



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I660065 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：104125128

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 03 日

(51)Int. Cl. : C23C16/30 (2006.01)

C23C16/455 (2006.01)

B32B9/00 (2006.01)

B32B33/00 (2006.01)

(30)優先權：2014/08/01 美國

62/032,073

2014/10/27 美國

62/068,853

2015/02/25 美國

62/120,466

(71)申請人：美商康寧公司 (美國) CORNING INCORPORATED (US)

美國

(72)發明人：艾迪巴凱文 ADIB, KAVEH (US)；貝爾曼羅伯特艾倫 BELLMAN, ROBERT ALAN

(US)；波森查爾斯安德魯 PAULSON, CHARLES ANDREW (US)；布萊斯詹姆士

喬瑟夫 PRICE, JAMES JOSEPH (US)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

(56)參考文獻：

US 2013271836A1

US 2014090974A1

審查人員：吳松屏

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：25 共 111 頁

(54)名稱

抗刮材料及包括該抗刮材料之製品

SCRATCH-RESISTANT MATERIALS AND ARTICLES INCLUDING THE SAME

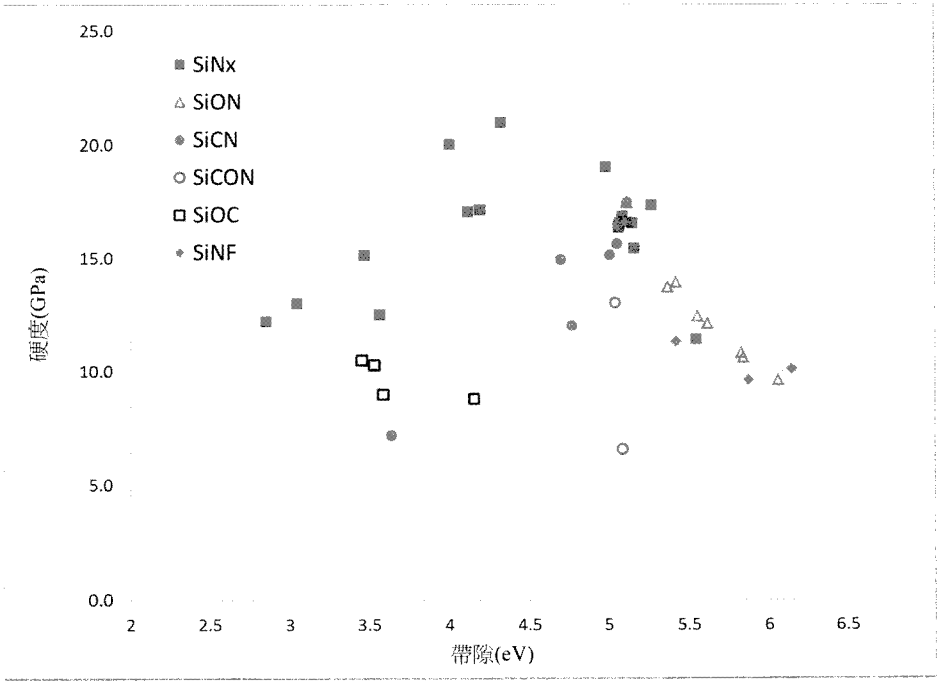
(57)摘要

本揭示內容之實施例係關於一種塗層材料，該塗層材料包含矽及/或鋁、氫以及氧、氮、碳及氟中的任何兩者或更多者。塗層材料展示出約 17GPa 或更大之硬度及約 3.5eV 或更大之光學帶隙。在一些實施例中，塗層材料包括(單位：原子%)約 40 或更大之量的矽及/或鋁，自約 1 至約 25 範圍內之量的氫、約 30 或更大之量的氮、自約 0 至約 7.5 範圍內之量的氧及自約 0 至約 10 範圍內之量的碳。塗層材料可視情況包括氟及/或硼。亦描述包括塗層材料的製品，且該等製品展示出在自約 380nm 至約 720nm 範圍內之光學波長區間上約 85%或更大之平均透射率及無色性。

Embodiments of this disclosure pertain to a coating material comprising silicon and/or aluminum, hydrogen and any two or more of oxygen, nitrogen, carbon, and fluorine. The coating material exhibits a hardness of about 17 GPa or greater and an optical band gap of about 3.5 eV or greater. In some embodiments, the coating material includes, in atomic%, silicon and/or aluminum in an amount of about 40 or greater, hydrogen in an amount in the range from about 1 to about 25, nitrogen in an amount of about 30 or greater, oxygen in an amount in the range from about 0 to about 7.5, and carbon in an amount in the range from about 0 to about 10. The coating material may optionally include fluorine and/or boron. Articles including the coating material are also described and exhibit an average transmittance of about 85% or greater over an optical wavelength regime in the range from about 380 nm to about 720 nm and colorlessness.

指定代表圖：

第9圖



## 【發明說明書】

【中文發明名稱】抗刮材料及包括該抗刮材料之製品

【英文發明名稱】SCRATCH-RESISTANT MATERIALS AND ARTICLES  
INCLUDING THE SAME

【相關申請案之交叉引用】

【0001】 本申請案根據專利法主張於2015年2月25日提交申請之美國臨時申請案第62/120,466號、2014年10月27日提交申請之美國臨時申請案第62/068,853號及2014年8月1日提交申請之美國臨時申請案第62/032,073號之優先權權益，本案依據該等申請案之內容且該等申請案之內容以引用之方式全部併入本文。

【技術領域】

【0002】 本揭示內容係關於耐久及/或抗刮塗層材料及包括該等塗層材料之製品，且更特定言之，係關於展示出高硬度及寬光學帶隙的塗層材料及包括該等塗層材料之製品。

【先前技術】

【0003】 透明基板常用於諸如智慧型電話及平板電腦之消費者電子裝置中的顯示器中。其他應用亦為可能，諸如建築、汽車、電氣設備及類似應用。對於此類使用，基板應耐磨、抗刮，且應提供可接受的光學透明度及色彩點（透射率及/或反射率）。另外，當用於顯示器中時，基板應最小化光吸收度以最小化能量使用，從而延長可攜式裝置中的電池壽命。基板應亦展示出最小光反射率，使得

顯示器在明亮環境光中可閱讀。此外，亦應最佳化透射率及反射率，使得在視角範圍上精確顯現顯示器中的色彩。

【0004】 已嘗試將一或多個硬塗層塗覆於基板表面上來增強該等理想特性中的一或更多者。可使用物理氣相沉積(physical vapor deposition; PVD)製程形成此類塗層且該等塗層可包括鋁基材料，諸如氮化鋁、氮氧化鋁及氮氧化矽鋁。此類材料展示出高硬度及光學透明度與無色性；然而，可存在與此類材料關聯的處理限制。

【0005】 已知濺射或PVD形成之矽基材料包括無氫 $\text{SiN}_x$ ，該材料可展示出化學計量 $\text{N/Si}=1.33$ 下約22吉帕斯卡(GPa)之硬度。已知RF濺射 $\text{SiN}_x$ 薄膜已展示出約93%之密度及約25 GPa之硬度。應注意，此類濺射矽基材料需要較長沉積時間。此外，此類材料包括小於約1原子%的氫且展示出較差光學特性。

【0006】 已認可的替代實施例為藉由化學氣相沉積(chemical vapor deposition; CVD)形成耐久及/或抗刮材料，該化學氣相沉積包括電漿增強化學氣相沉積(plasma enhanced chemical vapor deposition; PECVD)。因此，需要提供耐久及/或抗刮塗層材料，該等塗層材料可由包括CVD及PECVD方法的各種方法形成，並展示出高硬度、光學透明度及無色性。

#### 【發明內容】

【0007】 本揭示內容之第一態樣係關於一種塗層材料，該塗層材料展示出高硬度及寬光學帶隙（例如，約

【0021】 第3A圖係第1圖之製品之側視圖，其中在層上安置額外層；

【0022】 第3B圖係第1圖之製品之側視圖，其中在層與基板之間安置額外層；

【0023】 第3C圖係第1圖之製品之側視圖，其中在層上安置第一額外層且在層與基板之間安置第二額外層；

【0024】 第4圖係圖示實例1A至實例1F中的層之量測硬度隨層中氮（原子%）比矽（原子%）之比率函數變化之曲線圖；

【0025】 第5圖係圖示實例1A至實例1F中的層之量測硬度隨氮含量（單位：原子%）函數變化之曲線圖；

【0026】 第6圖係圖示實例1A至實例1F中的層之量測硬度隨矽含量（單位：原子%）函數變化之曲線圖；

【0027】 第7圖係圖示實例1A至實例1F中的層之量測硬度隨陰離子之氧、碳及氟佔比函數變化之曲線圖；

【0028】 第8圖係圖示實例1A至實例1F中的層之量測硬度隨氫含量（單位：原子%）函數變化之曲線圖；

【0029】 第9圖係圖示實例1A至1F中的層之量測硬度隨量測光學帶隙函數變化之曲線圖；

【0030】 第10圖係圖示實例1A及實例1C至實例1F中的層之量測硬度隨632 nm之波長處的折射率函數變化之曲線圖；

【0031】 第10A圖係圖示實例1A至實例1D中的層之量測硬度隨632 nm之波長處的折射率函數變化之曲線圖；

【0032】 第11圖係圖示實例1A至實例1F中的層在632 nm之波長處的量測折射率隨量測光學帶隙函數變化之曲線圖；

【0033】 第12圖係圖示實例2A至實例2D中的層之量測硬度隨氮（單位：原子%）比矽（單位：原子%）之組成比率函數變化之曲線圖；

【0034】 第13圖係圖示實例2B至實例2D中的層之量測硬度隨氟、氧及碳的量（單位：原子%）函數變化之曲線圖；

【0035】 第14圖係圖示實例2A至實例2D中的層之量測硬度隨632 nm之波長處的量測折射率函數變化之曲線圖；

【0036】 第15圖圖示利用維氏壓頭在200公克負載下壓印後的實例4E及比較實例4I之光學顯微照片；

【0037】 第16圖圖示利用維氏壓頭在1000公克負載下壓印後的實例4E及比較實例4I之光學顯微照片；

【0038】 第17圖係圖示實例2A-1至實例2A-9及實例6A至實例6F中的層之量測硬度隨632 nm之波長處的折射率函數變化之曲線圖；

【0039】 第18圖係實例7之製品的透射率及反射率光譜；

的低吸收度（亦即，小於約0.001之k值）及高透射率與低反射率值。本文所使用之「光學波長區間」包括自約400 nm至約800 nm之波長範圍。如本文所使用，使用n&k分析器量測塗層材料或併入塗層材料的層之光學帶隙、厚度及折射率值，該n&k分析器由n&k Technology, Inc. 供應，公司地址位於80 Las Colinas Lane, San Jose, CA 95119。根據A.R. Forouhi與I. Bloomer, Physical Review B, 34(10) 7018 (1986)，本文所描述之反射及透射光譜或值與用於非晶介電質的Forouhi-Bloomer模型匹配。

【0049】 本文所描述之塗層材料可與已知矽基材料不同。舉例而言， $\text{Si}_3\text{N}_4$ 為可實現高硬度值的已知高溫陶瓷；然而，當由PECVD形成此類材料時，該等材料常常展示出小於約17 GPa之硬度值。此外，由PECVD方法形成之氮化矽材料並不具有成分 $\text{Si}_3\text{N}_4$ ，而是具有成分 $\text{SiH}_x\text{N}_y\text{H}_z$ ，其中大量的氫（亦即，至多約30原子%）被作為Si-H、Si-H<sub>2</sub>、N-H物質併入。藉由PECVD沉積製程中所使用之前驅物引入氫。舉例而言，PECVD形成 $\text{SiN}_x$ 的最常見製程包括在250 °C - 400 °C下 $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{SiH}_y\text{N}_x\text{H}_z$ 。

【0050】 典型PECVD形成之氮化矽材料不適合作為透明基板的抗刮層，因為該等材料缺少硬度、光學帶隙及低應力之所需屬性中的一或更多者。典型半導體氮化薄膜因低光學帶隙（例如，約3 eV或更小）而具有黃色外觀。

此外，用於平板顯示器的典型氮化矽材料可為透明的，具有約1.85之折射率及約4 eV之光學帶隙；然而，此類材料具有自約10 GPa至約15 GPa範圍內之硬度值。

【0051】 本文所描述之塗層材料藉由提供元素之特定組合（及此類元素之相對量）及某些鍵較其他鍵的增加來最大化硬度及各種光學特性。舉例而言，如本文將描述的，一或更多個實施例之塗層材料較其他鍵最大化Si-N鍵。

【0052】 在一或更多個實施例中，塗層材料可包括矽及氫。塗層材料亦可包括氧、氮、碳、硼及氟中的任何一者或更多者。在一些實施例中，亦可包括鋁（還包括矽或代替矽）。

【0053】 在一或更多個實施例中，塗層材料可包括約35原子%或更大之量的矽。在特定實施例中，矽量（單位：原子%）處於自約35至約60、自約35至約58、自約35至約56、自約35至約54、自約35至約52、自約35至約50、自約35至約48、自約35至約46、約35至約50、約36至約50、約37至約50、約38至約50、約39至約50、約40至約50、自約41至約50、自約42至約50、自約43至約50、自約44至約50、自約45至約50、自約46至約50、自約47至約50、自約35至約49、自約35至約48、自約35至約46、自約35至約44、自約35至約48、自約35至約47、自約35至約46、自約35至約46、自約35至



約 4.5、自約 3.7 至約 4.5、自約 3.7 至約 4.4 或自約 3.7 至約 4.3 範圍內，以及兩數之間的所有範圍及子範圍。

【0054】 在一或更多個實施例中，塗層材料可包括自約 1 原子%至約 30 原子%範圍內之量的氫。在一些實施例中，氫量（單位：原子%）處於自約 1 至約 2.9、自約 1 至約 2.8、自約 1 至約 2.7、自約 1 至約 2.6、自約 1 至約 2.5、自約 1 至約 2.4、自約 1 至約 2.2、自約 1 至約 2.0、自約 1 至約 1.8、自約 1 至約 1.6、自約 1 至約 1.4、自約 1 至約 1.2、自約 2 至約 3.0、自約 4 至約 3.0、自約 6 至約 3.0、自約 8 至約 3.0、自約 10 至約 3.0、自約 12 至約 3.0、自約 14 至約 3.0、自約 15 至約 3.0、自約 16 至約 3.0、自約 18 至約 3.0、自約 20 至約 3.0、自約 10 至約 2.8、自約 12 至約 2.8、自約 14 至約 2.8 或自約 1.5 至約 2.8 範圍內，以及兩數之間所有範圍及子範圍。

