(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2020 年 4 月 23 日 (23.04.2020)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2020/077705 A1

(51) 国际专利分类号:
C23C 14/34 (2006.01) *C23C 14/06* (2006.01)
C23C 14/54 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/114470

(22) 国际申请日: 2018 年 11 月 8 日 (08.11.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811222261.2 2018年10月19日 (19.10.2018) CN

(71) 申请人: 清华大学(TSINGHUA UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国北京市海淀区清华园1号, Beijing 100084 (CN)。

(72) 发明人: 陈娜(CHEN, Na); 中国北京市海淀区清华园1号, Beijing 100084 (CN)。 张盈祺(ZHANG, Yingqi); 中国北京市海淀区清华园1号, Beijing 100084 (CN)。 郑凯鸣(ZHENG, Kaiming); 中国北京市海淀区清华园1号, Beijing 100084 (CN)。

(74) 代理人: 北京华进京联知识产权代理有限公司 (ACIP LAW OFFICES); 中国北京市海淀区知春路7号致真大厦A1403, Beijing 100191 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

WO 2020/077705 A1

(54) **Title:** METHOD FOR REGULATING COLOR OF HARD COATING, AND HARD COATING AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) **发明名称**: 调控硬质涂层颜色的方法、硬质涂层及其制备方法

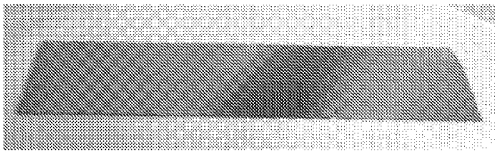


图 4

(57) **Abstract:** A method for regulating color of a hard coating, comprising the following steps of: providing an amorphous alloy layer; forming an amorphous metal oxide layer on the surface of the amorphous alloy layer to enable the amorphous metal oxide layer to be provided in a stacking manner on the amorphous alloy layer and form a hard coating together with the amorphous alloy layer, wherein the bandgap range of the amorphous metal oxide layer is 2eV to 5eV, and the color of the hard coating may change in a visible wavelength range with the thickness of the amorphous metal oxide layer; and obtaining an amorphous metal oxide layer having predetermined color by controlling the thickness of the amorphous metal oxide layer in the process of forming the amorphous metal oxide layer. Further disclosed are the hard coating and a preparation method therefor.

(57) **摘要**: 调控硬质涂层颜色的方法，包括以下步骤：提供非晶合金层；在非晶合金层表面形成非晶金属氧化物层，使非晶金属氧化物层层叠设置于非晶合金层并与非晶合金层共同形成硬质涂层，非晶金属氧化物层的带隙范围为2eV至5eV，硬质涂层的颜色能够随非晶金属氧化物层的厚度的变化在可见光波长范围内变化；以及在形成非晶金属氧化物层的过程中通过控制非晶金属氧化物层的厚度得到预定颜色的非晶金属氧化物层。还公开了硬质涂层及其制备方法。

[见续页]

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

调控硬质涂层颜色的方法、硬质涂层及其制备方法

相关申请

本申请要求 2018 年 10 月 19 日申请的，申请号为 201811222261.2，名称为“调控硬质涂层颜色的方法、硬质涂层及其制备方法”的中国专利申请的优先权，在此将其全文引入作为参考。

技术领域

本申请涉及涂层领域，特别是调控硬质涂层颜色的方法、硬质涂层及其制备方法。

背景技术

涂层广泛地应用在各个领域，可以改善基体材料的表面质量、增加外观的美观度等。在包括手机、电脑等 IT 领域、微纳光电器件、汽车、医疗器械、油气管道、发电、石油钻探、医药化工及煤炭等行业具有非常重要的应用前景。然而，现有的涂层材料通常仅能制备单一颜色的涂层。

发明内容

基于此，有必要提供一种调控硬质涂层颜色的方法、硬质涂层及其制备方法。

一种调控硬质涂层颜色的方法，包括以下步骤:

提供非晶合金层;

在所述非晶合金层表面形成非晶金属氧化物层，使所述非晶金属氧化物层层叠设置于所述非晶合金层并与所述非晶合金层共同形成所述硬质涂层，所述非晶金属氧化物层的带隙范围为 2eV 至 5eV，所述硬质涂层的颜色能够随所述非晶金属氧化物层的厚度的变化在可见光波长范围内变化;

在形成所述非晶金属氧化物层的过程中通过控制所述非晶金属氧化物层的厚度得到预定颜色的所述非晶金属氧化物层。

在其中一个实施例中，所述非晶金属氧化物层的带隙范围为 2.2eV 至 4.5eV。

在其中一个实施例中，所述非晶合金层与所述非晶金属氧化物层中包含的除氧以外的元素的种类相同。

在其中一个实施例中，所述非晶合金层的元素包括钴、铁、钽和硼；所述非晶金属氧

化物层的元素包括钴、铁、钽、硼和氧。

在其中一个实施例中，所述非晶金属氧化物层的组成为 $(Co,Fe,Ta,B)_{1-x}O_x$，其中 $0.46 < x < 1$。

在其中一个实施例中，还包括提供基底及设置在所述基底上的粘结层，所述非晶合金层形成在所述粘结层上，通过所述粘结层与所述基底结合。

在其中一个实施例中，所述粘结层为双相复合纳米非晶混合物层，所述双相复合纳米非晶混合物层包括与所述非晶合金层元素种类相同的非晶合金和与所述非晶金属氧化物层元素种类相同的非晶金属氧化物。

