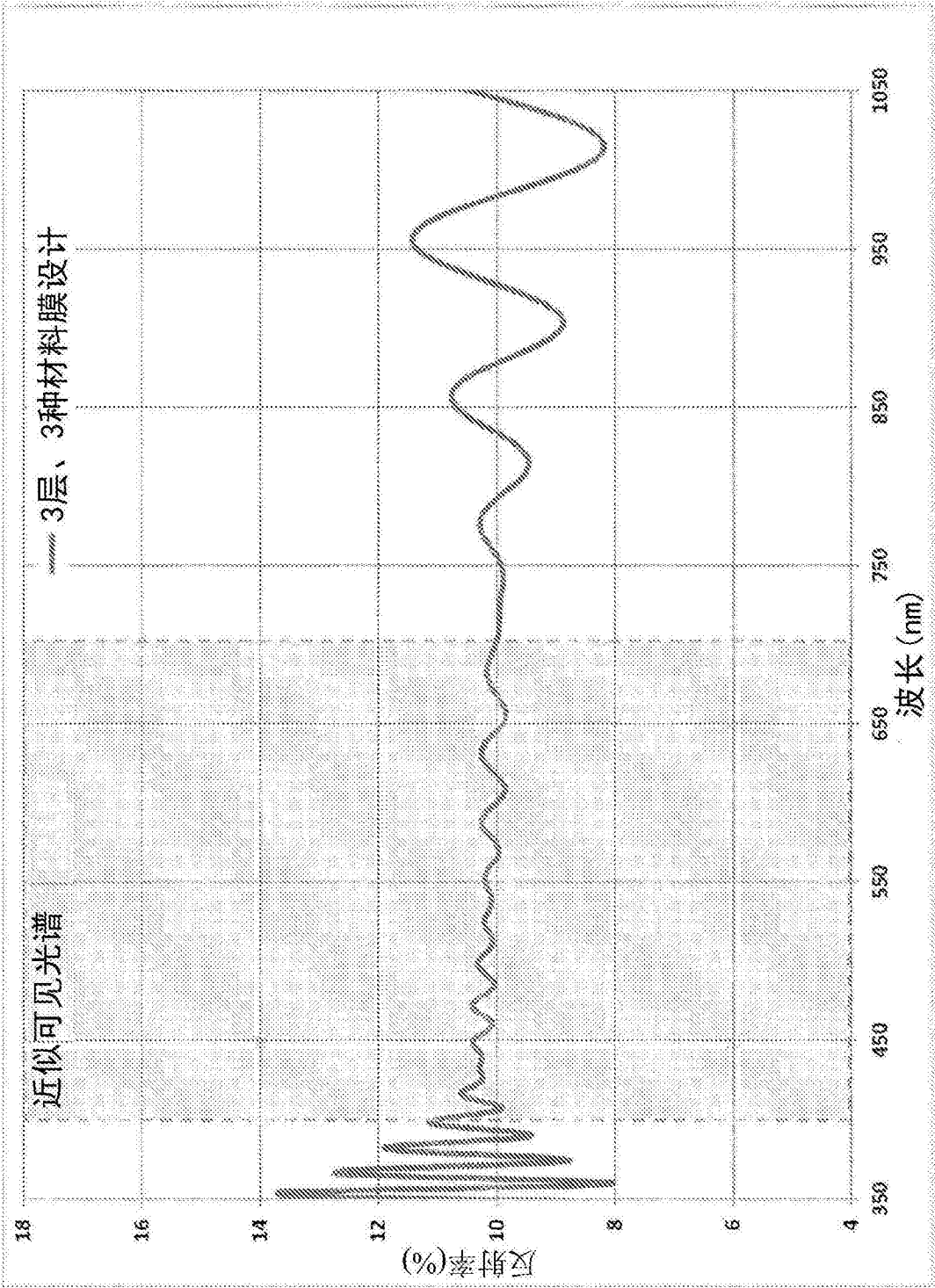


图17