【0055】 在一或更多個實施例中，包括氧的塗層材料之實施例中的塗層材料之氫含量與大體不含氧的塗層材料之實施例相比通常更低。在關於塗層材料之組分或元素（例如，矽、鋁、氫、氮、氧、碳、硼或氟）時，本文所使用之用語「大體不含」包括小於約 0.01 原子%之彼組分或意謂並非有意將該組分添加至塗層材料。不受限於理論，威信具有較低量的氫之塗層材料之實施例展示出較高硬度值，甚至當形成塗層材料的溫度較高時亦如此。威信塗層材料中減少的氫含量將增加矽及氮含量。塗層材料之氫含量隨形成塗層材料之沉積溫度、前驅物化學品、所得

塗層材料之成分及電漿源函數變化。另外，氫作為 $\text{Si-H}$ 、 $\text{Si-H}_2$ 、 $\text{N-H}$ 、 $\text{N-H}_2$ 、 $\text{C-H}$ 、 $\text{C-H}_2$ 及 $\text{O-H}$ 物質存在於氧碳氮化矽成分中。因此，由氫含量決定此非晶網狀結構中的物質連接。在無金屬-金屬鍵結情況中，將無鍵結氫的矽原子鍵結至四個陰離子，而將具有鍵結氫的矽鍵結至三個陰離子，從而擔任玻璃網狀結構中鋁的作用。類似地，具有鍵結氫的氮擔任玻璃網狀結構中氧的作用。隨後，矽至氮鍵結之最大佔比處的成分（亦為觀察與量測的最大硬度）不僅隨氫含量並且隨氫物質形成進行函數變化。

【0056】 在一或更多個實施例中，塗層材料可包括氮。在此類實施例中，可存在約30原子%或更大之量的氮。在一或更多個實施例中，塗層材料中的氮量（單位：原子%）可處於自約30至約60、自約30至約58、自約30至約56、自約30至約54、自約30至約52、自約30至約50、自約30至約48、自約30至約46、自約30至約45、自約30至約44、自約30至約42、自約30至約40、自約35至約60、自約35至約58、自約35至約56、自約35至約54、自約35至約52、自約35至約50、自約35至約48、自約35至約46、自約35至約44、自約35至約42、自約35至約40範圍內，以及兩數之間的所有範圍及子範圍。在一或更多個實施例中，塗層材料可大體不含氮。

【0057】 在塗層材料中存在氮的情況中，氫含量可處於自約15原子%至約30原子%（例如，自約15原子%至約

2.5 原子%、自約 1.5 原子%至約 2.0 原子%、自約 2.0 原子%至約 3.0 原子%或自約 2.5 原子%至約 3.0 原子%) 範圍內。在一或更多個實施例中，氮量(單位：原子%)與矽量(單位：原子%)之組成比率可為約 0.8 或更大。在一些實施例中，此比率可為約 0.85 或更大、約 0.9 或更大、約 0.95 或更大、約 1 或更大、約 1.05 或更大、約 1.1 或更大或約 1.15 或更大，以及兩數之間的所有範圍及子範圍。在一些實施例中，氮量(單位：原子%)與矽量(單位：原子%)之組成比率之上限可為約 1.2 或更小(例如，1.18 或更小、1.16 或更小、1.14 或更小、1.12 或更小或約 1.1 或更小)。

【0058】 在一或更多個實施例中，塗層材料可包括氧。在一些實施例中，塗層材料可大體不含氧。在包括氧的情況中，可存在約 7.5 原子%或更小之非零量的氧。在一或更多個實施例中，塗層材料中可存在氧量(單位：原子%)處於自約 0.1 至約 7.5、自約 0.1 至約 7、自約 0.1 至約 6.5、自約 0.1 至約 6、自約 0.1 至約 5.5、自約 0.1 至約 5、自約 0.1 至約 4.5、自約 0.1 至約 4、自約 0.5 至約 7.5、自約 1 至約 7.5、自約 1.5 至約 7.5、自約 2 至約 7.5、自約 2.5 至約 7.5、自約 3 至約 7.5、自約 3.5 至約 7.5、自約 4 至約 7.5、自約 4.5 至約 7.5 或自約 5 至約 7.5 範圍內，以及兩數之間的所有範圍及子範圍。

【0059】 在一或更多個實施例中，塗層材料可包括碳。在一些實施例中，塗層材料大體不含碳。在包括碳的情況

中，可存在約10原子%或更小之非零量的碳。在一或更多個實施例中，塗層材料中可存在碳量（單位：原子%）處於自約0.1至約10、自約0.1至約9.5、自約0.1至約9、自約0.1至約8.5、自約0.1至約8、自約0.1至約7.5、自約0.1至約7、自約0.1至約6.5、自約0.1至約6、自約0.1至約5.5、自約0.1至約5、自約0.1至約4.5、自約0.1至約4、自約0.5至約10、自約1至約10、自約1.5至約10、自約2至約10、自約2.5至約10、自約3至約10、自約3.5至約10、自約4至約10、自約4.5至約10、自約5至約10、自約5.5至約10、自約6至約10、自約6.5至約10、自約7至約10範圍內，以及兩數之間所有範圍及子範圍。

【0060】 在一或更多個實施例中，塗層材料包括氟。在此類實施例中，可存在約5原子%或更小之非零量的氟量。在一些實施例中，可存在氟（單位：原子%）處於自約0.1至約4、自約0.1至約3、自約0.1至約2、自約0.1至約1.5、自約0.1至約1、自約0.5至約5、自約0.75至約5、自約1至約5、自約2至約5、自約3至約5、自約0.01至約2、自約0.01至約1.5、自約0.01至約1或自約0.01至約0.5範圍內，以及兩數之間的所有範圍及子範圍。在一些實施例中，塗層材料大體不含氟。在塗層材料大體不含氟或包括小於約1原子%或小於約0.5原子%之氟的情況中，可藉由此項技術中已知的修改清洗製程及實施條件

設定步驟（例如， $H_2$ 電漿處理）最小化或消除因成形製程（包括任何原位電漿清洗製程）存在的殘餘氟。

【0061】 在一些變型中，塗層材料包括氧、碳及氟中的任何一者或更多者或者兩者或更多者。塗層材料中的碳（單位：原子%）、氧（單位：原子%）及氟（單位：原子%）組合量比陰離子量之組成比率可小於約0.2（例如，小於約0.19、小於約0.18、小於約0.17、小於約0.16、小於約0.15、小於約0.1、小於約0.05、小於約0.02或小於約0.01）。換言之，在塗層材料中，一或更多個實施例之組合碳、氧及氟含量包含小於約18原子%之陰離子。如此特定關係中所使用，用詞「陰離子」係指塗層材料中碳、氧、氮及氟的量（單位：原子%）之和。在一些實施例中，在適用情況中，塗層材料中的碳（單位：原子%）、氧（單位：原子%）及氟（單位：原子%）組合量比陰離子量之組成比率可表示為 $[C \text{ 原子}\% + O \text{ 原子}\% + F \text{ 原子}\%] / [C \text{ 原子}\% + O \text{ 原子}\% + F \text{ 原子}\% + N \text{ 原子}\%]$ 。不受限於理論，咸信塗層材料之硬度隨氮量減少而減小。

【0062】 在一或更多個實施例中，塗層材料中可包括鋁。在一些情形中，塗層材料可大體不含鋁。在包括鋁的情況中，可存在約10原子%或更小之量的鋁。在一些情形中，鋁量（單位：原子%）處於自約35至約60、自約35至約58、自約35至約56、自約35至約54、自約35至約52、自約35至約50、自約35至約48、自約35至約46、約35至約50、約36至約50、約37至約50、約38至約50、

約 3 9 至約 5 0、約 4 0 至約 5 0、自約 4 1 至約 5 0、自約 4 2 至約 5 0、自約 4 3 至約 5 0、自約 4 4 至約 5 0、自約 4 5 至約 5 0、自約 4 6 至約 5 0、自約 4 7 至約 5 0、自約 3 5 至約 4 9、自約 3 5 至約 4 8、自約 3 5 至約 4 6、自約 3 5 至約 4 4、自約 3 5 至約 4 8、自約 3 5 至約 4 7、自約 3 5 至約 4 6、自約 3 5 至約 4 6、自約 3 5 至約 4 5、自約 3 7 至約 4 5、自約 3 7 至約 4 4 或自約 3 7 至約 4 3 範圍內，以及兩數之間的所有範圍及子範圍。在一或更多個實施例中，在塗層材料中存在鋁的情況中，塗層材料可大體不含碳，可大體不含矽或可大體不含碳及矽。

【0063】 在一或更多個實施例中，塗層材料可包括硼。在一些情形中，硼量可經定製以修改或減小塗層材料之摩擦係數(*coefficient of friction*; COF) (且因此改良或增加塗層材料之潤滑性)。在一或更多個實施例中，可存在約 1 0 原子%或更小之非零量的硼。在一些實施例中，可存在硼量(單位：原子%)處於自約 0.01 至約 1 0、自約 0.01 至約 9、自約 0.01 至約 8、自約 0.01 至約 7、自約 0.01 至約 6、自約 0.01 至約 5、自約 0.01 至約 4、自約 0.01 至約 3、自約 0.01 至約 2、自約 0.01 至約 1、自約 0.01 至約 0.1、自約 0.1 至約 1 0、自約 1 至約 1 0、自約 2 至約 1 0、自約 3 至約 1 0、自約 4 至約 1 0、自約 5 至約 1 0、自約 6 至約 1 0、自約 7 至約 1 0、自約 8 至約 1 0 或自約 9 至約 1 0 範圍內，以及兩數之間的所有範圍及子範圍。

或更多個實施例中，沿塗層材料之厚度的約0.3倍或約0.1倍或更小之壓痕深度存在該等硬度值。

【0067】 在一或更多個實施例中，塗層材料可包括矽、氫及氮及可選其他元素（例如，碳、氧、氟、硼或上述之組合）。在此類實施例中，Si-N鍵的數目可包含塗層材料中的大多數鍵。Si-N鍵的鍵能為約470 kJ/莫耳，Si-Si鍵的鍵能為約327 kJ/莫耳，且Si-H的鍵能為約299.2 kJ/莫耳。使用此資訊，在無氫情況下最大化硬度應需要化學計量的氮化物，如已知參考中所示。基於此，由PECVD形成的本文所描述之塗層材料之實施例預計為類似趨勢；然而，由於可將氫鍵結至矽或者氮中的任一者，此類材料中氫的作用並不清晰。此外，在塗層材料中包括氧及/或碳的情況中，使得氫的作用進一步複雜化。意想不到的是，甚至在存在氫的情況中，本文所描述之實施例實現了較高Si-N鍵結。

【0068】 在一或更多個實施例中，塗層材料可展示出約150 GPa或更大之楊氏模數。在一些實施例中，塗層材料可具有約152 GPa或更大、約154 GPa或更大、約156 GPa或更大、約158 GPa或更大、約160 GPa或更大、約162 GPa或更大、約164 GPa或更大、約166 GPa或更大及兩數之間的所有範圍及子範圍之楊氏模數。在一些情形中，模數之上限可為約300 GPa（或約280 GPa、約260 GPa、約240 GPa或約220 GPa）。

【0069】 在一些實施例中，可藉由硬度(H)比楊氏模數(E)之比率（亦即， $H/E$ ）特徵化塗層材料。在一些實施例中，可顛倒此比率（亦即， $E/H$ ）。塗層材料之一些實施例之比率 $H/E$ 可處於自約0.09至約0.11範圍內。在一些情形中， $E/H$ 之反比率可處於自約9至約11範圍內。

【0070】 當形成時，一些實施例之塗層材料展示出低應力。在一些實施例中，塗層材料層展示出約-400 MPa或更大（例如，自約-400 MPa至約0 MPa）之壓縮應力。在一些實施例中，當使用PECVD製程在150℃下形成塗層材料時，獲得該等值。

【0071】 一或更多個實施例之塗層材料展示出約3.5 eV或更大之光學帶隙。在一些實施例中，塗層材料展示出自約3.5 eV至約6 eV範圍內之光學帶隙。在一些情形中，光學帶隙可處於自約3.6 eV至約6 eV、自約3.7 eV至約6 eV、自約3.8 eV至約6 eV、自約3.9 eV至約6 eV、自約4 eV至約6 eV、自約4.1 eV至約6 eV、自約4.2 eV至約6 eV、自約3.5 eV至約5.8 eV、自約3.5 eV至約5.6 eV、自約3.5 eV至約5.4 eV、自約3.5 eV至約5.2 eV、自約3.5 eV至約5 eV、自約3.5 eV至約4.8 eV、自約3.5 eV至約4.6 eV、自約3.5 eV至約4.4 eV、自約5 eV至約6 eV、自約5 eV至約5.5 eV或自約5.5 eV至約6 eV範圍內，以及兩數之間的所有範圍及子範圍。



一相對主表面112上，可在第二相對主表面114及/或相對次表面中的一者或兩者上安置塗層結構。

【0076】 一或更多個實施例之塗層結構可僅包括層120或可包括層120及一或更多個額外層140。層120可包括本文所描述之塗層材料之實施例。層可僅包括本文所描述之塗層材料或可為除該塗層材料外的一或更多種額外材料之混合物。術語「層」可包括單層或可包括一或更多個子層。此等子層可彼此直接接觸。子層可由相同材料或兩種或更多種不同材料形成。在一或更多個替代實施例中，此等子層可具有在兩層之間安置的不同材料之介入層。在一或更多個實施例中，層可包括一或更多個相連且不中斷的層及/或一或更多個不連續且中斷的層（亦即，具有不同材料的層接近彼此而形成）。可藉由此項技術中的任何已知方法形成層或子層，該等方法包括分立沉積或連續沉積製程。在一或更多個實施例中，可僅使用連續沉積製程或替代地僅使用分立沉積製程形成層。

【0077】 本文所使用之術語「安置」包括使用技術中的任何已知方法塗覆、沉積及/或形成材料至表面上。所安置材料可構成如本文所定義之層。用語「在……上安置」包括形成材料至表面以使得材料與表面直接接觸之情形，並且亦包括在表面上形成材料的情況中在所安置材料與表面之間具有一或更多種介入材料之情形。介入材料可構成如本文所定義之層。

區之發展，此與壓頭曲率之有限半徑相關。在中間壓痕深度處，表觀硬度接近最大水平。在較深壓痕深度處，基板之影響隨著壓痕深度增加變得更加顯著。一旦壓痕深度超出層厚度的約30%，硬度便開始急劇下降。