在其中一个实施例中，所述双相复合纳米非晶混合物层的组成为$(Co,Fe,Ta,B)_{1-y}O_y$，其中 $0.1 < y < 0.46$。

在其中一个实施例中，所述混合物的组成为$(Co,Fe,Ta,B)_{1-y}O_y$，其中 $0.2 < y < 0.4$。

在其中一个实施例中，所述非晶合金层的厚度大于 20nm 且小于 10μm。

在其中一个实施例中，所述非晶金属氧化物使所述硬质涂层的颜色在可见光波长范围内变化的厚度范围为 50 纳米至 300 纳米。

在其中一个实施例中，在所述非晶合金层的不同区域形成具有不同厚度的所述非晶金属氧化物层得到不同区域具有不同颜色的所述硬质涂层。

在其中一个实施例中，在所述非晶合金层上形成厚度连续变化的所述非晶金属氧化物层得到颜色渐变的彩色硬质涂层。

一种颜色可变硬质涂层，一种硬质涂层，其特征在于，包括非晶合金层和带隙范围为 2eV 至 5eV 的非晶金属氧化物层，所述非晶金属氧化物层层叠设置于所述非晶合金层并与所述非晶合金层共同形成所述硬质涂层，所述硬质涂层的颜色通过上述任一所述的调控硬质涂层颜色的方法的调控而确定。

在其中一个实施例中，所述硬质涂层的表面粗糙度小于 0.2 纳米。

一种颜色可变硬质涂层的制备方法，包括以下步骤:

将合金靶材和基底置于密闭的腔室;

向腔室内通入惰性气体使所述腔室内部为不含氧的惰性气氛，在所述不含氧的惰性气氛中使所述合金靶材气化并在所述基底上形成非晶合金层;

向所述腔室内通入第一氧气，使所述第一氧气与所述合金靶材气化后的靶材原子反应，在所述非晶合金层上形成带隙范围为 2eV 至 5eV 非晶金属氧化物层，所述非晶金属氧化物层与所述非晶合金层共同形成所述硬质涂层，所述硬质涂层的颜色能够随所述非晶金属氧化物层的厚度的变化在可见光波长范围内变化。

在其中一个实施例中，所述合金靶材包括铁、钴、钽及硼。

在其中一个实施例中，所述合金靶材的组分为$(Co,Fe)_aTa_bB_c$，其中 a、b 和 c 均为原子百分数，$35 \leqslant a \leqslant 80$，$0 < b \leqslant 25$，$15 \leqslant c \leqslant 25$。

在其中一个实施例中，所述第一氧气与所述惰性气体的分压比为 0.01 至 0.1。

在其中一个实施例中，还包括，在形成所述非晶合金层之前，向所述腔室内通入第二氧气，所述第二氧气与所述合金靶材气化后的靶材原子反应并在所述基底上形成粘结层，所述粘结层为含有非晶合金与非晶金属氧化物的双相复合纳米非晶混合物层。

在其中一个实施例中，在向所述腔室内通入惰性气体之前，还包括对所述腔室预抽真空，使所述腔室内的真空度低于 10^{-3}Pa。

所述调控硬质涂层颜色的方法通过叠置非晶合金层与带隙范围为 2eV 至 5eV 的非晶金属氧化物层，并调控所述非晶金属氧化物层的厚度，即可得到不同颜色的硬质涂层，所述硬质涂层的颜色变化范围为全部可见光范围。所述调控硬质涂层颜色的方法简单，易于实现，且硬质涂层的颜色的变化范围广。所述硬质涂层的颜色可以通过前述调控硬质涂层颜色的方法调控而确定。所述硬质涂层的制备方法，通过形成非晶合金层和所述带隙范围的非晶金属氧化物层，并控制形成的非晶氧化物层的厚度即可得到预定的硬质涂层颜色，操作简便，工艺成本低，便于实现硬质涂层的大规模生产。

附图说明

图 1A 为本申请实施例 1 得到的硬质涂层的非晶合金层的 XRD 谱图；

图 1B 为本申请实施例 1 得到的硬质涂层的非晶金属氧化物的 XRD 谱图；

图 1C 为本申请实施例 1 得到的硬质涂层的粘结层的 XRD 谱图；

图 2 为本申请实施例 1 得到硬质涂层的照片；

图 3 为本申请实施例 2 得到硬质涂层的照片；

图 4 为本申请实施例 3 得到硬质涂层的照片；

图 5 为本申请实施例 4 得到硬质涂层的照片；

图 6 为本申请实施例 3 得到的硬质涂层在不同颜色区域的反射光谱图。

具体实施方式

为了使本申请的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下通过实施例，并结合附图，对本申请进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅用以解释本申请，并不用于限定本申请。

本申请实施例提供调控硬质涂层颜色的方法，包括以下步骤：

提供非晶合金层；

在所述非晶合金层表面形成非晶金属氧化物层，使所述非晶金属氧化物层层叠设置于所述非晶合金层并与所述非晶合金层共同形成所述硬质涂层，所述非晶金属氧化物层的带隙范围为 2eV 至 5eV，所述硬质涂层的颜色能够随所述非晶金属氧化物层的厚度的变化在可见光波长范围内变化；

在形成所述非晶金属氧化物层的过程中通过控制所述非晶金属氧化物层的厚度得到预定颜色的所述非晶金属氧化物层。

所述调控硬质涂层颜色的方法通过叠置非晶合金层与带隙范围为 2eV 至 5eV 的非晶金属氧化物层，并调控所述非晶金属氧化物层的厚度，即可得到不同颜色的硬质涂层，所述硬质涂层的颜色变化范围为全部可见光范围。操作过程简单，易于实现，且硬质涂层的颜色的变化范围广。

所述调节硬质涂层颜色的方法，可以是在同一基底上的非晶合金层的不同区域上形成不同厚度的非晶金属氧化物，也可以是在不同的基底上，形成具有不同厚度（厚度一定）的非晶金属氧化物。即所述方法可以是用于形成多种颜色的硬质涂层，也可以是用于形成单一颜色的硬质涂层。例如，可以在非晶合金层上形成厚度连续变化的非晶金属氧化物层得到颜色渐变的硬质涂层；又例如，可以在两个不同的非晶合金层上，或非晶合金层的不同区域内，形成厚度一定，但是厚度不同的两个硬质涂层，得到颜色不同的硬质涂层。