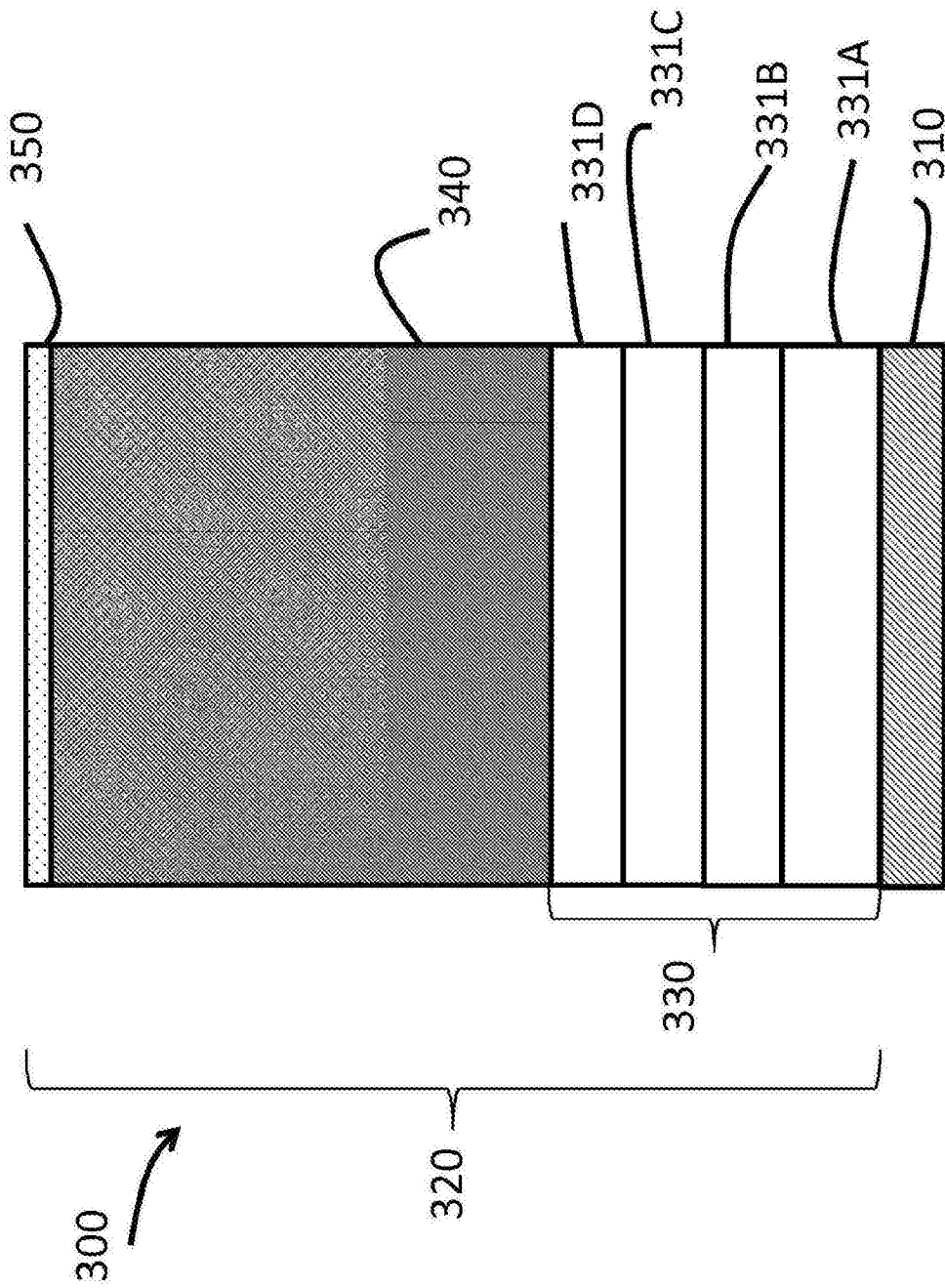


图18