【0081】 第1圖包括已知製品隨壓痕深度函數變化之硬度值，該製品包括基板及具有不同厚度的已知材料層。如第1圖所示，中間壓痕深度（在此處硬度接近及維持在最大水平）及較深壓痕深度處的硬度量測取決於已知材料層之厚度。500 nm厚度的已知材料層展示出在自約100 nm至180 nm之壓痕深度處的最大硬度，接著在自約180 nm至約200 nm之壓痕深度處的硬度急劇減小，從而指示基板之硬度影響硬度量測。1000 nm厚度的已知材料層展示出自約100 nm至約300 nm之壓痕深度處的最大硬度，接著在大於約300 nm之壓痕深度處的硬度急劇減小。1500 nm厚度的已知材料層展示出自約100 nm至約550 nm之壓痕深度處的最大硬度，且2000 nm厚度的已知材料層展示出自約100 nm至約600 nm之壓痕深度處的最大硬度。

【0082】 在一些實施例中，可沿約50 nm或更大之壓痕深度界定塗層材料之最大硬度。舉例而言，在塗層材料具有約1000 nm或更小之厚度或屬於具有約1000 nm或更小之厚度的塗層結構（具有複數個層）之一部分的情況中，塗層材料或塗層結構可展示出沿約50 nm至約1000 nm之壓痕深度或沿厚度之0.3倍或更小（例如，300 nm

層及/或製品100)反射之入射光學功率之百分比。使用特定線寬量測透射率及反射率。在一或更多個實施例中，透射率及反射率之特徵化之光譜解析率小於5 nm或0.02 eV。在一些實施例中，製品100展示出在光學波長區間上僅於塗覆表面101上所量測之約11%或更小之平均反射率(自塗覆表面101量測)。

【0090】塗層結構115及/或層120之厚度可為至多約5微米( $\mu\text{m}$ )。在一些實施例中，塗層結構115及/或層120之厚度可處於自約100奈米(nm)至約5微米( $\mu\text{m}$ )、200奈米(nm)至約5微米( $\mu\text{m}$ )、300奈米(nm)至約5微米( $\mu\text{m}$ )、400奈米(nm)至約5微米( $\mu\text{m}$ )、500奈米(nm)至約5微米( $\mu\text{m}$ )、自約600 nm至約5微米( $\mu\text{m}$ )、自約700 nm至約5微米( $\mu\text{m}$ )、自約800 nm至約5微米( $\mu\text{m}$ )、自約900 nm至約5微米( $\mu\text{m}$ )、自約1微米( $\mu\text{m}$ )至約5微米( $\mu\text{m}$ )、自約1.1微米( $\mu\text{m}$ )至約5微米( $\mu\text{m}$ )、自約1.2微米( $\mu\text{m}$ )至約5微米( $\mu\text{m}$ )、自約1.3微米( $\mu\text{m}$ )至約5微米( $\mu\text{m}$ )、自約1.4微米( $\mu\text{m}$ )至約5微米( $\mu\text{m}$ )、自約1.5微米( $\mu\text{m}$ )至約5微米( $\mu\text{m}$ )、自約1.6微米( $\mu\text{m}$ )至約5微米( $\mu\text{m}$ )、自約1.7微米( $\mu\text{m}$ )至約5微米( $\mu\text{m}$ )、自約1.8微米( $\mu\text{m}$ )至約5微米( $\mu\text{m}$ )、自約1.9微米( $\mu\text{m}$ )至約5微米( $\mu\text{m}$ )、自約2微米( $\mu\text{m}$ )至約5微米( $\mu\text{m}$ )、1微米( $\mu\text{m}$ )至約3  $\mu\text{m}$ 、自約1微米( $\mu\text{m}$ )至約2.8微米( $\mu\text{m}$ )、自約1.5微米( $\mu\text{m}$ )至約2.6微米( $\mu\text{m}$ )、自約1.5微米( $\mu\text{m}$ )至約2.4微米( $\mu\text{m}$ )、自約1.5微米( $\mu\text{m}$ )至約

2.2 微米 ( $\mu\text{m}$ )、自約 1.5 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 至約 2 微米 ( $\mu\text{m}$ )、自約 1.6 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 至約 3 微米 ( $\mu\text{m}$ )、自約 1.7 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 至約 3 微米 ( $\mu\text{m}$ )、自約 1.8 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 至約 3 微米 ( $\mu\text{m}$ )、自約 1.9 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 至約 3 微米 ( $\mu\text{m}$ )、自約 2 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 至約 3 微米 ( $\mu\text{m}$ )、自約 2.1 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 至約 3 微米 ( $\mu\text{m}$ )、自約 2.2 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 至約 3 微米 ( $\mu\text{m}$ )、自約 2.3 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 至約 3 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 範圍內，以及兩數之間的所有範圍及子範圍。在一些實施例中，塗層結構 115 及 / 或層 120 之實體厚度可處於自約 0.1 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 至約 2 微米 ( $\mu\text{m}$ )，或自約 0.1  $\mu\text{m}$  至約 1 微米 ( $\mu\text{m}$ )，或自 0.2 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 至約 1 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 範圍內。在一些實施例中，塗層結構 115 及 / 或層 120 之厚度可為約 500 nm 或更小（例如，約 400 nm 或更小、約 300 nm 或更小、約 200 nm 或更小、約 100 nm 或更小）。

【0091】塗層結構 115 亦可包括一或更多個額外層 140，如第 3 A 圖至第 3 C 圖所示。在一個選項中，可在層 120 上安置額外層 140（第 3 A 圖）。在另一選項中，可在層 120 與基板 110 之間安置額外層 140（第 3 B 圖）。在又一選項中，可在層 120 上安置一個額外層 140 A 且可在層 120 與基板 110 之間安置第二額外層 140 B（第 3 C 圖）。額外層 140 可包括本文所描述之一或更多個子層。應注意，本文所描述之實施例中使用之額外層 140 中的任何一者或更多者可由與層 120 不同的方法來形成。舉例而言，額外層 140 可由化學氣相沉積（例如，電漿增強化學

氣相沉積)、物理氣相沉積(例如,反應性或非反應性濺射或雷射切除)、熱或電子束蒸發及/或原子層沉積形成。額外層可提供或增強製品100之抗刮性、光學特性、抗指紋特性、強度保留或其他屬性。舉例而言,層120可與額外層140交替,從而形成高折射率材料與低折射率材料之交替層結構。塗層結構115亦可包括一個以上的層120。個別層120及額外層140之厚度及所有層120與所有額外層140之組合厚度可經調諧以實現理想特性。適用於額外層140中的示例性材料包括:SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、SiO、AlO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>、AlN、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>、Si<sub>u</sub>Al<sub>v</sub>O<sub>x</sub>N<sub>y</sub>、Si<sub>x</sub>C<sub>y</sub>、Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>、TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>、ZrO<sub>2</sub>、TiN、MgO、MgF<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>、DyF<sub>3</sub>、YbF<sub>3</sub>、YF<sub>3</sub>、CeF<sub>3</sub>、有機矽酸鹽(例如,SrF<sub>3</sub>、LaF<sub>3</sub>、GdF<sub>3</sub>及類似物)、金剛石、類金剛石碳、聚合物、氟聚合物、電漿聚合之聚合物、矽氧烷聚合物、倍半矽氧烷、聚醯亞胺、氟化聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚醚砜、聚苯砜、聚碳酸酯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、丙烯酸聚合物、胺基甲酸酯聚合物、聚甲基丙烯酸甲酯及上述之組合。層120及/或額外層140可經特徵化為PECVD沉積層。

【0092】 表A展示安置於基板110上的示例性塗層結構115。

【0093】 表A：示例性塗層結構1：

	折射率	實體厚度	四分之一波長光學厚度(QWOT)
--	-----	------	------------------

額外子層 140G	低		0.1-0.25
層 120	高	2000 nm	
額外子層 140F	低		0.07-0.13
額外子層 140E	高		0.5-0.65
額外子層 140D	低		0.25-0.38
額外子層 140C	高		0.32-0.37
額外子層 140B	低		0.5-0.6
額外子層 140A	高		0.1-0.13
基板			

【0094】 在一些實施例中，用於額外層140B、140D、140F及140G的低折射率材料可具有可自約1.45至約1.50範圍內之折射率（在約550 nm之波長處）及約400 nm之波長處小於約 $10^{-4}$ 之吸收度(k)。

【0095】 在一些實施例中，用於額外層140A、140C及140E的高折射率材料可具有可自約1.85至約2.05範圍內之折射率（在約550 nm之波長處）及約400 nm之波長處小於約 $30^{-4}$ 之吸收度(k)。在一些實施例中，表A中所示塗層結構之層120可包括 $SiO_xN_yC_z$ 且可展示出自約1.85至約2.05範圍內之折射率（在約550 nm之波長處）及約400 nm之波長處小於約 $30^{-4}$ 之吸收度(k)。

【0096】 表B及表C中展示塗層結構115之其他實例。

【0097】 表B：示例性塗層結構2。

塗層結構2				
沉積方法		材料	實體厚度 (nm)	折射率（在 550 nm 處）
	基板	玻璃		
PVD	額外層 140A	$SiN_x$	9.1	1.871
PVD	額外層 140B	$SiO_2$	51.9	1.48

PVD	額外層 140C	SiN <sub>x</sub>	26.9	1.871
PVD	額外層 140D	SiO <sub>2</sub>	31.0	1.48
PVD	額外層 140E	SiN <sub>x</sub>	45.2	1.871
PVD	額外層 140F	SiO <sub>2</sub>	10	1.48
PECVD	層 120	SiN <sub>x</sub>	2000	1.904
PVD 或 PECVD	額外層 140G	SiO <sub>2</sub>	21.4	1.48

【0098】 表 C：示例性塗層結構 3。

塗層結構 3				
沉積方法		材料	實體厚度 (nm)	折射率（在 550 nm 處）
	基板	玻璃		
PVD	額外層 140A	AlO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	7.1	2.063
PVD	額外層 140B	SiO <sub>2</sub>	54.1	1.482
PVD	額外層 140C	AlO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	21.9	2.063
PVD	額外層 140D	SiO <sub>2</sub>	34.6	1.482
PVD	額外層 140E	AlO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	33.7	2.063
PVD	額外層 140F	SiO <sub>2</sub>	11.9	1.482
PECVD	層 120	SiN <sub>x</sub>	2000	2.062
PVD 或 PECVD	額外層 140G	SiO <sub>2</sub>	12	1.482

【0099】 在一些實施例中，額外層 140 可包括安置於層 120 上的薄硼層。在一些情形中，此額外硼層可具有約 100 nm 或更小（例如，約 90 nm 或更小、約 80 nm 或更小、約 70 nm 或更小、約 60 nm 或更小、約 50 nm 或

更小、約 40 nm 或更小、約 30 nm 或更小、約 20 nm 或更小或約 10 nm 或更小)之厚度。在一些情形中，此額外硼層可為製品 100 之最外層，且因此可形成塗覆表面 101。在一些情形中，層 120 可具有非均勻成分以使得層 120 之最外部部分包括硼，而層 120 之其餘部分不含硼。

【0100】塗層結構 115 或該塗層結構之表面可展示出光滑表面。在一些實施例中，表面可具有約 8 nm 或更小之粗糙度  $R_q$ 。在一些實施例中，塗層結構 115 或該塗層結構中的任何層（例如，120、140 等）可展示出每平方毫米面積約 40 或更少的缺陷（具有自約 1 微米至約 5 微米範圍內之平均最長橫截面尺寸）。在一些實施例中，塗層結構 115 或該塗層結構中的任何層（例如，120、140 等）可展示出每平方毫米面積約 10 或更少、約 5 或更少或約 1 或更少的缺陷（具有自 50 微米或更大範圍內之平均最長橫截面尺寸）。塗層結構 115 或該塗層結構之任何層（例如，120、140 等）可展示出折射率及/或厚度上的均勻性。在一些實施例中，塗層結構 115 或該塗層結構之任何層之折射率及/或厚度跨該塗層結構之表面變化小於約 1%。

【0101】在一些實施例中，塗層結構 115 或該塗層結構之任何層（例如，120、140 等）展示出約 -350 MPa 或更小（例如，自約 0 MPa 至約 -350 MPa、0 MPa 至約 -300 MPa 或 0 MPa 至約 250 MPa 範圍內）之壓縮應力。



【0102】 一或更多個實施例之製品100可展示出無色性。本文所描述之無色性係參考使用照明體的( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ )色度系統。照明體可包括由CIE所決定之標準照明體，包括A照明體（表示鎢絲發光）、B照明體（日光模擬照明體）、C照明體（日光模擬照明體）、D系列照明體（表示自然日光）及F系列照明體（表示各種類型螢光發光）。

【0103】 在一些實例中，製品展示出製品色彩透射，該製品色彩透射具有CIE( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ )色度系統中正入射處的透射色彩坐標以使得製品透射色彩坐標與參考點（亦在正入射處量測）之間的距離小於約5（例如，小於約4、小於約3、小於約2、小於約1或小於約0.5）。此距離可被稱為「參考點色移」。在一或更多個實施例中，製品展示出製品色彩反射，該製品色彩反射具有( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ )色度系統中正入射處的反射色彩坐標以使得製品反射色彩坐標與參考點（亦在正入射處量測）之間的距離小於約5（例如，小於約4、小於約3、小於約2、小於約1或小於約0.5）。此距離可被稱為「參考點色移」。自塗覆表面101之正入射處量測製品之製品反射及/或透射色彩坐標。在一或更多個實施例中，參考點可為 $L^*$   $a^*$   $b^*$ 色彩空間中的原點(0, 0)或(-2, -2)（或色彩坐標 $a^* = 0$ ,  $b^* = 0$ 或 $a^* = -2$ ,  $b^* = -2$ ）或基板110之透射色彩坐標或反射色彩坐標。在相對於基板界定製品100之參考點色移的情況中，製品之透射色彩坐標與基板之透射色彩坐標相比較及

製品之反射色彩坐標與基板之反射色彩坐標相比較。在一或更多個特定實施例中，製品透射色彩及/或製品反射色彩相對於參考點之參考點色移可小於1或甚至小於0.5。

在一或更多個特定實施例中，製品透射色彩及/或製品反射色彩相對於參考點之參考點色移可為1.8、1.6、1.4、1.2、0.8、0.6、0.4、0.2、0及兩數之間的所有範圍及子範圍。在參考點為色彩坐標 $a^* = 0$ 、 $b^* = 0$ 的情況中，藉由方程式色彩坐標距離 $= \sqrt{((a^*)^2 + (b^*)^2)}$ 計算色移。在參考點為色彩坐標 $a^* = -2$ 、 $b^* = -2$ 的情況中，藉由方程式 $\sqrt{((a^*_{\text{製品}} + 2)^2 + (b^*_{\text{製品}} + 2)^2)}$ 界定色移。在參考點為基板110之色彩坐標的情況中，藉由方程式色彩坐標距離 $= \sqrt{((a^*_{\text{製品}} - a^*_{\text{基板}})^2 + (b^*_{\text{製品}} - b^*_{\text{基板}})^2)}$ 計算色移。