在上述调控硬质涂层颜色的方法中，所述非晶合金层为光反射层，所述非晶合金层的材料不做限制，能具有高的反光率即可。例如，可以包括铁、钴、钽、铂、金、银或铜等金属中的至少一种和/或硼元素。优选地，所述非晶合金层包括铁、钴、钽和硼。

所述非晶合金层的厚度能保证所述非晶合金层具有高反射率即可，当厚度过低时，会对光产生一定的透过性，所以优选地，所述非晶合金层的厚度大于 20nm。在此厚度下，所述非晶合金层具有高硬度、高耐磨性。也可以根据实际产品的实际需要，调节所述非晶合金层的厚度到微米级别，使所述非晶合金层具备更优的硬度和耐磨性，优选地，所述非晶合金层的厚度小于 10μm。

所述非晶金属氧化物层的带隙范围优选地为 2.2eV 至 4.5eV。

优选地，所述非晶金属氧化物层中包含的金属元素与所述非晶合金层中包含的金属元素的种类相同（本文中提到的金属元素包括准金属元素及类金属元素）。以这样方式，在制备颜色可变硬质涂层的过程中，可以通过同一靶材得到非晶合金层和非晶金属氧化物层，省略了更换靶材的步骤，提高了颜色可变硬质涂层的生产效率，并且避免了更换靶材

的过程中，对非晶合金层表面产生污染影响整体硬质涂层质量的可能性，提高了硬质涂层的品质。

所述非晶金属氧化物使所述硬质涂层的颜色在可见光波长范围内变化的厚度范围为50纳米至300纳米。在这一范围内，硬质涂层的颜色可以在全部可见光范围内改变。且其颜色的变化可以根据厚度的变化连续可调。

具体地，所述非晶合金层可以包括钴、铁、钽和硼；所述非晶金属氧化物层的元素包括钴、铁、钽、硼和氧。由这些元素构成的非晶合金层和非晶金属氧化物层构成的颜色可变硬质涂层，除了具备良好的颜色可调性，还具备优异高硬度、高耐磨性和高耐腐蚀性。且所述硬质涂层的表面可以达到原子级别的光滑度，硬质涂层表面的粗糙度可低于0.2纳米。

在一些实施例中，还包括提供基底及设置在所述基底上的粘结层，所述非晶合金层形成在所述粘结层上，通过所述粘结层与所述基底结合。所述粘结层的材料不做限定，能使所述非晶合金层与基底形成良好的粘结即可。

优选地，所述粘结层为双相复合纳米非晶混合物层，所述双相复合纳米非晶混合物层包括与所述非晶合金层元素种类相同的非晶合金和与所述非晶金属氧化物层元素种类相同的非晶金属氧化物的纳米双相复合材料。例如，所述粘结层的组成可以为所述混合物层的组成成分为$(Co,Fe,Ta,B)_{1-y}O_y$，其中$0.1<y<0.46$，这种情况下，所述粘结层为双相复合纳米非晶混合物层，所述双相复合纳米非晶混合物层包括非晶合金和非晶金属氧化物两相，提高了基底与非晶合金层的粘结性。并且，在制备颜色可变硬质涂层的过程中，可以通过同一靶材得到非晶合金层和非晶金属氧化物层及粘结层，省略了更换靶材的步骤，提高了颜色可变硬质涂层的生产效率，并且避免了更换靶材的过程中，对粘结层表面及非晶合金层表面产生污染影响整体硬质涂层质量的可能性，提高了硬质涂层的品质。更优选地，所述混合物的组成成分为$(Co,Fe,Ta,B)_{1-y}O_y$，其中$0.2<y<0.4$。所述粘结层的厚度在本申请中不做限定，可根据产品的实际需要进行调节，能实现基底及非晶合金层形成良好的粘结即可。

本申请实施例还提供一种硬质涂层，包括非晶合金层和带隙范围为2eV至5eV的非晶金属氧化物层，所述非晶金属氧化物层层叠设置于所述非晶合金层并与所述非晶合金层共同形成所述硬质涂层，所述硬质涂层的颜色通过上述调控硬质涂层颜色的方法制备并调控得到预定颜色。

所述硬质涂层通过叠置非晶合金层与带隙范围为2eV至5eV的非晶金属氧化物层，并调控所述非晶金属氧化物层的厚度，即可得到不同颜色的硬质涂层，所述硬质涂层的颜色

变化范围为全部可见光范围。操作过程简单，易于实现，且硬质涂层的颜色的变化范围广。

由于非晶合金层的高反光率，当光线射入所述硬质涂层，并经过光路返回在观察者眼睛时，由于非晶合金层的反射光与非晶金属氧化物层的反射光的干涉作用，所述硬质涂层在不同的观察视角下呈现的颜色也呈现一定差别，成为一种颜色可变硬质涂层，具有优异的外观视觉效果。

本申请实施例还提供一种硬质涂层的制备方法，

包括以下步骤：

将合金靶材和基底置于密闭的腔室；

向腔室内通入惰性气体使所述腔室内部为不含氧的惰性气氛，在所述不含氧的惰性气氛中使所述合金靶材气化并在所述基底上形成非晶合金层；

向所述腔室内通入第一氧气，使所述第一氧气与所述合金靶材气化后的靶材原子反应，在所述非晶合金层上形成带隙范围为 2eV 至 5eV 非晶金属氧化物层，所述非晶金属氧化物层与所述非晶合金层共同形成所述硬质涂层，所述硬质涂层的颜色能够随所述非晶金属氧化物层的厚度的变化在可见光波长范围内变化。

所述硬质涂层的制备方法，通过控制形成的非晶氧化物层的厚度即可改变硬质涂层的颜色，并且在制备过程中使用相同的合金靶材，避免了更换靶材的步骤，提高了生产效率，并且避免了更换靶材的过程中，对粘结层表面及非晶合金层表面产生污染影响整体硬质涂层质量的可能性，提高了硬质涂层的品质，操作简便，便于实现硬质涂层的大规模生产。另外，该方法仅通过同一工艺设备和同一作为原料的合金靶材即可完成多种颜色的硬质涂层的制备，经济实用，大大降低生产成本。