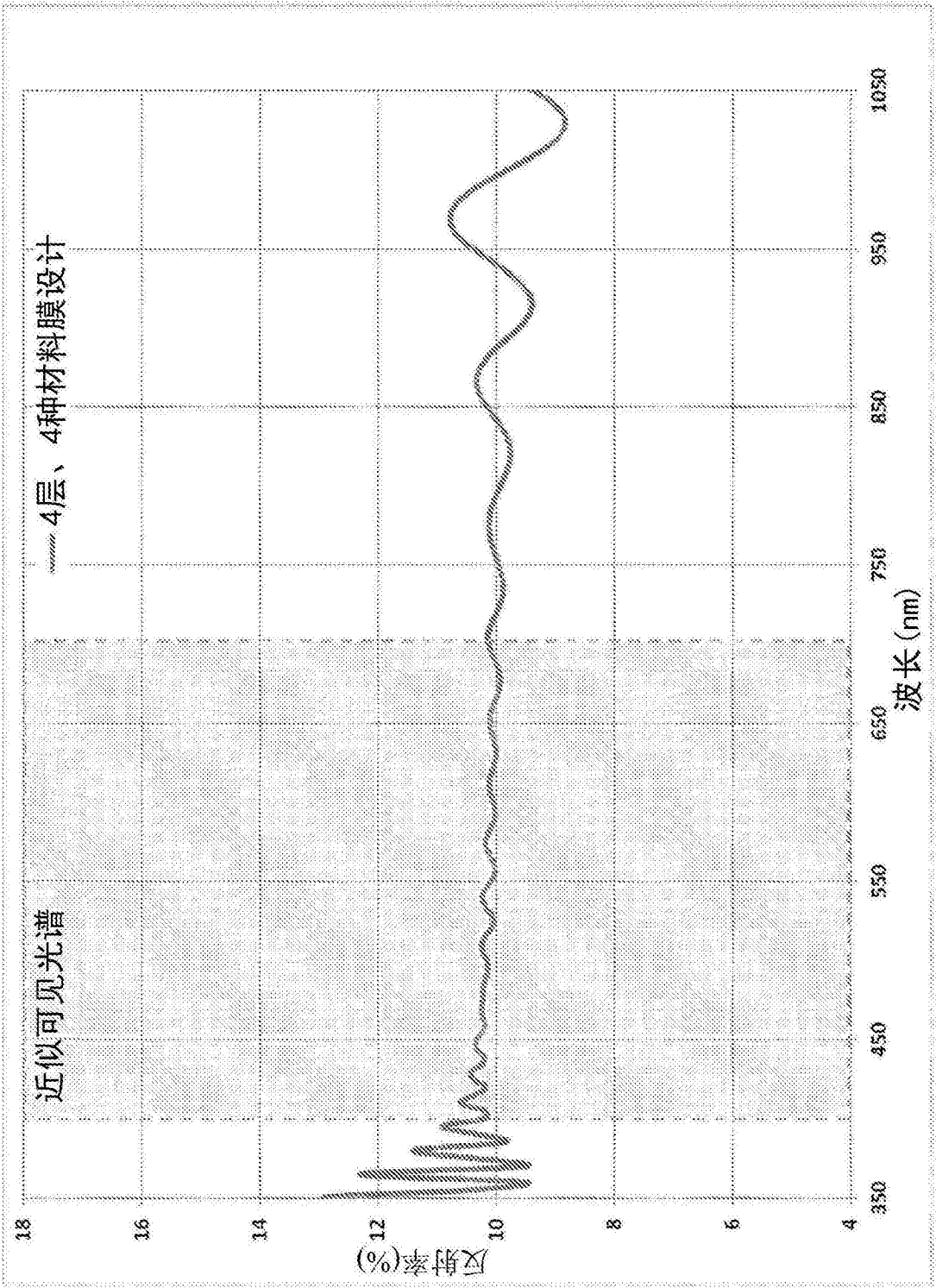


图19