【0104】 在一或更多個實施例中，當在偏離參考入射照射角的入射照射角處檢視時，製品100可展示出小於約5之角度色移（透射或反射方面）。本文所使用之相對於視角的用語「角度色移」係指在CIE ( $L^*$ ， $a^*$ ， $b^*$ )色度系統下 $a^*$ 與 $b^*$ 兩者的變化。

【0105】 在具有視角的反射中之角度色移係由於入射照射角下的光譜反射率振盪中的偏移。具有視角的透射中的角度色移原因亦為入射照射角下的光譜透射振盪中的相同偏移。在入射照射角下所觀察之色彩及角度色移常常使裝置使用者分心或不適，特別是在具有尖銳光譜特徵（諸如螢光發光及一些LED發光）的照射下。在透射中

的角度色移亦可在反射中的色移上產生作用，且反之亦然。透射及/或反射中的角度色移中之因素亦可包括因視角之角度色移或偏離某一白點之角度色移，該白點可由特定照明體或測試系統界定的材料吸收所引起（某種程度上獨立於角度）。

【0106】 自塗覆表面量測製品之反射及/或透射角度色彩坐標。可使用以下方程式： $\sqrt{((a^*_2 - a^*_1))^2 + (b^*_2 - b^*_1))^2}$ ，在參考入射照射角（可包括正入射或偏離正入射約6度）處檢視時的製品之 $a^*$ 及 $b^*$ 坐標（透射或反射方面）（亦即， $a^*_1$ 及 $b^*_1$ ），及在偏離參考入射照射角的入射照射角處檢視時的 $a^*$ 及 $b^*$ 坐標（亦即， $a^*_2$ 及 $b^*_2$ ）測定相對於視角的色移，條件是入射照射角與參考入射照射角不同，且在一些情況中與參考入射照射角相差至少約2度或約5度。在一些情形中，當在照明體下於偏離參考入射照射角之各種入射照射角處檢視時，製品展示約5或更小之色移。在一些情形中，色移為約4或更小、3或更小、2.5或更小、2或更小、1.9或更小、1.8或更小、1.7或更小、1.6或更小、1.5或更小、1.4或更小、1.3或更小、1.2或更小、1.1或更小、1或更小、0.9或更小、0.8或更小、0.7或更小、0.6或更小、0.5或更小、0.4或更小、0.3或更小、0.2或更小或0.1或更小。在一些實施例中，色移可為約0。

【0107】 用於量測角度色移的照明體可包括由CIE所決定之標準照明體，包括A照明體（表示鎢絲發光）、B

照明體(日光模擬照明體)、C照明體(日光模擬照明體)、D系列照明體(表示自然日光)及F系列照明體(表示各種類型螢光發光)。在特定實例中,當在CIE F2、F10、F11、F12或D65照明體下,或更特定言之在CIE F2照明體下,在偏離參考照射角之入射照射角處檢視時,製品展示出反射及/或透射中的約5或更小之角度色移。

【0108】參考照射角可包括正入射或偏離正入射5度、偏離正入射6度、偏離正入射10度、偏離正入射15度、偏離正入射20度、偏離正入射25度、偏離正入射30度、偏離正入射35度、偏離正入射40度、偏離正入射50度、偏離正入射55度或偏離正入射60度,條件是參考照射角與入射照射角之間的差為至少約1度、2度或約5度。相對於參考照射角,入射照射角可處於偏離參考照射角自約5度至約80度、自約5度至約70度、自約5度至約65度、自約5度至約60度、自約5度至約55度、自約5度至約50度、自約5度至約45度、自約5度至約40度、自約5度至約35度、自約5度至約30度、自約5度至約25度、自約5度至約20度、自約5度至約15度範圍內以及兩數之間的所有範圍及子範圍。當參考照射角為正入射時,製品可展示出在自約2度至約80度(或自約10度至約80度或自約20度至約80度)範圍內的所有入射照射角處及沿該等入射照射角的本文所描述之反射及/或透射中的角度色移。在一些實施例中,當入射照射角與參考照射角之間的差為至少約1度、2度或約5度時,製品可展示出在自約2

度至約80度（或自約10度至約80度或自約20度至約80度）範圍內的所有入射照射角處及沿該等入射照射角的本文所描述之反射及/或透射中的角度色移。在一個實例中，製品可展示出在偏離等於正入射的參考照射角自約2度至約60度、自約5度至約60度或自約10度至約60度範圍內的任何入射照射角處5或更小（例如，4或更小、3或更小或約2或更小）之反射及/或透射中的角度色移。在其他實例中，當參考照射角為10度及入射照射角為偏離參考照射角自約12度至約60度、自約15度至約60度或自約20度至約60度範圍內的任何角度時，製品可展示出5或更小（例如，4或更小、3或更小或約2或更小）之反射及/或透射中的角度色移。

【0109】 在一些實施例中，可在參考照射角（例如，正入射）與自約20度至約80度範圍內的入射照射角之間的所有角度處量測角度色移。換言之，在自約0度至20度、自約0度至約30度、自約0度至約40度、自約0度至約50度、自約0度至約60度或自約0度至約80度範圍內的所有角度處，角度色移可經量測且可小於約5或小於約2。

【0110】 在一些情形中，可關於由所使用之照明體決定的偏離參考點1或更小、0.5或更小或約0.2或更小之半徑來界定製品透射色移、製品反射色移及/或角度色移。在使用D65的情況中，可自( $L^* = 96.9$ ， $a^* = -0.01$ ， $b^* = 0.15$ )之參考點且在約10度之入射照射角處測定半徑。在另一實施例中，在使用F2的情況中，可自

( $L^* = 33.8$  ,  $a^* = 0.07$  ,  $b^* = -0.52$ ) 之參考點在自約5度至約60度範圍內之入射照射角處測定半徑。

【0111】 基板110可為無機且可包括非晶基板、晶體基板或上述之組合。在一些特定實施例中，基板110可特定排除塑膠及/或金屬基板。在一些實施例中，基板110可為有機物且特定而言可為聚合物。適宜聚合物之實例包括但不限於：熱塑性塑膠，包括聚苯乙烯(polystyrene; PS) (包括苯乙烯共聚物及摻合物)、聚碳酸酯(polycarbonate; PC) (包括共聚物及摻合物)、聚酯(包括共聚物及摻合物，包括聚對苯二甲酸乙二酯及聚對苯二甲酸乙二酯共聚物)、聚烯烴(polyolefin; PO) 及環狀聚烯烴(環狀PO)、聚氯乙烯(polyvinylchloride; PVC)、包括聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate; PMMA)的丙烯酸聚合物(包括共聚物及摻合物)、熱塑性胺基甲酸酯(thermoplastic urethanes; TPU)、聚醚醯亞胺(polyetherimide; PEI)及該等聚合物與彼此之摻合物。其他示例性聚合物包括環氧樹脂、苯乙烯類、酚醛樹脂、三聚氰胺及聚矽氧樹脂。

【0112】 在一或更多個實施例中，基板展示出自約1.45至約1.55範圍內之折射率。在特定實施例中，基板110可展示出使用環上球測試且使用至少5個、至少10個、至少15個或至少20個樣本所量測之一或更多個相對主表面上的表面處之平均應變致損率，該平均應變致損率

爲 0.5 % 或更大、0.6 % 或更大、0.7 % 或更大、0.8 % 或更大、0.9 % 或更大、1 % 或更大、1.1 % 或更大、1.2 % 或更大、1.3 % 或更大、1.4 % 或更大、1.5 % 或更大或甚至 2 % 或更大。在特定實施例中，基板 110 可展示出在一或更多個相對主表面上的表面處約 1.2 %、約 1.4 %、約 1.6 %、約 1.8 %、約 2.2 %、約 2.4 %、約 2.6 %、約 2.8 % 或約 3 % 或更大之平均應變致損率。

【0113】 適宜基板 110 可展示出自約 30 GPa 至約 120 GPa 範圍內之彈性模數（或楊氏模數）。在一些情形中，基板之彈性模數可處於自約 30 GPa 至約 110 GPa、自約 30 GPa 至約 100 GPa、自約 30 GPa 至約 90 GPa、自約 30 GPa 至約 80 GPa、自約 30 GPa 至約 70 GPa、自約 40 GPa 至約 120 GPa、自約 50 GPa 至約 120 GPa、自約 60 GPa 至約 120 GPa、自約 70 GPa 至約 120 GPa 範圍內以及兩數之間的所有範圍及子範圍。

【0114】 在一或更多個實施例中，基板 110 可爲非晶基板且可包括玻璃，該玻璃可爲強化玻璃或非強化玻璃。適宜玻璃之實例包括鈉鈣玻璃、無鹼玻璃、鹼性鋁矽酸鹽玻璃、含鹼硼矽酸鹽玻璃及鹼性鋁硼矽酸鹽玻璃。在一些變型中，玻璃可不含氧化鋰。在一或更多個替代實施例中，基板 110 可包括晶體基板，諸如玻璃陶瓷基板（可爲強化玻璃陶瓷或非強化玻璃陶瓷），或可包括單晶體結構，諸如藍寶石。在一或更多個特定實施例中，基板 110 包括非

【0118】 一旦成形，基板110可經強化以形成強化基板。本文所使用之術語「強化基板」可指示已經化學強化之基板，例如在基板表面中經由較大離子對較小離子之離子交換。然而，可使用技術中已知的其他強化方法形成強化基板，該等強化方法諸如熱回火或使用基板多個部分之間的熱膨脹係數之不匹配產生壓縮應力與中央張力區域。

【0119】 在藉由離子交換製程化學強化基板的情況中，由具有相同原子價或氧化態的較大離子替代基板表層中的離子或用該等較大離子交換基板表層中的離子。通常藉由將基板浸沒在含有較大離子的熔鹽浴中以與基板中的較小離子交換來實施離子交換製程。熟習此項技術者應將瞭解，包括但不限於浴成分及溫度、浸沒時間、基板在鹽浴（或多個浴）中的浸沒次數、多種鹽浴之使用、額外步驟（諸如退火、洗滌等）的離子交換製程之參數大體上由基板之成分及起因於強化操作之所欲壓縮應力（compressive stress；CS）、基板之壓縮應力層深度（或層深度）決定。舉例而言，可藉由在至少一種含鹽熔浴中浸沒實現含鹼金屬的玻璃基板之離子交換，該鹽諸如但不限於硝酸鹽、硫酸鹽及較大鹼金屬離子之氯化物。熔鹽浴之溫度通常處於自約380℃向上至約450℃之範圍內，而浸沒時間範圍自約15分鐘向上至約40小時。然而，亦可使用與上文所描述之彼等不同的溫度及浸沒時間。

【0120】 另外，在以下美國專利申請案中描述了離子交換製程之非限制性實例，其中在多個離子交換浴中浸沒玻



璃基板，以及在浸沒之間具有洗滌及/或退火步驟：由 Douglas C. Allan 等人於 2009 年 7 月 10 日提交申請之標題為「Glass with Compressive Surface for Consumer Applications」之美國專利申請案第 12/500,650 號，且該美國專利申請案主張於 2008 年 7 月 11 日提交申請之美國臨時專利申請案第 61/079,995 號之優先權，其中藉由在不同濃度之鹽浴中的多個相繼離子交換處理強化玻璃基板；及由 Christopher M. Lee 等人於 2012 年 11 月 20 日頒予且標題為「Dual Stage Ion Exchange for Chemical Strengthening of Glass」之美國專利第 8,312,739 號，且該美國專利主張於 2008 年 7 月 29 日提交申請之美國臨時專利申請案第 61/084,398 號之優先權，其中藉由在用流出離子稀釋之第一浴中進行離子交換繼之以在具有比第一浴更小濃度之流出離子的第二浴中浸沒來強化玻璃基板。美國專利申請案第 12/500,650 號及美國專利第 8,312,739 號之內容以引用之方式全部併入本文。

【0121】藉由離子交換所實現之化學強化的程度可基於中心張力 (central tension; CT)、表面 CS 及層深度 (depth of layer; DOL) 參數得以量化。可靠近表面或在強化玻璃內之各種深度處量測表面 CS。最大 CS 值可包括在強化基板之表面處所量測之 CS ( $CS_s$ )。針對玻璃基板內的壓縮應力層相鄰之內區域計算之 CT 可由 CS、實體厚度  $t$  及 DOL 計算。使用此項技術中已知的彼等手段量

測CS及DOL。此類手段包括但不限於使用市售儀器量測表面應力(measurement of surface stress; FSM)，該等儀器諸如由Luceo Co., Ltd. (東京, 日本)製造的FSM-6000等，及在標題為「Standard Specification for Chemically Strengthened Flat Glass」之ASTM 1422C-99中及標題為「Standard Test Method for Non-Destructive Photoelastic Measurement of Edge and Surface Stresses in Annealed, Heat-Strengthened, and Fully-Tempered Flat Glass」之ASTM 1279.19779中描述量測CS及DOL之方法，該等文獻之內容以引用之方式全部併入本文。表面應力量測取決於應力光學係數(stress optical coefficient; SOC)之精密量測，該應力光學係數與玻璃基板之雙折射率有關。隨後藉由技術中已知的彼等方法量測SOC，該等方法諸如纖維及四點彎曲法，兩者皆在標題為「Standard Test Method for Measurement of Glass Stress-Optical Coefficient」之ASTM標準C770-98(2008)中描述，該文獻之內容以引用之方式全部併入本文，以及塊狀圓柱體法。由表達式(1)給出CS與CT之間的關係：

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

其中t為玻璃製品之實體厚度( $\mu m$ )。在本揭示內容之各段中，本文之CT及CS以兆帕(mega Pascals; MPa)表

示，實體厚度  $t$  以微米 ( $\mu\text{m}$ ) 或毫米 ( $\text{mm}$ ) 表示，且 DOL 以微米 ( $\mu\text{m}$ ) 表示。

【0122】 在一個實施例中，強化基板 110 可具有 250 MPa 或更大、300 MPa 或更大、例如 400 MPa 或更大、450 MPa 或更大、500 MPa 或更大、550 MPa 或更大、600 MPa 或更大、650 MPa 或更大、700 MPa 或更大、750 MPa 或更大或 800 MPa 或更大之表面 CS。強化基板可具有 10  $\mu\text{m}$  或更大、15  $\mu\text{m}$  或更大、20  $\mu\text{m}$  或更大（例如，25  $\mu\text{m}$ 、30  $\mu\text{m}$ 、35  $\mu\text{m}$ 、40  $\mu\text{m}$ 、45  $\mu\text{m}$ 、50  $\mu\text{m}$  或更大）之 DOL 及 / 或 10 MPa 或更大、20 MPa 或更大、30 MPa 或更大、40 MPa 或更大（例如，42 MPa、45 MPa 或 50 MPa 或更大）但小於 100 MPa（例如，95、90、85、80、75、70、65、60、55 MPa 或更小）之 CT。在一或更多個特定實施例中，強化基板具有以下之一或更多者：大於 500 MPa 之表面 CS，大於 15  $\mu\text{m}$  之 DOL 及大於 18 MPa 之 CT。