在其中一个实施例中，所述合金靶材包括铁、钴、钽及硼。通过所述合金靶材制备出的颜色可变硬质涂层具有硬度高、耐磨性高、抗腐蚀性好等优点，且制备出的所述非晶金属氧化物层的能带间隙在 2eV 至 5eV 之间，硬质涂层的颜色可调性好。优选地，所述合金靶材的组分可以为所述合金靶材的组分为$(Co,Fe)_aTa_bB_c$，其中 a、b 和 c 均为原子百分数，$35 \leqslant a \leqslant 80$，$0 < b \leqslant 25$，$15 \leqslant c \leqslant 25$。

进一步的，通过调节腔室内惰性气体与氧气的分压比，可调节得到的非晶金属氧化物层中元素之间的比例。优选地，所述第一氧气与所述惰性气体的分压比为 0.04 至 0.1，更优选地，为 0.05 至 0.08，通过调节所述第一氧气的分压，可以调节所述非晶金属氧化物层的组分。

在另外一个实施例中，所述颜色可变硬质涂层的制备方法还包括在形成非晶合金层之前，向所述腔室内通入第二氧气，所述第二氧气与所述合金靶材气化后的靶材原子反应并

在所述基底上形成粘结层，所述粘结层为含有非晶合金与非晶金属氧化物的双相复合纳米非晶混合物层。所述第二氧气可以与所述惰性气体同时通入，或者这两者可以单独地被通入到所述腔室内，在形成所述粘结层的过程中，所述腔室中的气氛为惰性气体与氧气的混合。优选地，所述第二氧气与所述惰性气体的分压比小于或等于0.04，通过调节第二氧气的分压力，可以调节粘结层中非晶金属氧化物的组分。优选地，所述第二氧气与所述第一氧气来自同一个氧气源，区别仅在于，在腔室内的形成的分压不同。

在这个实施例中，形成粘结层之后，需暂停通入氧气，通过抽真空或者持续通入一段时间的惰性气体，使腔室内的氧气完全排出，使所述靶材气化后能在不含氧的惰性气氛中形成非晶合金层。在一些实施例中，可以通过改变气化后的靶材在基底上的沉积时间或者改变基底的角度等方式，从而控制硬质涂层中各个层的厚度，尤其是非晶金属氧化物层的厚度。例如，可以通过移动基底的位置，使得靶材成分在基底上各个区域上沉积时间不同从而得到厚度不同的各个层；又例如，可以在靶材沉积的过程中，转动基底的角度，使得靶材成分在基底上各个区域的上形成的厚度的均匀性不一致，从而得到厚度不同的各个层。这些方法尤其适用于改变非晶金属氧化物层的厚度，从而可以得到彩色渐变硬质涂层。再例如，也可以将基底固定，在基底的第一区域在形成具有第一厚度的非晶金属氧化物的硬质涂层，并在基底的第二区域形成具有第二厚度的非晶金属氧化物的硬质涂层，从而得到具有两个不同颜色区域的硬质涂层；同理，也可以制备出具有多种颜色区域的硬质涂层。当在同一基底上的非晶合金层上的不同区域形成具有不同厚度的非晶金属氧化物的硬质涂层时，可以得到彩色的硬质涂层，使硬质涂层具有更好的视觉效果。

所述惰性气体可以在形成所述粘结层、非晶合金层和非晶金属氧化物层的过程中持续通入所述腔室，在一实施例中，所述颜色可变硬质涂层的制备方法，在最初向所述腔室内通入惰性气体之前，还可包括对所述腔室预抽真空。优选地，所述腔室内的真空度低于10^{-3}Pa；更优选地，低于10^{-4}Pa。

所述基底优选为金属、高分子、玻璃、陶瓷等材料。

优选地，所述惰性气体为氩气，更优选地，所述氩气的纯度为99.999wt%。

用于制备所述颜色可变硬质涂层的方法可以为物理气相沉积，例如磁控溅射、蒸镀、脉冲激光沉积、分子束外延生长等；化学气相沉积，例如激光增强化学气相沉积、等离子体增强化学气相沉积、金属有机化学气相沉积等；或热喷涂等。

通过上述制备颜色可变硬质涂层的方法得到的颜色可变硬质涂层的组成成分及其他特征以及相应的技术效果在前面的调控硬质涂层颜色的方法及颜色可变硬质涂层中均有记载，在此不再一一赘述。

实施例 1——制备土豪金色硬质涂层

以组分为 $Co_{45}Fe_{21}Ta_{10}B_{24}$ 合金靶材为原料，在磁控溅射设备的腔室中置入白色 Al_2O_3 陶瓷基底；预抽真空至 10^{-4}Pa 以下，通入氩气和氧气，调节氧气和氩气分压比例在 0.03，溅射得到一层粘结层，其组成为 $Co_{25.2}Fe_{8.3}Ta_{6.4}B_{19.5}O_{40.6}$，其结构为包括非晶态合金和非晶态金属氧化物的双相纳米复合结构。关闭氧气进气阀门，在氩气氛围下溅射得到厚度大于 20 纳米的单相 CoFeTaB 非晶合金层，其组成为 $Co_{55}Fe_{24.5}Ta_{0.1}B_{20.4}$；随后再重新打开氧气进气阀门，在氩气和氧气分压比为 0.06 的混合气氛下溅射得到 120 纳米厚的单相非晶态金属氧化物层，其成分组成为 $Co_{19.1}Fe_{7.8}Ta_{7.6}B_{18.6}O_{46.9}$。