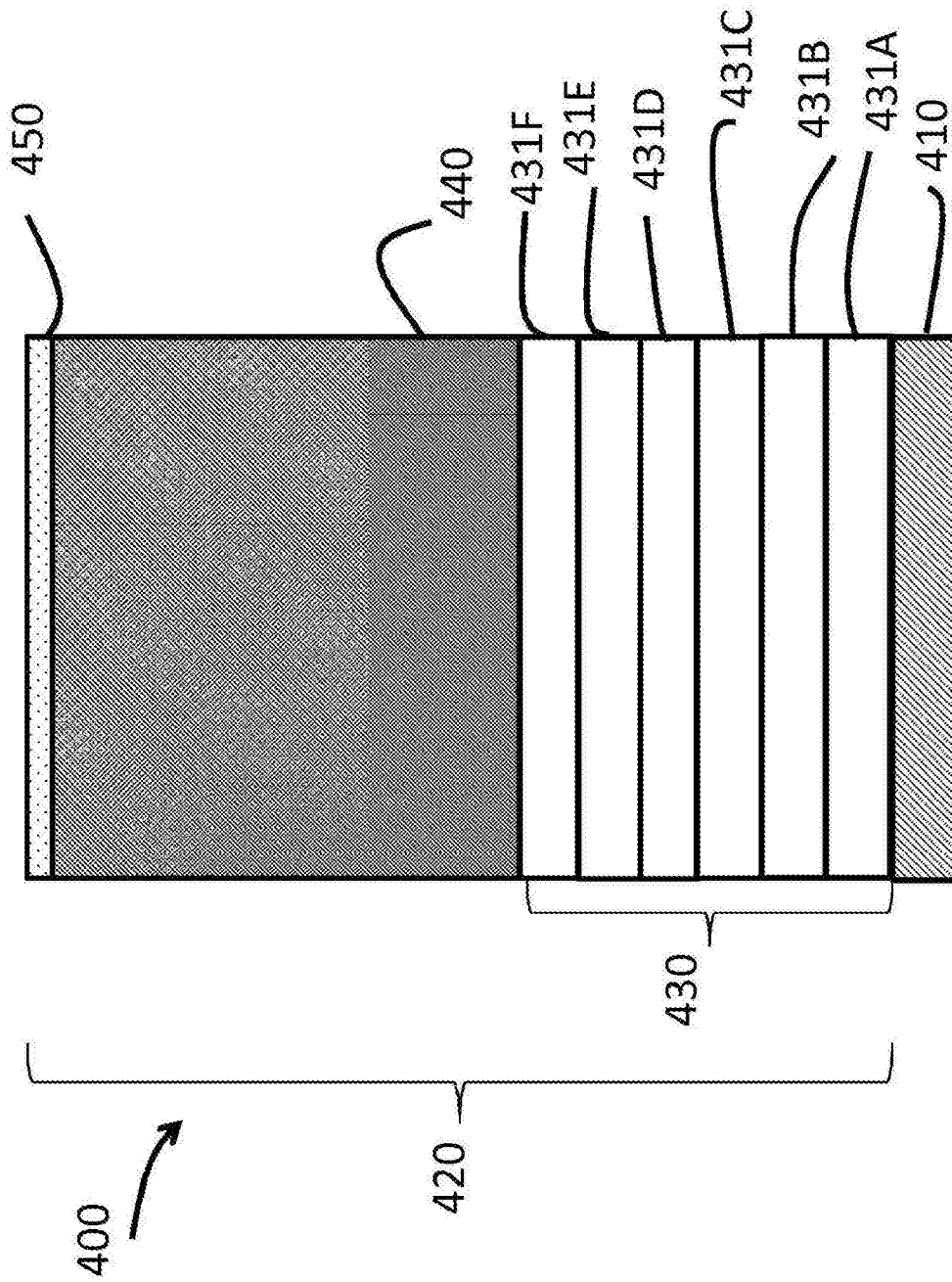


图20