【0123】 儘管涵蓋其他玻璃成分，但是可用於基板中的示例性玻璃可包括鹼性鋁矽酸鹽玻璃成分或鹼性鋁硼矽酸鹽玻璃成分。此類玻璃成分能夠被離子交換製程化學強化。一個示例性玻璃成分包含  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  及  $\text{Na}_2\text{O}$ ，其中  $(\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3) \geq 66$  莫耳% 及  $\text{Na}_2\text{O} \geq 9$  莫耳%。在一實施例中，玻璃成分包括至少 6 重量% 之氧化鋁。在另一實施例中，基板包括具有一或更多種鹼土氧化物的玻璃成分，以使得鹼土氧化物之含量為至少 5 重量%。在一些實

施例中，適宜玻璃成分進一步包含  $K_2O$ 、 $MgO$  及  $CaO$  中的至少一者。在一特定實施例中，用於基板中的玻璃成分可包含 61-75 莫耳 % 之  $SiO_2$ ；7-15 莫耳 % 之  $Al_2O_3$ ；0-12 莫耳 % 之  $B_2O_3$ ；9-21 莫耳 % 之  $Na_2O$ ；0-4 莫耳 % 之  $K_2O$ ；0-7 莫耳 % 之  $MgO$ ；及 0-3 莫耳 % 之  $CaO$ 。

【0124】適用於基板的另一示例性玻璃成分包含：60-70 莫耳 % 之  $SiO_2$ ；6-14 莫耳 % 之  $Al_2O_3$ ；0-15 莫耳 % 之  $B_2O_3$ ；0-15 莫耳 % 之  $Li_2O$ ；0-20 莫耳 % 之  $Na_2O$ ；0-10 莫耳 % 之  $K_2O$ ；0-8 莫耳 % 之  $MgO$ ；0-10 莫耳 % 之  $CaO$ ；0-5 莫耳 % 之  $ZrO_2$ ；0-1 莫耳 % 之  $SnO_2$ ；0-1 莫耳 % 之  $CeO_2$ ；小於 50 ppm 之  $As_2O_3$ ；及小於 50 ppm 之  $Sb_2O_3$ ；其中  $12 \text{ 莫耳 \%} \leq (Li_2O + Na_2O + K_2O) \leq 20 \text{ 莫耳 \%}$  且  $0 \text{ 莫耳 \%} \leq (MgO + CaO) \leq 10 \text{ 莫耳 \%}$ 。

【0125】適用於基板的又一示例性玻璃成分包含：63.5-66.5 莫耳 % 之  $SiO_2$ ；8-12 莫耳 % 之  $Al_2O_3$ ；0-3 莫耳 % 之  $B_2O_3$ ；0-5 莫耳 % 之  $Li_2O$ ；8-18 莫耳 % 之  $Na_2O$ ；0-5 莫耳 % 之  $K_2O$ ；1-7 莫耳 % 之  $MgO$ ；0-2.5 莫耳 % 之  $CaO$ ；0-3 莫耳 % 之  $ZrO_2$ ；0.05-0.25 莫耳 % 之  $SnO_2$ ；0.05-0.5 莫耳 % 之  $CeO_2$ ；小於 50 ppm 之  $As_2O_3$ ；及小於 50 ppm 之  $Sb_2O_3$ ；其中  $14 \text{ 莫耳 \%} \leq (Li_2O + Na_2O + K_2O) \leq 18 \text{ 莫耳 \%}$  且  $2 \text{ 莫耳 \%} \leq (MgO + CaO) \leq 7 \text{ 莫耳 \%}$ 。

【0126】在一特定實施例中，適用於基板的鹼性鋁矽酸鹽玻璃成分包含氧化鋁、至少一種鹼性金屬，及在一些實

施例中大於 50 莫耳 % 之  $\text{SiO}_2$ ，在其他實施例中至少 58 莫耳 % 之  $\text{SiO}_2$ ，及在又其他實施例中至少 60 莫耳 % 之  $\text{SiO}_2$ ，其中比率  $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3}{\sum \text{改質劑}} > 1$ ，其中在該比率中以莫耳 % 表現組分及改質劑為鹼性金屬氧化物。在特定實施例中，此玻璃成分包含：58-72 莫耳 % 之  $\text{SiO}_2$ ；9-17 莫耳 % 之  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ；2-12 莫耳 % 之  $\text{B}_2\text{O}_3$ ；8-16 莫耳 % 之  $\text{Na}_2\text{O}$ ；及 0-4 莫耳 % 之  $\text{K}_2\text{O}$ ，其中比率  $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3}{\sum \text{改質劑}} > 1$ 。

【0127】 在另一實施例中，基板可包括鹼性鋁矽酸鹽玻璃成分，該玻璃成分包含：64-68 莫耳 % 之  $\text{SiO}_2$ ；12-16 莫耳 % 之  $\text{Na}_2\text{O}$ ；8-12 莫耳 % 之  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ；0-3 莫耳 % 之  $\text{B}_2\text{O}_3$ ；2-5 莫耳 % 之  $\text{K}_2\text{O}$ ；4-6 莫耳 % 之  $\text{MgO}$ ；及 0-5 莫耳 % 之  $\text{CaO}$ ，其中： $66 \text{ 莫耳 \%} \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \leq 69 \text{ 莫耳 \%}$ ； $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} > 10 \text{ 莫耳 \%}$ ； $5 \text{ 莫耳 \%} \leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} \leq 8 \text{ 莫耳 \%}$ ； $(\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2 \text{ 莫耳 \%}$ ； $2 \text{ 莫耳 \%} \leq \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 6 \text{ 莫耳 \%}$ ；及  $4 \text{ 莫耳 \%} \leq (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 10 \text{ 莫耳 \%}$ 。

【0128】 在一替代實施例中，基板可包含鹼性鋁矽酸鹽玻璃成分，該玻璃成分包含：2 莫耳 % 或更多之  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及 / 或  $\text{ZrO}_2$ ，或 4 莫耳 % 或更多之  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及 / 或  $\text{ZrO}_2$ 。

【0129】 在基板 110 包括晶體基板的情況中，基板可包括單晶體，該單晶體可包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。此類單晶體基板被稱

為藍寶石。其他適宜晶體材料包括多晶氧化鋁層及/或尖晶石 ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )。

【0130】 視情況，晶體基板110可包括玻璃陶瓷基板，該玻璃陶瓷基板可為強化玻璃陶瓷或非強化玻璃陶瓷。適宜玻璃陶瓷之實例可包括  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系統（亦即，LAS系統）玻璃陶瓷、 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系統（亦即，MAS系統）玻璃陶瓷及/或包括一主要晶相的玻璃陶瓷，該主要晶相包括 $\beta$ -石英固溶體、 $\beta$ -鋰輝石固溶體、堇青石及二矽酸鋰。可使用本文所揭示之化學強化製程強化玻璃陶瓷基板。在一或更多個實施例中，可在 $\text{Li}_2\text{SO}_4$  熔鹽中強化MAS系統玻璃陶瓷基板，藉此可發生 $2\text{Li}^+$ 對 $\text{Mg}^{2+}$ 之交換。

【0131】 根據一或更多個實施例的基板110可具有自約 $100\text{ }\mu\text{m}$ 至約 $5\text{ mm}$ 範圍內之實體厚度。示例性基板110實體厚度範圍自約 $100\text{ }\mu\text{m}$ 至約 $500\text{ }\mu\text{m}$ （例如， $100$ 、 $200$ 、 $300$ 、 $400$ 或 $500\text{ }\mu\text{m}$ ）。進一步示例性基板110實體厚度範圍自約 $500\text{ }\mu\text{m}$ 至約 $1000\text{ }\mu\text{m}$ （例如， $500$ 、 $600$ 、 $700$ 、 $800$ 、 $900$ 或 $1000\text{ }\mu\text{m}$ ）。基板110可具有大於約 $1\text{ mm}$ （例如，約 $2$ 、 $3$ 、 $4$ 或 $5\text{ mm}$ ）之實體厚度。在一或更多個特定實施例中，基板110可具有 $2\text{ mm}$ 或更小或小於 $1\text{ mm}$ 之實體厚度。基板110可經酸性研磨或以其他方式處理以移除或減少表面裂紋效應。

【0132】 本揭示內容之第三態樣係關於一種形成本文所描述之塗層材料之方法。在一或更多個實施例中，該方

法包括使用化學氣相沉積製程形成塗層材料。在特定實施例中，可利用電漿增強化學氣相沉積製程形成塗層材料。不受限於理論，與通常藉由物理氣相沉積製程實現之速率相比，此類製程允許更大或更快的沉積速率。另外，本文所描述之方法可包括在塗層材料之形成期間選擇性蝕刻已形成的塗層材料、沉積腔室或兩者。在此類實施例中，所得塗層材料展示出缺陷之尺寸、類型及頻率方面的較低缺陷。如本文所描述，可在一或更多個層中形成材料。

【0133】 在一或更多個實施例中，該方法包括將源氣體引入到腔室中，及藉由化學氣相沉積在基板上形成本文所描述之塗層材料。該方法可包括藉由電感耦合電漿(inductively coupled plasma; ICP)法、電子迴旋諧振(electron cyclotron resonance; ECR)或電容耦合平行板法在腔室中產生電漿。源氣體可包括矽源氣體、鋁源氣體及氮源氣體中的任何一者或更多者。在一或更多個實施例中，矽源氣體可包括矽烷，鋁源氣體可包括 $\text{AlCl}_3$ 、三甲基鋁 $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ 或其他已知鋁源氣體，且氮源氣體可包括氮、氧化亞氮、氨或上述之組合。在一些實施例中，可將額外氣體引入到腔室中，該等額外氣體諸如氫源氣體（例如，矽烷或氫）、碳源氣體（例如，一氧化碳、二氧化碳、乙炔、丁烷及甲烷）、氧、氟源氣體（例如，四氟化矽及碳氟化合物）、硼源氣體（例如， $\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{BF}_3$ 或其他已知硼源）或上述之組合。沉積成分可為約 $550^\circ\text{C}$ 或更小或約 $150^\circ\text{C}$ 或更小。在一或更多個實施例

分。隨後，使用 4 kV 下加速的  $\text{Ar}^+$  離子在表面處產生約 15 W 之電流來濺射  $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  區域長達某一段時間，該時段範圍自若干秒至數分鐘。在濺射步驟之後，再次量測以相同方式濺射之  $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  之中心處的  $0.2\text{ mm}$  點及該區域之成分。此製程重複多次，直至濺射層之整個深度並曝露基板。以此方式，獲得隨層厚度函數變化的不同元素濃度之深度分佈。藉由平均層體（避免表面區域）中每一元素之濃度來計算層成分，通常範圍處於深入該層自約  $20\text{ nm}$  至約  $200\text{ nm}$  之深度且延伸至下層基板。藉由多個深度之成分的標準差量測之此計算成分之方法的精確度為約  $\pm 0.5$  原子%。使用  $\text{Ar}$  離子的濺射深度分佈可產生某些元素之優先濺射，以使得藉由 XPS 所量測之主體成分可與實際主體成分不同。並未應用考慮到優先濺射效應的校正因數；僅使用上文所描述之方法計算成分。應注意，如上文所描述而獲得之 XPS 深度分佈與使用針對類似的氮氧化物材料的其他分析技術之主體成分量測之比較係可用的且指示根據本文所描述方法量測之 XPS 深度分佈與藉由該等其他技術量測之成分之間的變化量值較小（Martin, D.M., Enlund, J., Kappertz, O., Jensen, J. 「Comparison of XPS and ToF-ERDA Measurement of High-k Dielectric Materials」, Journal of Physics : Conference Series 100 (2008) 012036）。

### 實例 1



【0137】 在實例1A至實例1F中，如上文所描述的形成具有400 nm之厚度及以下塗層材料成分(A-F)的單層： $\text{SiN}_x$ 、 $\text{SiN}_x\text{F}_y$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{SiC}_x\text{N}_y$ 、 $\text{SiC}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 及 $\text{SiO}_x\text{C}_y$ 。使用Plasma-Therm Versaline高密度電漿(High Density Plasma;「HDP」)CVD工具在獨立基板上各自形成單層。Plasma-Therm Versaline HDPCVD工具係一種電感耦合電漿(inductively coupled plasma;「ICP」)CVD系統，該系統使用2MHz電感耦合電漿源實現獨立於基板偏壓之高電離作用，該基板偏壓由驅動置放基板之平臺的13.56 MHz RF電源設定。此類系統容許在比習知平行板PECVD更低的基板溫度下沉積全緻密薄膜。製程條件包括使用矽烷、氮、氬、甲烷、二氧化碳、氧化亞氮、氧、氬及四氟化矽之沉積氣體（在適當情況下，單位為sccm，且如表1所示）及約150℃之基板溫度與12.5或5毫托之壓力(P)，如表1所示。氬以50 sccm之速率流動且在600 W或1500 W下將RF功率供應給線圈，如表1所示。在表1中以秒來報告沉積時間。

【0138】 表1：實例1A至實例1F沉積條件。

實例	時間	P	$\text{SiH}_4$	$\text{N}_2$	$\text{H}_2$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2\text{O}$	$\text{CH}_4$	$\text{CO}_2$	$\text{SiF}_4$	功率	偏壓	塗層材料成分
1A-1	210	12.5	29.5	18.5	29.5	0	0	0	0	0	1500	0	$\text{SiN}_x$
1A-2	210	12.5	27	21	0	0	0	0	0	0	1500	0	$\text{SiN}_x$
1A-3	210	12.5	29.5	18.5	0	0	0	0	0	0	1500	0	$\text{SiN}_x$
1A-4	210	12.5	24	24	0	0	0	0	0	0	1500	0	$\text{SiN}_x$
1A-5	210	12.5	22.6	17.4	10	0	0	0	0	0	1500	50	$\text{SiN}_x$
1A-6	210	12.5	24	16	10	0	0	0	0	0	1500	50	$\text{SiN}_x$