通过图 1A、图 1B 及图 1C 可以看出，本实施例得到的硬质涂层中的各个层均为非晶态。通过图 2 可以看出，所述硬质涂层为土豪金色。

实施例 2——制备蓝色硬质涂层

实施例 2 的制备方法与实施例 1 大体相同，其区别仅在于，基底为黑色陶瓷基底，所述非晶金属氧化物层为 180 纳米。

实施例 2 制备的样品的 XRD 及原子力显微镜结果与实施例 1 得到的样品相近，因此不再重复示出。从图 3A 可以知道，当从正面观测样品时，硬质涂层呈蓝色，结合图 3B 可以看到，当从侧面观察样品时，硬质涂层呈紫色。所以本实施例得到的硬质涂层从不同的角度观察时看到的颜色不同。

实施例 3——制备彩虹色硬质涂层

实施例 3 的制备方法与实施例 1 大体相同，其区别仅在于，基底为石英玻璃，且所述基底上各个区域的厚度为在 50 纳米至 300 纳米连续变化。

实施例 3 给出了一种制备彩色硬质涂层的方法，使得非晶金属氧化物在非晶合金层上的厚度连续变化，从而使硬质涂层呈现出不同的颜色，且硬质涂层的颜色为彩色渐变色（如图 4 所示）。实施例 3 制备的样品的 XRD 及原子力显微镜结果与实施例 1 得到的样品相近，因此不再重复示出。通过图 6 可以看出，样品的不同区域反射不同波长的光波，即对不同颜色的光的反射率不同。

实施例 4——制备彩虹色硬质涂层

实施例 4 的制备方法与实施例 3 大体相同，其区别仅在于，硬质涂层的形状为清华的二校门的形状。

实施例 4 制备的样品的 XRD、反射光谱及原子力显微镜结果与实施例 3 得到的样品相近，因此不再重复示出。且通过图 5 可以看出，硬质涂层为不透明硬质涂层，能对玻璃基底下的纸张样张上的文字进行覆盖。

以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合，为使描述简洁，未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述，然而，只要这些技术特征的组合不存在矛盾，都应当认为是本说明书记载的范围。

以上所述实施例仅表达了本申请的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对本申请专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本申请构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本申请的保护范围。因此，本申请专利的保护范围应以所附权利要求为准。

权 利 要 求

1、一种调控硬质涂层颜色的方法，其特征在于，包括以下步骤:

提供非晶合金层;

在所述非晶合金层表面形成非晶金属氧化物层，使所述非晶金属氧化物层层叠设置于所述非晶合金层并与所述非晶合金层共同形成所述硬质涂层，所述非晶金属氧化物层的带隙范围为 2eV 至 5eV，所述硬质涂层的颜色能够随所述非晶金属氧化物层的厚度的变化在可见光波长范围内变化;

在形成所述非晶金属氧化物层的过程中通过控制所述非晶金属氧化物层的厚度得到预定颜色的所述非晶金属氧化物层。

2、根据权利要求 1 所述的调控硬质涂层颜色的方法，其特征在于，所述非晶金属氧化物层的带隙范围为 2.2eV 至 4.5eV。

3、根据权利要求 1 所述的调控硬质涂层颜色的方法，其特征在于，所述非晶合金层与所述非晶金属氧化物层中包含的除氧以外的元素的种类相同。

4、根据权利要求 3 所述的调控硬质涂层颜色的方法，其特征在于，所述非晶合金层的元素包括钴、铁、钽和硼; 所述非晶金属氧化物层的元素包括钴、铁、钽、硼和氧。

5、根据权利要求 1 所述的调控硬质涂层颜色的方法，其特征在于，所述非晶金属氧化物层的组成为 $(Co,Fe,Ta,B)_{1-x}O_x$，其中 $0.46 < x < 1$。

6、根据权利要求 1 所述的调控硬质涂层颜色的方法，其特征在于，还包括提供基底及设置在所述基底上的粘结层，所述非晶合金层形成在所述粘结层上，通过所述粘结层与所述基底结合。

7、根据权利要求 6 所述的调控硬质涂层颜色的方法，其特征在于，所述粘结层为双相复合纳米非晶混合物层，所述双相复合纳米非晶混合物层包括与所述非晶合金层元素种类相同的非晶合金和与所述非晶金属氧化物层元素种类相同的非晶金属氧化物。

8、根据权利要求 7 所述的调控硬质涂层颜色的方法，其特征在于，所述双相复合纳米非晶混合物层的组成为$(Co,Fe,Ta,B)_{1-y}O_y$，其中 $0.1 < y < 0.46$。

9、根据权利要求 8 所述的调控硬质涂层颜色的方法，其特征在于，所述混合物的组成为$(Co,Fe,Ta,B)_{1-y}O_y$，其中 $0.2 < y < 0.4$。

10、根据权利要求 1 所述的调控硬质涂层颜色的方法，其特征在于，所述非晶合金层的厚度大于 20nm 且小于 10μm。

11、根据权利要求 1 所述的调控硬质涂层颜色的方法，其特征在于，所述非晶金属氧化物使所述硬质涂层的颜色在可见光波长范围内变化的厚度范围为 50 纳米至 300 纳米。

12、根据权利要求 1 所述的调控硬质涂层颜色的方法，其特征在于，在所述非晶合金层的不同区域形成具有不同厚度的所述非晶金属氧化物层得到不同区域具有不同颜色的所述硬质涂层。

13、根据权利要求 12 所述的调控硬质涂层颜色的方法，其特征在于，在所述非晶合金层上形成厚度连续变化的所述非晶金属氧化物层得到颜色渐变的彩色硬质涂层。

14、一种硬质涂层，其特征在于，包括非晶合金层和带隙范围为 2eV 至 5eV 的非晶金属氧化物层，所述非晶金属氧化物层层叠设置于所述非晶合金层并与所述非晶合金层共同形成所述硬质涂层，所述硬质涂层的颜色通过根据权利要求 1-13 中任一项所述的调控硬质涂层颜色的方法的调控而确定。

15、根据权利要求 14 所述的硬质涂层，其特征在于，所述硬质涂层的表面粗糙度小于 0.2 纳米。

16、一种硬质涂层的制备方法，其特征在于，包括以下步骤:

将合金靶材和基底置于密闭的腔室;