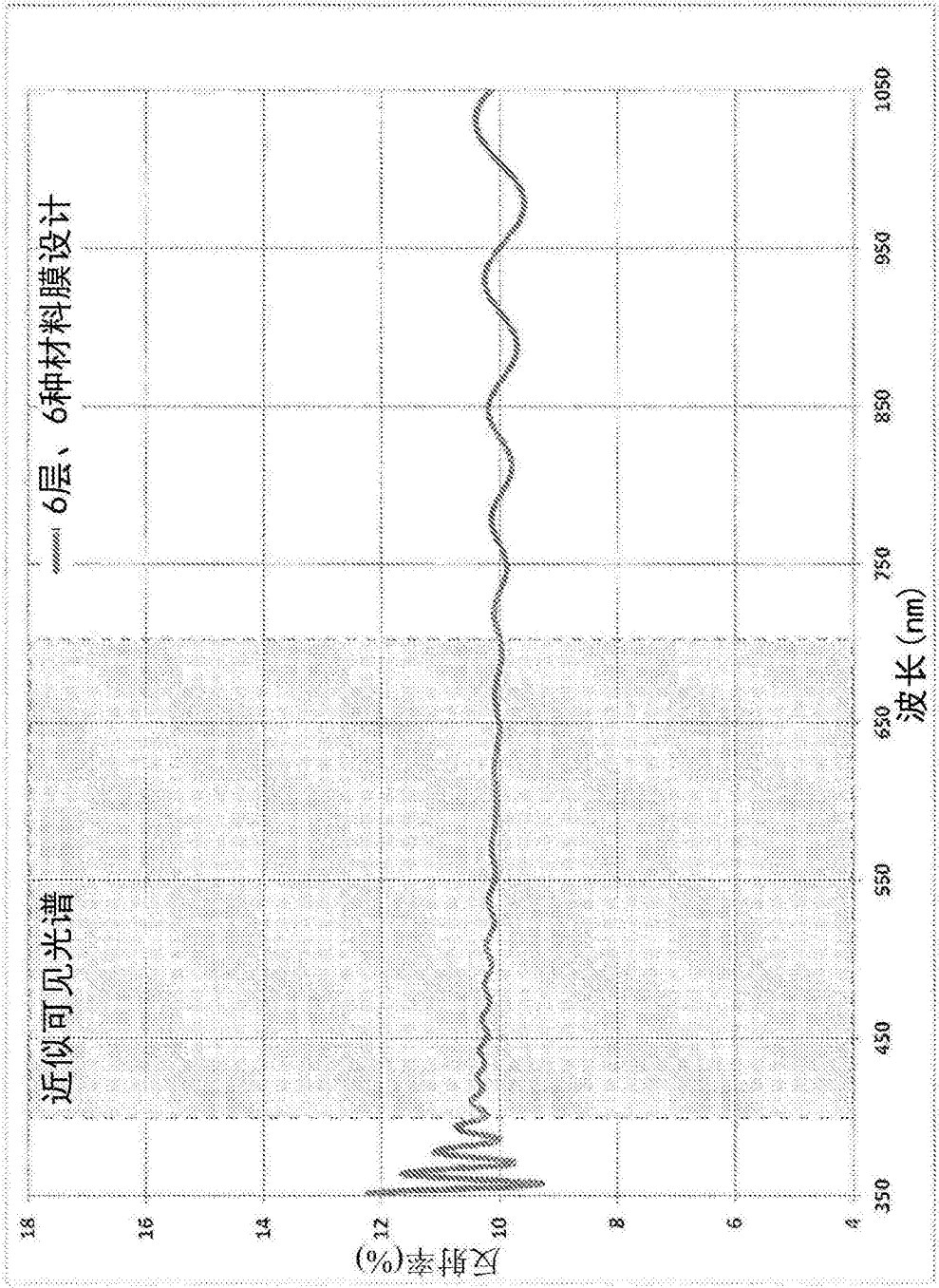


图21