1A-7	210	12.5	22.6	17.4	60	0	0	0	0	0	1500	0	SiN <sub>x</sub>
1A-8	210	12.5	23.3	16.7	60	0	0	0	0	0	1500	0	SiN <sub>x</sub>
1A-9	210	12.5	27	21	0	0	0	0	0	0	1500	0	SiN <sub>x</sub>
1A-10	272	12.5	22.6	17.4	50	0	0	0	0	0	1500	0	SiN <sub>x</sub>
1A-11	232	12.5	23.7	16.3	0	0	0	0	0	0	1500	20	SiN <sub>x</sub>
1A-12	236	12.5	23.7	16.3	0	0	0	0	0	0	1500	0	SiN <sub>x</sub>
1A-13	210	12.5	27	21	0	0	0	0	0	0	1500	0	SiN <sub>x</sub>
1A-14	221.1	12.5	25.7	20	2.4	0	0	0	0	0	1500	0	SiN <sub>x</sub>
1A-15	233.3	12.5	24.3	18.9	4.8	0	0	0	0	0	1500	0	SiN <sub>x</sub>
1A-16	262.5	12.5	21.6	16.8	9.6	0	0	0	0	0	1500	0	SiN <sub>x</sub>
1A-17	420	12.5	13.5	10.5	24	0	0	0	0	0	1500	0	SiN <sub>x</sub>

實例	時間	P	SiH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	SiF <sub>4</sub>	功率	偏壓	塗層材料成分
1B-1	210	12.5	24	21	0	0	0	0	0	3	1500	0	SiN <sub>x</sub> F <sub>y</sub>
1B-2	210	12.5	18	21	0	0	0	0	0	9	1500	0	SiN <sub>x</sub> F <sub>y</sub>
1B-3	210	12.5	13.5	21	0	0	0	0	0	13.5	1500	0	SiN <sub>x</sub> F <sub>y</sub>

實例	時間	P	SiH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	SiF <sub>4</sub>	功率	偏壓	塗層材料成分
1C-1	240	12.5	22.6	17.4	0	0	3	0	0	0	1500	0	SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>
1C-2	240	12.5	22.6	17.4	0	0	5	0	0	0	1500	0	SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>
1C-3	240	12.5	22.6	17.4	0	2	0	0	0	0	1500	0	SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>
1C-4	240	12.5	22.6	17.4	0	10	0	0	0	0	1500	0	SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>
1C-5	210	12.5	25.9	20.1	0	2	0	0	0	0	1500	0	SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>
1C-6	210	12.5	24.8	19.3	0	4	0	0	0	0	1500	0	SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>
1C-7	210	12.5	23.6	18.4	0	6	0	0	0	0	1500	0	SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>

實例	時間	P	SiH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	SiF <sub>4</sub>	功率	偏壓	塗層材料成分
1D-1	240	12.5	22.6	17.4	0	0	0	5	0	0	1500	0	SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub>
1D-2	240	12.5	22.6	17.4	0	0	0	50	0	0	1500	0	SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub>
1D-3	210	12.5	25.9	20.1	0	0	0	2	0	0	1500	0	SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub>
1D-4	210	12.5	24.8	19.3	0	0	0	4	0	0	1500	0	SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub>
1D-5	210	12.5	21.4	16.6	0	0	0	10	0	0	1500	0	SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub>

【0141】 在第6圖中隨矽量（單位：原子%）函數變化繪製實例1A至實例1F的層之量測硬度。如第6圖所示，具有自約37原子%至約43原子%範圍內之矽含量的層展示出最大硬度（亦即，約27 GPa）。

【0142】 第7圖係圖示實例1B至實例1E的層之量測硬度隨各層中陰離子（亦即，氧、氮、氟及碳含量之和，單位：原子%）之氧、碳及氟佔比函數變化之曲線圖。如第7圖所示，隨著氮量減少，層之硬度減小。具有小於約0.2的陰離子之氧、碳及/或氟佔比的層展示出約15 GPa或更大之硬度。

【0143】 在第8圖中隨氫量（單位：原子%）函數變化繪製實例1A至實例1F的層之量測硬度。具有約18原子%之氫含量的層展示出最高硬度，其中具有自約15原子%至約28原子%範圍內之氫含量的層展示出約17 GPa或更大之硬度。

【0144】 量測實例1A至實例1F的層之光學帶隙及折射率值。第9圖圖示隨光學帶隙函數變化的層之量測硬度。大體而言，展示出約3.5 eV或更大（在約354 nm之波長處為3.5 eV）之光學帶隙的塗層材料將亦展示出跨光學波長區間（例如，自約380 nm至約700 nm或3.26至1.77 eV）中的至少一部分的最小光學吸收度。因此，該等塗層材料透射全可見光譜而無明顯吸收，並呈現無色。第9圖圖示具有15 GPa以上之硬度的層具有3.5至5 eV之光學帶隙。第10圖及第10A圖各自繪製實例1A至

實例 1 F 的量測硬度對比 632 nm 之波長處的量測折射率。在自約 1.90 至約 1.95 的折射率範圍處，量測硬度達到最大值。展示出大於約 15 GPa 之硬度的層亦展示出自約 1.8 至 2.1 範圍內之折射率值。第 11 圖圖示隨光學帶隙函數變化之 632 nm 處的折射率。觀察到  $\text{SiN}_x$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$  及  $\text{SiN}_xF_y$  層排成一線。含碳層展示出給定帶隙範圍之較低折射率，或給定折射率之較低帶隙。此與硬度結果相符，似乎指示具有碳的層展示出較低密度。不受限於理論，咸信光學帶隙中的急劇下降指示材料中的 Si-Si 或 C-C 鍵較 Si-N 鍵數目增加。因此，在此類材料中觀察到硬度減小及光學帶隙減小。

實例 2

【0145】 在實例 2 A 至實例 2 D 中，如上文所描述的形成具有約 2000 nm 之厚度及以下塗層材料成分 (A-D) 的單層： $\text{SiN}_x$ 、 $\text{SiN}_xF_y$  及  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{SiC}_x\text{N}_y$ 。使用 Plasma-Therm Versaline HDP 工具在獨立基板上各自形成單層。製程條件包括在約 150 °C 之基板溫度與 12.5 毫托之壓力下使用矽烷、氮、氫、甲烷、氧及四氟化矽之沉積氣體（在適當情況下，單位為 sccm，且如表 2 所示），如表 2 所示。氫以 50 sccm 之速率流動且在 600 W 或 2500 W 下將 RF 功率供應給線圈，如表 2 所示。在表 2 中用秒來報告沉積時間。

【0146】 表 2：實例 2 A 至實例 2 D 沉積條件。

實例	時間	壓力	$\text{SiH}_4$	$\text{N}_2$	$\text{H}_2$	塗層材料成分
----	----	----	----------------	--------------	--------------	--------

的層展示出約 15 GPa 或更大或約 17 GPa 或更大之硬度。與實例 1A 至實例 1F 相同，該等組成比率值可與具有類似厚度但由濺射或 PVD 製程形成之已知  $\text{SiN}_x$  層形成比較。當氮（原子%）比矽（原子%）之組成比率為約 0.75 時，PVD 形成的  $\text{SiN}_x$  層展示出最大硬度。

【0148】 第 13 圖係圖示實例 2B 至實例 2D 之量測硬度值對比層中氟、氧及碳之量（單位：原子%）的曲線圖。具有小於約 7 原子%之氟、氧及碳中的任何一者或更多者的層展示出約 17 GPa 或更大之硬度。不受限於理論，似乎呈現出，含有少量碳可在比添加類似少量氟或氧更大程度地增加硬度。因此，在一些實施例中，塗層材料可包括至多約 4 原子%的碳。

【0149】 第 14 圖係圖示實例 2A 至實例 2D 中的層之量測硬度對比約 632 nm 之波長處的量測折射率之曲線圖。具有大於 17 GPa 之硬度的層亦展示出自約 1.85 至約 2.05 範圍內的折射率值。

### 實例 3

【0150】 在實例 3A 至實例 3H 中，使用 Plasma-Therm Versaline HDP 工具以及添加基板偏壓及/或氬在獨立基板上各自形成具有約 2000 nm 之厚度及  $\text{SiN}_x$  成分的單層。製程條件包括在約 150℃ 之基板溫度與 12.5 毫托之壓力下使用矽烷、氮及氬之沉積氣體（在適當情況下，單位為 sccm，且如表 2 所示），如表 3

所示。氫以 50 s c c m 之速率流動且在 1500 W 下將 R F 功率供應給線圈。在表 3 中用秒來報告沉積時間。

【 0 1 5 1 】 表 3：實例 3 A 至實例 3 H 沉積條件。

實例	時間	SiH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	偏壓	塗層材料成分
3A	1100	27	21	0	0	SiN <sub>x</sub>
3B	1100	27	21	0	10	SiN <sub>x</sub>
3C	1100	27	21	0	20	SiN <sub>x</sub>
3D	1100	27	21	0	50	SiN <sub>x</sub>
3E	1375	21.6	16.8	9.6	0	SiN <sub>x</sub>
3F	2200	13.5	10.5	24	0	SiN <sub>x</sub>
3G	1375	21.6	16.8	9.6	50	SiN <sub>x</sub>
3H	2200	13.5	10.5	24	50	SiN <sub>x</sub>

【 0 1 5 2 】 表 4 展示層之量測應力、厚度、光學帶隙、約 632 n m 之波長處的折射率 n 及 k 值、楊氏模數 ( E ) 及硬度 ( H ) 值。基板偏壓及氫添加兩者之主要影響在於藉由使得應力甚至更傾向於壓縮來減小層中的應力。應注意，應力之負值指示壓縮應力而應力之正值指示拉伸應力。層中的過多應力可造成下層基板不可接受的彎曲。可藉由在基板之相對側上安置第二層（或「應力補償層」）來減輕此類不良彎曲，該第二層可抵消第一層之應力。在不具有應力補償層的情況下，需要小於 | 3 0 0 G P a | （絕對項）之應力來產生足夠平坦的塗覆基板。偏壓及氫添加對諸如硬度、折射率及帶隙之其他特性的影響較不明顯。在折射率存在某些減小及光學帶隙存在增加的情況下，可能存在約 1 G P a 之硬度增加。

【 0 1 5 3 】 表 4：實例 3 A 至實例 3 H 之量測特性。

實例	應力 (MPa)	厚度 (Å)	光學帶隙 (eV)	n632	k632	E (GPa)	H (GPa)	E/H	H/E
----	----------	--------	-----------	------	------	---------	---------	-----	-----

3A	-272.1	21922	5.0534	1.9386	0	175	17.6	9.94	0.10
3B	-819.4	21690	5.03	1.9304	0	185	18.5	10	0.10
3C	-1018	22075	5.0298	1.9129	0	180	18.4	9.78	0.10
3D	-900.5	22733	5.2108	1.882	0	182	18.8	9.68	0.10
3E	-450.5	22091	5.0531	1.9243	0	178	17.7	10.06	0.10
3F	-696.4	22486	5.0517	1.9035	0	184	18.4	10	0.10
3G	-876.9	22945	5.7253	1.8738	0	172	17.3	9.94	0.10
3H	-763.8	24697	5.1758	1.7911	0	145	15	9.67	0.10

實例 4

【 0 1 5 4 】 在實例 4 A 至實例 4 H 中，在約 4 0 0 ℃ 之基板溫度下使用由應用材料公司供應之 P 5 0 0 0 平行板 C V D 在獨立基板上各自形成具有約 2 0 0 0 n m 之厚度及具有接近峰值硬度的 S i N<sub>x</sub> 成分之單層（如上文實例所說明）以說明較高基板溫度及較低電離作用對層特性的影響。表 5 展示所用沉積製程條件。如表 5 所示，使用沉積氣體矽烷、氨、氫及氮，其中流動速率單位為 s c c m 。如表 5 所示，壓力自 2 至約 6 托變化。表 5 中亦列出沉積時間（單位：秒）、所供應之 R F 功率（單位：瓦特）及板材之間的電極間隙（密耳）。

【 0 1 5 5 】 表 5：實例 4 A 至實例 4 H 沉積條件。

實例	SiH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	壓力	功率 (RF)	間隙	時間
4A	24	48	480	2713	6	800	400	952.2
4B	8	64	480	2660	2	800	800	3081.2
4C	8	40	480	2702	4	600	600	3013
4D	24	48	480	2710	2	400	400	1418.6
4E	40	160	480	2410	4.9	625	600	530
4F	40	40	480	2410	4.9	625	600	530
4G	60	0	480	2410	4.9	625	600	530
4H	40	480	480	2410	4.9	625	600	530

【 0 1 5 6 】 表 6 展示實例 4 A 至實例 4 H 以及實例 2 中所描述之實例 2 A - 1 至實例 2 A - 9 的層之量測厚度、光學帶

之硬度且該硬度為約18.3 GPa。實例4E的層具有約453奈米之厚度。比較實例4I包括安置於與實例4E相同的基板上的三個子層結構。比較實例4I之三個子層結構包括安置於基板上的113奈米厚度 $Al_2O_3$ 子層、安置於 $Al_2O_3$ 層上的2微米厚度氮氧化鋁子層及安置於氮氧化鋁層上的32奈米厚度 $SiO_2$ 子層。使用濺射製程形成比較實例4I之所有子層。利用維氏壓頭在200公克負載、500公克負載、1000公克負載及2000公克負載下壓印實例4E及比較實例4I之各者之表面，以測定維氏壓痕斷裂閾值。在每一負載下測試實例4E及比較實例4I之各者中的五個樣本（亦即，每一負載下測試總共20個樣本）。表7說明展示出裂紋的實例4E之樣本數。當一半以上樣本展示出裂紋時，達到維氏壓痕斷裂閾值。如表7所示，實例4E在2000 g之負載下並未達到閾值。一半以上實例4I之樣本在100 g之負載下展示出裂紋。

【0159】 表7：實例4E之維氏壓痕斷裂結果。

	維氏壓痕負載（公克）			
實例	200	500	1000	2000
4E	5個中0個	5個中0個	5個中0個	5個中1個

【0160】 第15圖圖示200公克負載壓印後的實例4E及比較實例4I之光學顯微照片（以200x放大率）。第16圖圖示1000公克負載壓印後的實例4E及比較實例4I之光學顯微照片（以200x放大率）。在第15圖及第16圖中，每一顯微照片中所示之尺度為200微米長度。



亦列出沉積時間（單位：秒）、所供應之RF功率（單位：瓦特）及板材之間的電極間隙（密耳）。表8亦展示帶隙（eV）、632 nm之波長處的折射率(refractive index; RI)、632 nm之波長處的吸收係數(k)、楊氏模數E(GPa)及硬度H(GPa)。

【0164】 表8：實例6A至實例6F沉積條件及量測特性。

實例	Si H <sub>4</sub>	間隙 (密耳)	時間	厚度(Å)	帶隙 (eV)	RI	k	E	H	E/H	H/E
6A	45	210	566	24465	2.62	2.142	0.003	146	15	9.733	0.103
6B	30	210	756	20801	3.49	2.052	0.000	168	17	9.882	0.101
6C	60	450	967	24169	5.49	1.9368	0.000	210	21	10.000	0.100
6D	75	600	1407	29768	5.24	1.9093	0.000	190	18	10.556	0.095
4E	75	450	777	24270	3.43	2.0055	0.000	180	18	10.000	0.100
6F	45	600	2478	26838	5.47	1.8786	0.000	157	15	10.467	0.096