向腔室内通入惰性气体使所述腔室内部为不含氧的惰性气氛，在所述不含氧的惰性气氛中使所述合金靶材气化并在所述基底上形成非晶合金层;

向所述腔室内通入第一氧气，使所述第一氧气与所述合金靶材气化后的靶材原子反应在所述非晶合金层上形成带隙范围为 2eV 至 5eV 非晶金属氧化物层，所述非晶金属氧化物层与所述非晶合金层共同形成所述硬质涂层，所述硬质涂层的颜色能够随所述非晶金属氧化物层的厚度的变化在可见光波长范围内变化。

17、根据权利要求 16 所述的硬质涂层的制备方法，其特征在于，所述合金靶材包括铁、钴、钽及硼。

18、根据权利要求 16 所述的硬质涂层的制备方法，其特征在于，所述合金靶材的组分为$(Co,Fe)_aTa_bB_c$，其中 a、b 和 c 均为原子百分数，$35\leqslant a\leqslant 80$，$0<b\leqslant 25$，$15\leqslant c\leqslant 25$。

19、根据权利要求 16 所述的硬质涂层的制备方法，其特征在于，所述第一氧气与所述惰性气体的分压比为 0.04 至 0.1。

20、根据权利要求 16 所述的硬质涂层的制备方法，其特征在于，还包括，在形成所述非晶合金层之前，向所述腔室内通入第二氧气，所述第二氧气与从所述合金靶材气化后的靶材原子反应并在所述基底上形成粘结层，所述粘结层为含有非晶合金与非晶金属氧化物的双相复合纳米非晶混合物层。

21、根据权利要求 16 所述的硬质涂层的制备方法，其特征在于，在向所述腔室内通入所述惰性气体之前，还包括对所述腔室预抽真空，使所述腔室内的真空度低于 10^{-3}Pa。