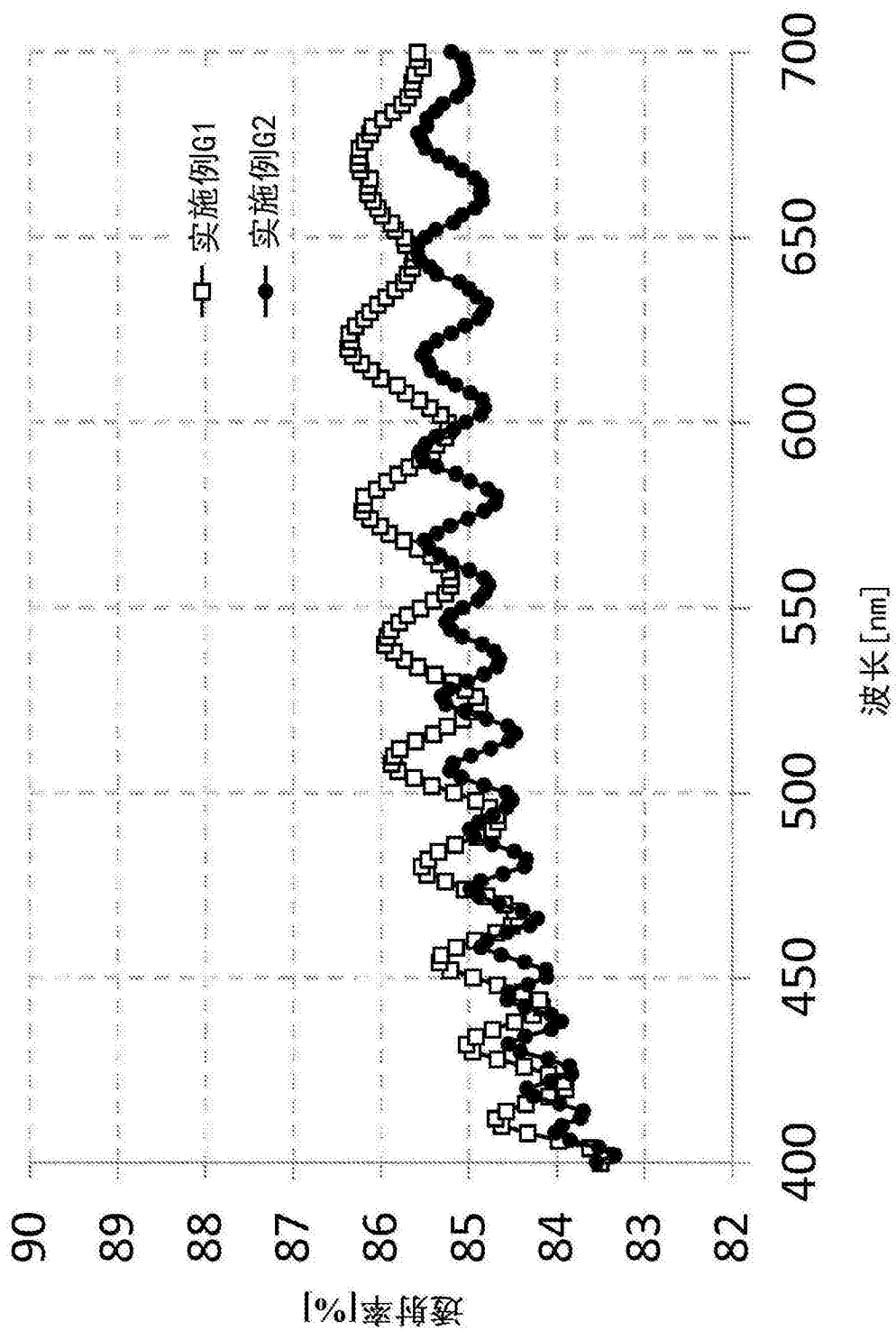


图22