【0165】 在第17圖中，對比折射率繪製實例6A至實例6F之硬度值。在第17圖中，亦繪製實例2A-1至實例2A-9（使用Plasma-Therm Versaline HDP工具及在約150℃之基板溫度下形成）之硬度值及折射率值來比較基板溫度效應。如表8所示，實例6C及實例6D展示出最大硬度值（亦即，分別為21 GPa及18 GPa），同時亦展示出最大帶隙值（亦即，分別為5.49 eV及5.24

	s + p pol avg	s + p pol avg	s + p pol avg	s + p pol avg
x	0.3306	0.3348	0.3379	0.3242
y	0.3095	0.3228	0.3585	0.3479
L*	12.05	12.67	16.5	30.77
a*	4.90	3.77	-0.28	-1.15
b*	-1.31	0.19	4.25	3.41

實 例 1 0

【 0 1 7 8 】 實例 1 0 包括一製品，該製品包含與實例 7 相同且具有主表面的基板及安置於主表面上的塗層結構。基板包括具有表 1 5 中所示塗層結構的塗覆基板。

【 0 1 7 9 】 表 1 5 ： 實例 1 0 之塗層結構。

材料	實體厚度(nm)
玻璃	
SiN <sub>x</sub>	9.2
SiO <sub>2</sub>	57.05
SiN <sub>x</sub>	27.89
SiO <sub>2</sub>	33.12
SiN <sub>x</sub>	51.62
SiO <sub>2</sub>	10
SiN <sub>x</sub>	2000
SiO <sub>2</sub>	10
SiN <sub>x</sub>	64.58
SiO <sub>2</sub>	13.18
SiN <sub>x</sub>	90.15
SiO <sub>2</sub>	10
SiN <sub>x</sub>	67.82
SiO <sub>2</sub>	17.88
SiN <sub>x</sub>	167.3

n m 之放大視圖，且第 25 圖圖示塗層結構（距玻璃）之第一個 400 n m 之放大視圖。如第 24 圖及第 25 圖更清楚所示，沿厚度 0 n m 至 600 n m 的 Si 量為相對恆定。氮量及氧量在不同層中交替。舉例而言，第一個 100 n m 具有約 70 - 80 原子% 之氧，且幾乎無氮。沿自 100 n m 至約 250 n m 之深度，氮量為約 50 - 70 原子%，而沿相同深度的氧量小於 10 原子%。隨著層成分變化，氮與氧水平以此方式交替。

【0184】 對熟習此項技術者將顯而易見的是，在不脫離本發明之精神或範疇的情況下可產生各種修改及變化。

【符號說明】

【0185】

100 製品

101 塗覆表面

110 基板

112 主表面

114 主表面

115 塗層結構

116 次表面

118 次表面

120 層

140 額外層

140A 第一額外層

140B 第二額外層

【生物材料寄存】

【 0 1 8 6 】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【 0 1 8 7 】 國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

I660065

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】抗刮材料及包括該抗刮材料之製品

【英文發明名稱】SCRATCH-RESISTANT MATERIALS AND ARTICLES  
INCLUDING THE SAME

【中文】

本揭示內容之實施例係關於一種塗層材料，該塗層材料包含矽及/或鋁、氫以及氧、氮、碳及氟中的任何兩者或更多者。塗層材料展示出約17 GPa或更大之硬度及約3.5 eV或更大之光學帶隙。在一些實施例中，塗層材料包括（單位：原子%）約40或更大之量的矽及/或鋁，自約1至約25範圍內之量的氫、約30或更大之量的氮、自約0至約7.5範圍內之量的氧及自約0至約10範圍內之量的碳。塗層材料可視情況包括氟及/或硼。亦描述包括塗層材料的製品，且該等製品展示出在自約380 nm至約720 nm範圍內之光學波長區間上約85%或更大之平均透射率及無色性。

【英文】

Embodiments of this disclosure pertain to a coating material comprising silicon and/or aluminum, hydrogen and any two or more of oxygen, nitrogen, carbon, and fluorine. The coating material exhibits a hardness of about 17 GPa or greater and an optical band gap of about 3.5 eV or greater. In some embodiments, the coating material includes, in atomic%, silicon and/or aluminum in an amount of about 40 or greater, hydrogen in an amount in the range from about 1 to about 25, nitrogen in an amount of about 30 or greater, oxygen in an amount in the range from about 0 to

about 7.5, and carbon in an amount in the range from about 0 to about 10. The coating material may optionally include fluorine and/or boron. Articles including the coating material are also described and exhibit an average transmittance of about 85% or greater over an optical wavelength regime in the range from about 380 nm to about 720 nm and colorlessness.

【指定代表圖】第（ 9 ）圖。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

3.5 eV 或更大)。塗層材料可包括矽、鋁、氮、氧、氫、碳、硼及氟中的任何一者或更多者。在一或更多個特定實施例中，塗層材料包括矽且可經特徵化為矽基。在一些實施例中，塗層材料展示出約 150 GPa 或更大之楊氏模數。塗層材料層之壓縮應力可為約 -400 兆帕斯卡 (MPa) 或更大。

【0008】 在一或更多個實施例中，塗層材料展示出約 17 GPa 或更大（或約 19 GPa 或更大）之最大硬度，該最大硬度是由玻氏 (Berkovich) 壓頭硬度測試而沿約 50 nm 或更大之壓痕深度所量測。在一或更多個實施例中，塗層材料展示出約 3.5 eV 或更大（例如，自約 3.5 eV 至約 5.5 eV 範圍內）之光學帶隙。塗層材料在約 632 奈米 (nm) 之波長處可展示出自約 1.8 至約 2.1 範圍內之折射率。

【0009】 在一或更多個實施例中，塗層材料包括約 35 原子% 或更大或處於自約 37 原子% 至約 50 原子% 範圍內之量的矽、鋁或上述之組合。塗層材料亦可包括氫以及氧、氮、碳、硼及氟中的任何一者或更多者。在一些實施例中，可存在自約 1 原子% 至約 30 原子% 範圍內之量的氫。可存在約 30 原子% 或更大（例如，自約 30 原子% 至約 45 原子%）之量的氮。在塗層材料包括氮及氫的情況中，可存在自約 15 原子% 至約 28 原子% 範圍內之量的氫。塗層材料可包括約 7.5 原子% 或更少之非零量的氧、約 10 原子% 或更少之非零量的碳、約 5 原子% 或更少之非



零量的氟、約10原子%或更少之非零量的硼或上述之組合。

【0010】 在一或更多個實施例中，塗層材料包括約0.8或更大之氮量（單位：原子%）與矽量（單位：原子%）之組成比率。在一些實施例中，塗層材料包括小於約0.2之碳（單位：原子%）、氧（單位：原子%）及氟（單位：原子%）組合量比陰離子量之組成比率。

【0011】 本揭示內容之第二態樣係關於一種製品，該製品包括具有主表面的基板及安置於主表面上形成塗覆表面的塗層結構。塗層結構包括本文所描述材料之實施例的層。一或更多個實施例之製品展示出約3.5 eV或更大之光學帶隙，及由玻氏壓頭測試沿約50 nm或更大之壓痕深度在塗覆表面上所量測之約17 GPa或更大（至多約35 GPa）之硬度。一些實施例之製品在自約400 nm至約800 nm範圍內之光學波長區間上展示出約85%或更大（或約92%或更大）之平均透射率。

【0012】 一或更多個實施例之塗層結構可包括一或更多個額外層。塗層結構之厚度可為至多且包括約5微米（ $\mu\text{m}$ ）（例如，自約10 nm至約500 nm、自約500 nm至約1000 nm或約1000或更大）。塗層結構及/或層可經特徵化為化學氣相沉積結構或電漿增強化學氣相沉積結構。

【0013】 一或更多個實施例之製品展示出： $(L^*, a^*, b^*)$ 色度系統中的製品透射色彩坐標，其展示在塗覆表面

處所量測之偏離參考點之參考點色移，該參考點色移小於約2；及/或， $(L^*, a^*, b^*)$ 色度系統中的製品反射色彩坐標，其展示在塗覆表面的參考點處所量測之偏離參考點之參考點色移，該參考點色移小於約5。參考點可包括色彩坐標 $(a^* = 0, b^* = 0)$ 、色彩坐標 $(a^* = -2, b^* = -2)$ 及基板之反射色彩坐標中的至少一者。

【0014】一或更多個實施例之製品展示出：在國際照明委員會照明體下，在偏離參考入射照射角20度或更大之入射照射角處之角度色移，該角度色移是約5或更小，該國際照明委員會照明體選自由A系列照明體、B系列照明體、C系列照明體、D系列照明體及F系列照明體組成的群組，其中使用方程式 $\sqrt{((a^*_2 - a^*_1))^2 + (b^*_2 - b^*_1))^2}$ 計算角度色移，其中 $a^*_1$ 及 $b^*_1$ 表示在參考入射照射角處檢視時的製品之坐標，且 $a^*_2$ 及 $b^*_2$ 表示在入射照射角處檢視時的製品之坐標。

【0015】本揭示內容之第三態樣係關於一種形成本文所描述之塗層材料之方法。該方法包括將源氣體引入到腔室中，及藉由化學氣相沉積在基板上形成塗層材料，其中塗層材料展示出約3.5 eV或更大之光學帶隙，及由玻氏壓頭測試沿約50 nm或更大之壓痕深度量測之約17 GPa或更大之硬度。在一或更多個實施例中，源氣體可包括矽源氣體、鋁源氣體及氮源氣體中的任何一者或更多者。矽源氣體可包括矽烷。氮源氣體可包括氮、氧化亞氮、氨或上述之組合。一或更多個實施例之方法可進一步包括將氫

源氣體、氧氣、碳源氣體、硼源氣體、氟源氣體或上述之組合引入到腔室中。氫源氣體可包括矽烷、氫或上述之組合。碳源氣體可包括一氧化碳、二氧化碳、乙炔、丁烷、甲烷或上述之組合。氟源氣體可包括四氟化矽、碳氟化合物或上述之組合。

【0016】 在一或更多個實施例中，可在約400℃或更低之溫度下形成塗層材料。方法可視情況包括在形成材料時選擇性蝕刻塗層材料的一部分及腔室中之任何一者或更多者。

【0017】 在隨後的詳細描述中將闡述額外特徵及優勢，且部分特徵及優勢將自彼描述對熟習此項技術者顯而易見或藉由實踐本文所描述之實施例被識別，該等實施例包括隨後的詳細描述、申請專利範圍以及附圖。

【0018】 應理解，以上概括描述及以下詳細描述兩者僅為示例性，且意欲提供概述或框架用於理解申請專利範圍之本質及特徵。附圖被包括在內以提供進一步理解且併入本說明書並組成本說明書的一部分。該等圖式圖示一或更多個實施例，且與描述一起用來解釋各個實施例之原理與操作。

#### 【圖式簡單說明】

【0019】 第1圖係圖示利用玻氏壓頭所量測之硬度隨壓痕深度函數變化之曲線圖；

【0020】 第2圖係根據一或更多個實施例的包括基板及安置於基板上的材料層之製品之側視圖；

【0040】 第19圖係實例8之製品的透射率及反射率光譜；

【0041】 第20圖係實例9之製品的透射率及反射率光譜；

【0042】 第21圖係實例10之製品的透射率及反射率光譜；

【0043】 第22A圖至第22E圖係實例10之透射電子顯微鏡(transmission electron microscopy；TEM)影像；

【0044】 第23圖係實例10之塗層結構之整個厚度之能量散射X射線光譜測定(Energy Dispersive X-Ray Spectrometry；EDS)光譜；

【0045】 第24圖係實例10之塗層結構之第一個600 nm厚度之EDS光譜；以及

【0046】 第25圖係實例10之塗層結構之第一個400 nm厚度之EDS光譜。

#### 【實施方式】

【0047】 現將詳細參看各個實施例，該等實施例之實例被圖示於附圖中。

【0048】 本揭示內容之第一態樣係關於一種塗層材料，該塗層材料展示出由玻氏壓頭硬度測試（如本文所描述）所量測之約17 GPa或更大之硬度。在一或更多個實施例中，塗層材料展示出約3.5 eV或更大之光學帶隙。一些實施例之塗層材料可展示出光學波長區間上

【0064】 在一或更多個實施例中，塗層材料展示出高硬度。可藉由玻氏壓頭硬度測試特徵化塗層材料之硬度，該測試係用於測定塗層材料之最大硬度的奈米凹痕測試。本文所使用之「玻氏壓頭硬度測試」包括藉由用金剛石玻氏壓頭壓印材料之表面而量測材料硬度。玻氏壓頭硬度測試包括用金剛石玻氏壓頭壓印材料或塗層材料之表面以形成具有自約50 nm至材料之整個厚度範圍內之壓痕深度的凹痕，及自此壓痕沿整個壓痕深度範圍或此壓痕深度之區段（例如，自約100 nm至約600 nm範圍內）量測最大硬度。一般可使用以下文獻中所闡述之方法量測硬度：Oliver, W.C.; Pharr, G.M., 使用負載及位移感測壓痕實驗決定硬度及彈性模數之改良技術, *J. Mater. Res.*, 第7卷, 第6期, 1992, 第1564頁-第1583頁；及Oliver, W.C.; Pharr, G.M., Measurement of Hardness and Elastic Modulus by Instrument Indentation: Advances in Understanding and Refinements to Methodology, *J. Mater. Res.*, 第19卷, 第1期, 2004, 第3頁-第20頁。在一些實施例中，用於量測硬度的材料厚度可為約1000 nm或更大。自材料之表面產生及量測壓痕深度。本文所使用之硬度係指最大硬度，而非平均硬度。

【0065】 玻氏壓頭硬度測試可用於測定塗層材料層或包括塗層材料層之製品（如本文所描述的，具有或不具有其他額外層）之硬度。在此類情形中，如本文將描述的，

將壓印層表面或製品之塗覆表面（第2圖及第3A圖至第3C圖中的101）。

【0066】 在一或更多個實施例中，塗層材料展示出由玻氏壓頭硬度測試所量測之約17 GPa或更大之硬度。在一些實施例中，硬度可處於自約17 GPa至約50 GPa、自約18 GPa至約50 GPa、自約19 GPa至約50 GPa、自約20 GPa至約50 GPa、自約21 GPa至約50 GPa、自約22 GPa至約50 GPa、自約23 GPa至約50 GPa、自約24 GPa至約50 GPa、自約25 GPa至約50 GPa、自約26 GPa至約50 GPa、自約27 GPa至約50 GPa、自約28 GPa至約50 GPa、自約17 GPa至約45 GPa、自約17 GPa至約40 GPa、自約17 GPa至約35 GPa、自約17 GPa至約33 GPa、自約17 GPa至約32 GPa、自約17 GPa至約30 GPa、自約17 GPa至約25 GPa、自約18 GPa至約24 GPa範圍內，以及兩數之間的所有範圍及子範圍。在一或更多個實施例中，沿壓痕深度存在該等最大硬度值，該等壓痕深度處於自約50 nm至約300 nm、自約50 nm至約400 nm、自約50 nm至約500 nm、自約50 nm至約600 nm、自約100 nm至約300 nm、自約100 nm至約400 nm、自約100 nm至約500 nm、自約100 nm至約600 nm、自約200 nm至約300 nm、自約200 nm至約400 nm、自約200 nm至約500 nm或自約200 nm至約600 nm範圍內。在一