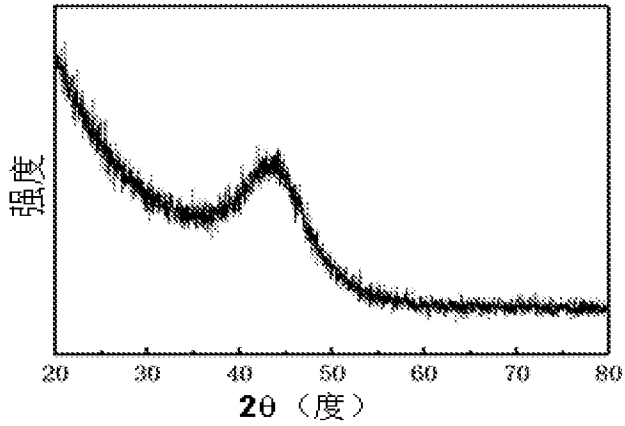

强度
20
30
40
50
60
70
80
2θ（度）

图 1A

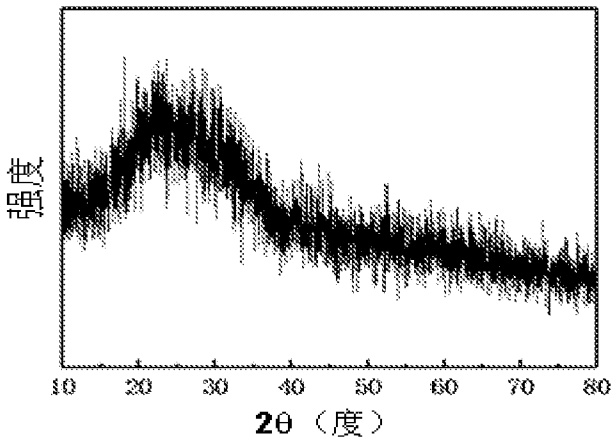

强度
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ（度）

图 1B

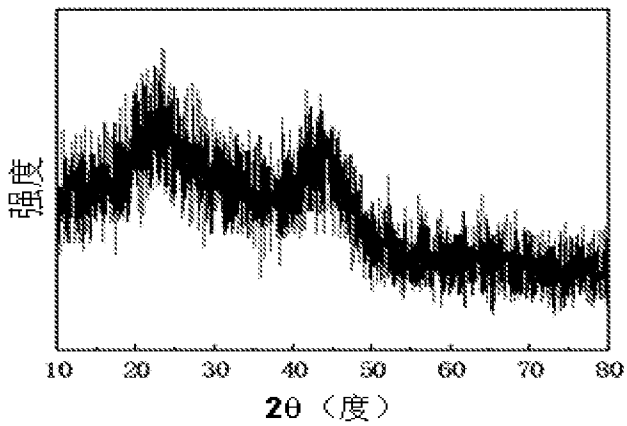

强度
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ（度）

图 1C

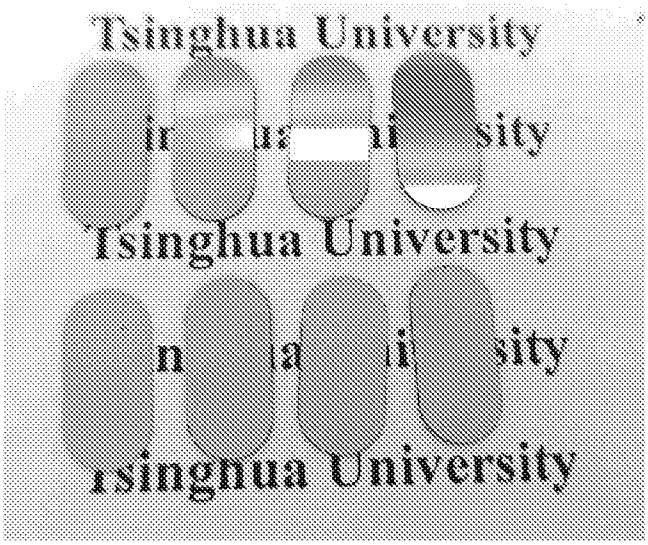

Tsinghua University
Tsinghua University
Tsinghua University

图 2

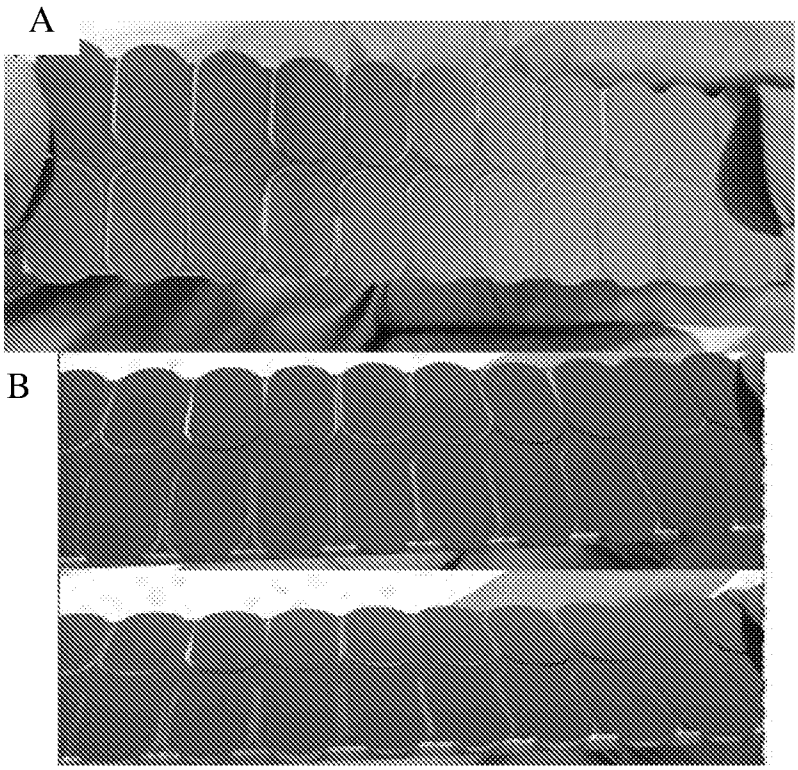

A
B

图 3

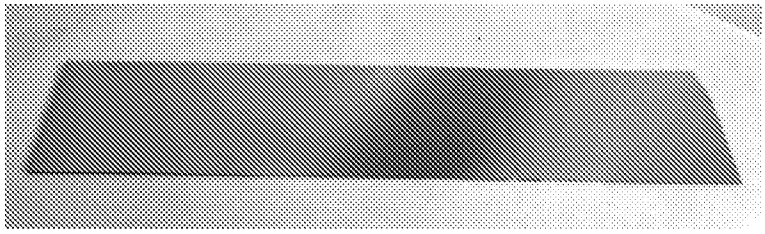


图 4

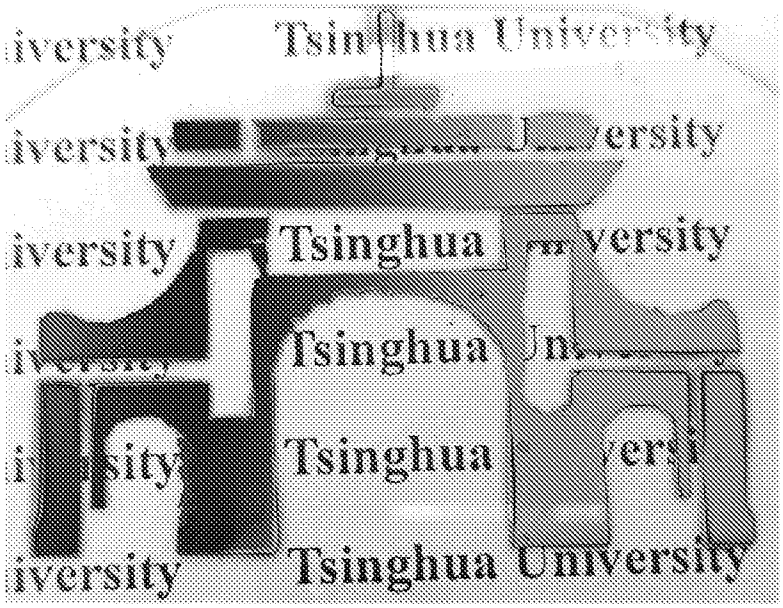

Tsinghua University
Tsinghua
Tsinghua
Tsinghua
Tsinghua University

图 5

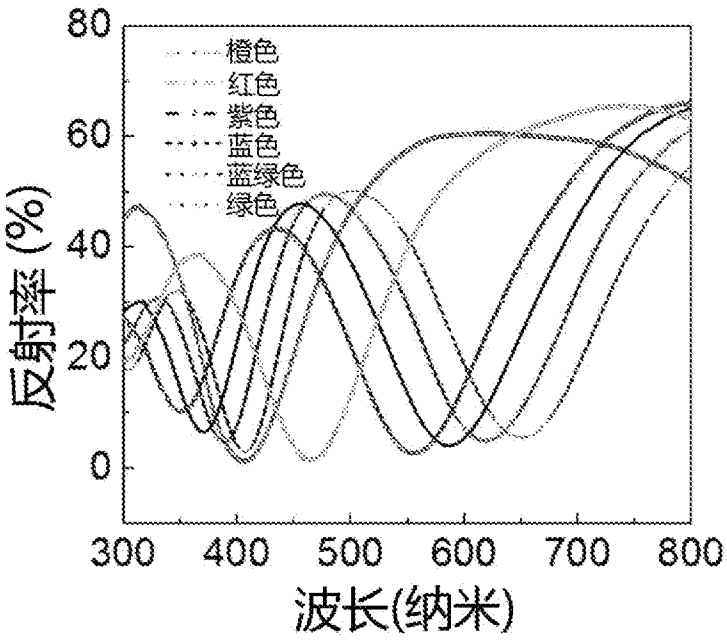

橙色
红色
紫色
蓝色
蓝绿色
绿色
反射率 (%)
0
20
40
60
80
300
400
500
600
700
800
波长(纳米)