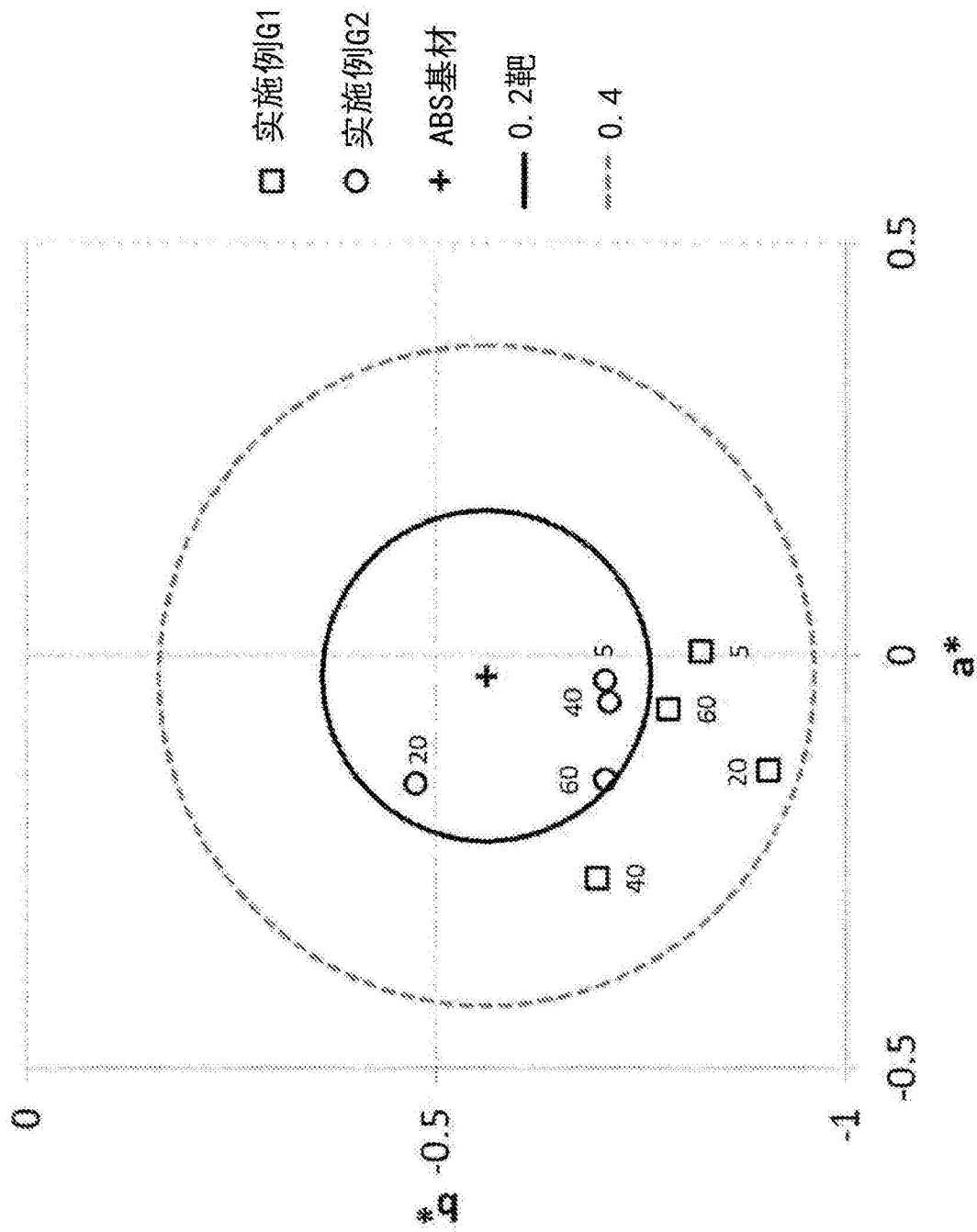


图23