图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2018/114470

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 14/34(2006.01)i; C23C 14/54(2006.01)i; C23C 14/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C 14/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, EPDOC, WPI: 颜色, 色彩, 层, 反射, 硬质, 非晶, 厚度, 钴, 铁, 钽, 硼, 氧化物, color, colour, layer, refect+, hard, amorphous, chick, cobalt, iron, tantalum, boron, oxide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 106835039 A (DONGGUAN JIAQIAN NEW MATERIAL TECHNOLOGIES CO., LTD.) 13 June 2017 (2017-06-13) description, paragraphs [0004]-[0050]	1-21
Y	CN 102560358 A (HONGFUJIN PRECISION INDUSTRY (SHENZHEN) CO., LTD. ET AL.) 11 July 2012 (2012-07-11) description, paragraphs [0023]-[0036]	1-21
Y	EP 2392689 A1 (POSITIVE COATING SA) 07 December 2011 (2011-12-07) description, paragraphs [0010]-[0021]	1-21
Y	CN 108004505 A (JIANGSU WEILIAN MACHINERY CO., LTD.) 08 May 2018 (2018-05-08) description, paragraphs [0020]-[0029]	1-21
A	CN 105473328 A (INTERMOLECULAR, INC. ET AL.) 06 April 2016 (2016-04-06) entire document	1-21

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 June 2019	**05 July 2019**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
State Intellectual Property Office of the P. R. China **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088** **China**	
Facsimile No. **(86-10)62019451**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2018/114470

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 106835039 A	13 June 2017	None	
CN 102560358 A	11 July 2012	US 2012152793 A1	21 June 2012
EP 2392689 A1	07 December 2011	EP 2392689 B1	01 May 2013
		CH 703254 A1	15 December 2011
CN 108004505 A	08 May 2018	None	
CN 105473328 A	06 April 2016	RU 2674962 C2	13 December 2018
		CN 107746188 A	02 March 2018
		US 2017307793 A1	26 October 2017
		EP 2969546 B1	13 February 2019
		WO 2014160414 A1	02 October 2014
		US 9518319 B2	13 December 2016
		US 10234609 B2	19 March 2019
		RU 2015143519 A	19 April 2017
		US 2014272395 A1	18 September 2014
		WO 2014159553 A1	02 October 2014
		US 2017351013 A1	07 December 2017
		US 9739915 B2	22 August 2017
		US 9013782 B2	21 April 2015
		EP 2969546 A1	20 January 2016
		WO 2014160357 A1	02 October 2014
		US 2014322507 A1	30 October 2014
		EP 2969546 A4	16 November 2016
		US 2017052297 A1	23 February 2017
		WO 2014159429 A1	02 October 2014
		US 9499899 B2	22 November 2016
		CN 105473328 B	17 November 2017
		US 9703024 B2	11 July 2017
		US 2014268301 A1	18 September 2014
		US 2014268316 A1	18 September 2014

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2018/114470

A. 主题的分类

C23C 14/34(2006.01)i；C23C 14/54(2006.01)i；C23C 14/06(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C23C 14/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNPAT,CNKI,EPDOC,WPI:颜色，色彩，层，反射，硬质，非晶，厚度，钴，铁，钽，硼，氧化物，color,colour,layer,refect+,hard,amorphous,chick,cobalt,iron,tantalum,boron,oxide

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 106835039 A (东莞市佳乾新材料科技有限公司) 2017年 6月 13日 (2017-06-13) 说明书第[0004]-[0050]段	1-21
Y	CN 102560358 A (鸿富锦精密工业深圳有限公司等) 2012年 7月 11日 (2012-07-11) 说明书第[0023]-[0036]段	1-21
Y	EP 2392689 A1 (POSITIVE COATING SA) 2011年 12月 7日 (2011-12-07) 说明书第[0010]-[0021]段	1-21
Y	CN 108004505 A (江苏蔚联机械股份有限公司) 2018年 5月 8日 (2018-05-08) 说明书第[0020]-[0029]段	1-21
A	CN 105473328 A (分子间公司等) 2016年 4月 6日 (2016-04-06) 全文	1-21

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2019年 6月 24日	2019年 7月 5日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 倪永乐 电话号码 62084096

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2015年1月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2018/114470

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	106835039	A	2017年 6月 13日	无			
CN	102560358	A	2012年 7月 11日	US	2012152793	A1	2012年 6月 21日
EP	2392689	A1	2011年 12月 7日	EP	2392689	B1	2013年 5月 1日
				CH	703254	A1	2011年 12月 15日
CN	108004505	A	2018年 5月 8日	无			
CN	105473328	A	2016年 4月 6日	RU	2674962	C2	2018年 12月 13日
				CN	107746188	A	2018年 3月 2日
				US	2017307793	A1	2017年 10月 26日
				EP	2969546	B1	2019年 2月 13日
				WO	2014160414	A1	2014年 10月 2日
				US	9518319	B2	2016年 12月 13日
				US	10234609	B2	2019年 3月 19日
				RU	2015143519	A	2017年 4月 19日
				US	2014272395	A1	2014年 9月 18日
				WO	2014159553	A1	2014年 10月 2日
				US	2017351013	A1	2017年 12月 7日
				US	9739915	B2	2017年 8月 22日
				US	9013782	B2	2015年 4月 21日
				EP	2969546	A1	2016年 1月 20日
				WO	2014160357	A1	2014年 10月 2日
				US	2014322507	A1	2014年 10月 30日
				EP	2969546	A4	2016年 11月 16日
				US	2017052297	A1	2017年 2月 23日
				WO	2014159429	A1	2014年 10月 2日
				US	9499899	B2	2016年 11月 22日
				CN	105473328	B	2017年 11月 17日
				US	9703024	B2	2017年 7月 11日
				US	2014268301	A1	2014年 9月 18日
				US	2014268316	A1	2014年 9月 18日