【0072】 一或更多個實施例之塗層材料可展示出在632 nm處自約1.6至約2.5範圍內之折射率。在一些情形中，632 nm處的折射率可處於自約1.8至約2.1範圍內。在一些實施例中，塗層材料藉由展示約0.001或更小之 $k$ 值展示出低吸收度。塗層材料在約632 nm之波長處展示出約0.002或更小（例如，約0.0019或更小、約0.0018或更小或約0.0017或更小）之吸收係數（ $\alpha = 4\pi k / \lambda$ ）。

【0073】 在一些實施例中，可在如本文將描述之各種基板上安置塗層材料，並展示出足夠黏著性以防止分層。在一些實施例中，可在具有低應力及高膜韌度的層中安置塗層材料，該膜韌度藉由引發層中斷裂所需之負載來描述。

【0074】 在一些情形中，當抵靠鋼絲絨量測時，塗層材料可展示出約0.2或更小之COF。在一些情形中，COF可為約0.15或更小、約0.1或更小、約0.09或更小、約0.08或更小、約0.07或更小、約0.06或更小或約0.05或更小，以及兩數之間的所有範圍及子範圍。

【0075】 本揭示內容之第二態樣係關於包括本文所描述之塗層材料的製品。如第2圖所示，製品100可包括基板110及安置於基板上的塗層結構115。塗層結構115形成塗覆表面101。基板110包括相對的主表面112、114及相對的次表面116、118。塗層結構115包括層120，該層在第2圖中被圖示為安置於第一相對主表面112上；然而，除安置於第一相對主表面112上外，或不安置於第

【0078】 關於通常利用比下層基板更硬的塗層材料或層之奈米壓痕量測方法（諸如藉由玻氏壓頭硬度測試）量測本文所描述之製品之最大硬度，所量測硬度可最初因淺壓痕深度處的塑性區發展而呈現增加，並隨後增加且在較深壓痕深度處達到最大值或平臺。此後，由於下層基板之影響，硬度開始在較深壓痕深度處減小。在塗層或層比下層基板更小硬度的情況中，所量測硬度可在達到最大值或平臺（與塗層之硬度相關）後增加，且此後由於下層基板之影響在較深壓痕深度處增加。

【0079】 可選擇壓痕深度範圍及某壓痕深度範圍處的硬度值以識別本文所描述之製品之特定硬度回應，而不受下層基板影響。當利用玻氏壓頭量測製品之硬度時，塗層材料之永久變形區域（塑性區）與塗層材料之硬度關聯。在壓痕期間，彈性應力場遠遠延伸超過此永久變形區域。隨著壓痕深度增加，表觀硬度及模數受到應力場與下層基板相互作用的影響。在較深壓痕深度處（亦即，通常在層厚度的大於約10%之深度處）發生基板對硬度的影響。此外，另一複雜因素在於硬度回應需要某一最小負載來在壓印過程期間發展完全可塑性。在彼某個最小負載之前，硬度展示出大體增加的趨勢。

【0080】 在製品之小壓痕深度（亦可經特徵化為小負載）（例如，至多約100 nm或小於約70 nm）處，塗層材料之表觀硬度呈現出對比壓痕深度的急劇增加。此小壓痕深度區間並不表示硬度之真實量度，而是反映前述塑性



或更小)或厚度之約0.1倍或更小(例如,100 nm或更小)之壓痕深度的最大硬度。在一些實施例中,塗層材料展示出在大於約100 nm之壓痕深度處的最大硬度。在一或更多個特定實施例中,可存在大於約100 nm之壓痕深度處的最大硬度,其中塗層材料具有大於約1000 nm之厚度或包含具有大於1000 nm之厚度的塗層結構(具有複數個層)中的層。可取決於塗層材料之厚度或塗層材料層及額外層(如本文所描述)之厚度指定沿界定壓痕深度或深度範圍的最大硬度。在一些實施例中,塗層材料可在足以向諸如微延性刮痕(通常具有約200 nm至約400 nm之深度)之特定刮痕提供阻力的深度處展示出最大硬度。本文所使用之用語「微延性刮痕」包括材料中具有無限長度的單個凹槽。

【0083】 在一或更多個實施例中,製品100展示出由玻氏壓頭硬度測試沿壓痕深度範圍於塗覆表面101上所量測之約17 GPa或更大之最大硬度。在一些實施例中,製品100之最大硬度可處於自約17 GPa至約50 GPa、自約18 GPa至約50 GPa、自約19 GPa至約50 GPa、自約20 GPa至約50 GPa、自約21 GPa至約50 GPa、自約22 GPa至約50 GPa、自約23 GPa至約50 GPa、自約24 GPa至約50 GPa、自約25 GPa至約50 GPa、自約26 GPa至約50 GPa、自約27 GPa至約50 GPa、自約28 GPa至約50 GPa、自約17 GPa至約45 GPa、自約17 GPa至約40 GPa、自約17 GPa至約35 GPa、自

約 17 GPa 至約 30 GPa、自約 17 GPa 至約 25 GPa、自約 18 GPa 至約 24 GPa 範圍內，以及兩數之間的所有範圍及子範圍。在一或更多個實施例中，沿壓痕深度展示出該等最大硬度值，該等壓痕深度處於自約 50 nm 至約 300 nm、自約 50 nm 至約 400 nm、自約 50 nm 至約 500 nm、自約 50 nm 至約 600 nm、自約 100 nm 至約 300 nm、自約 100 nm 至約 400 nm、自約 100 nm 至約 500 nm、自約 100 nm 至約 600 nm、自約 200 nm 至約 300 nm、自約 200 nm 至約 400 nm、自約 200 nm 至約 500 nm 或自約 200 nm 至約 600 nm 範圍內。在塗層結構 115（單獨包括層 120 或與額外層 140 組合）具有大於約 1000 nm 之厚度的情況中，可使用此等壓痕深度。在一或更多個實施例中，沿塗層材料（或包括塗層材料層之塗層結構）之厚度的約 0.3 倍或約 0.1 倍或更小之壓痕深度存在該等硬度值。在此類實施例中，塗層結構 115（單獨包括層 120 或與額外層 140 組合）具有約 1000 nm 或更小之厚度。

【0084】 在一或更多個實施例中，塗層結構 115 及/或製品 100 展示出抗刮性，該抗刮性藉由刮痕深度的減小得以特徵化。特定而言，當與無塗層結構 115 情況下基板 110 中的刮痕深度相比時，製品之一或更多個實施例可展示出刮痕深度的減小。當使用玻氏壓頭用 160 mN 之負載以 10  $\mu\text{m}$ /秒之速度沿塗覆表面 101 刮擦製品 100 至少 100  $\mu\text{m}$  之長度時，所得刮痕具有一深度，該深度比基板 110 上（無塗層結構安置於該基板上）以相同方式（亦即，

使用相同的壓頭、負載、速度及長度)形成之刮痕深度小至少約30%、至少約31%、至少約32%、至少約33%、至少約34%、至少約35%、至少約36%、至少約37%、至少約38%、至少約39%、至少約40%、至少約41%、至少約42%、至少約43%、至少約44%、至少約45%、至少約46%、至少約47%、至少約48%、至少約49%、至少約50%、至少約51%、至少約52%、至少約53%、至少約54%、至少約55%、至少約56%、至少約57%、至少約58%、至少約59%、至少約60%(以及兩數之間的所有範圍及子範圍)。在製品使用非晶基板(例如,強化玻璃基板及/或非強化玻璃基板)、晶體基板(例如,強化玻璃陶瓷基板、非強化玻璃陶瓷玻璃基板及單晶體基板(諸如藍寶石))或上述之組合的情況中,可存在塗層結構115及/或製品100之此抗刮特性。在一些實施例中,在基板為聚合物的情況中,可存在抗刮性。另外,當使用玻氏壓頭以10  $\mu\text{m}$ /秒之速度刮擦製品之塗覆表面101至少1 mm、至少2 mm、至少3 mm、至少4 mm或至少5 mm之長度時,可存在塗層結構115及/或製品100之此抗刮特性。可在相同製品上執行製品100與裸基板之間的比較,其中測試塗覆表面101以評估製品之刮痕深度,且測試基板之相對表面(例如,第1圖中的114)以評估裸基板之刮痕深度;可比較所得刮痕深度以決定塗覆表面101相對於裸基板的刮痕深度減小。在一或更多個實施例中,製品100展示出與具有由玻氏壓頭硬度測試所量

測之自約7 GPa至約8 GPa範圍內之硬度的裸基板相比刮痕深度的進一步減小。

【0085】 在一或更多個實施例中，當藉由玻氏壓頭使用160 mN之負載以10  $\mu\text{m}$ /秒之速度沿塗覆表面101刮擦製品100至少100  $\mu\text{m}$ 之長度時，所得刮痕具有小於250 nm、小於240 nm、小於230 nm、小於220 nm或小於約200 nm之刮痕深度。本文所描述之刮痕深度可自塗覆表面之原始及未擾動表面量測。換言之，刮痕深度並未包括任何量之塗層結構115，該塗層結構可因由玻氏壓頭穿透至塗層結構中所引起之塗層結構材料位移而圍繞刮痕之邊緣建立。

【0086】 在一或更多個實施例中，塗層結構115及/或製品100展示出抗刮性，該抗刮性藉由刮痕寬度的減小得以特徵化。特定而言，當與無塗層結構115情況下基板110中的刮痕寬度相比時，製品100之一或更多個實施例可展示出刮痕寬度的減小。當使用玻氏壓頭用160 mN之負載以10  $\mu\text{m}$ /秒之速度沿塗覆表面101刮擦製品100至少100  $\mu\text{m}$ 之長度時，所得刮痕具有一寬度，該寬度比基板110上（無塗層結構115安置於該基板上）以同樣方式（亦即，使用相同的壓頭、負載、速度及長度）形成之刮痕寬度小至少約30%、至少約31%、至少約32%、至少約33%、至少約34%、至少約35%、至少約36%、至少約37%、至少約38%、至少約39%、至少約40%、至少約41%、至少約42%、至少約43%、至少約44%、至少

約45%（以及兩數之間的所有範圍及子範圍）。在製品使用非晶基板（例如，強化玻璃基板及/或非強化玻璃基板）、晶體基板（例如，強化玻璃陶瓷基板、非強化玻璃陶瓷玻璃基板及單晶體基板（諸如藍寶石））或上述之組合的情況中，可存在塗層結構115及/或製品100之此抗刮特性。在一或更多個替代實施例中，在基板為聚合物的情況中，可存在此抗刮性。另外，當使用玻氏壓頭以10  $\mu\text{m}$ /秒之速度刮擦製品之塗覆表面101至少1 mm、至少2 mm、至少3 mm、至少4 mm或至少5 mm之長度時，可存在此抗刮性。可在相同製品上執行製品100與裸基板110之間的比較，其中測試塗覆表面101以評估製品之刮痕寬度及測試基板（例如，第2圖中的114）之相對表面以評估裸基板之刮痕深度；可比較所得刮痕寬度以決定塗覆表面101相對於裸基板的刮痕寬度減小。在一或更多個實施例中，製品100展示出與具有由玻氏壓頭硬度測試所量測之自約7 GPa至約8 GPa範圍內之硬度的裸基板相比刮痕寬度的進一步減小。

【0087】在一或更多個實施例中，當藉由玻氏壓頭使用160 mN之負載以10  $\mu\text{m}$ /秒之速度沿塗覆表面101刮擦製品至少100  $\mu\text{m}$ 之長度時，所得刮痕具有小於約10  $\mu\text{m}$ 之刮痕寬度。在一些實施例中，所得刮痕具有一刮痕寬度，該刮痕寬度處於自約1  $\mu\text{m}$ 至約10  $\mu\text{m}$ 、自約2  $\mu\text{m}$ 至約10  $\mu\text{m}$ 、自約3  $\mu\text{m}$ 至約10  $\mu\text{m}$ 、自約4  $\mu\text{m}$ 至約10  $\mu\text{m}$ 、自約5  $\mu\text{m}$ 至約10  $\mu\text{m}$ 、自約1  $\mu\text{m}$ 至約9  $\mu\text{m}$ 、自

約  $1\ \mu\text{m}$  至約  $8\ \mu\text{m}$ 、自約  $1\ \mu\text{m}$  至約  $7\ \mu\text{m}$ 、自約  $1\ \mu\text{m}$  至約  $6\ \mu\text{m}$ 、自約  $2\ \mu\text{m}$  至約  $8\ \mu\text{m}$ 、自約  $2\ \mu\text{m}$  至約  $6\ \mu\text{m}$ 、自約  $2\ \mu\text{m}$  至約  $5\ \mu\text{m}$  或自約  $2\ \mu\text{m}$  至約  $4\ \mu\text{m}$  範圍內，以及兩數之間的所有範圍及子範圍。可自原始及未擾動塗覆表面 101 量測本文所描述之刮痕寬度。換言之，刮痕寬度並未包括任何量之塗層結構 115，該塗層結構可因由玻氏壓頭穿透所引起之塗層結構位移而圍繞刮痕之邊緣建立。

【0088】一或更多個實施例之製品 100 展示出約 1000 公克或更大或約 2000 公克或更大之維氏壓痕斷裂閾值。

【0089】在一或更多個實施例中，製品 100 在光學波長區間上展示出約 85% 或更大（例如，約 86% 或更大、約 88% 或更大、約 90% 或更大、約 92% 或更大或甚至約 94% 或更大）之平均透射率，其自塗覆表面 101 所量測。在光學波長區間上於塗覆表面 101 處所量測之製品 100 之總反射率可為約 15% 或更小。在一些實施例中，製品 100 展示出在光學波長區間上於塗覆表面 101 處所量測之約 1% 或更小或約 0.5% 或更小之總反射率。本文所使用之術語「透射率」被定義為在給定波長範圍內穿過材料（例如，塗層材料、此塗層材料的層及 / 或製品 100）透射之入射光學功率之百分比。類似地，術語「反射率」被定義為在給定波長範圍內自材料（例如，塗層材料、此塗層材料的

晶基底（例如，玻璃）及晶體包層（例如，藍寶石層、多晶氧化鋁層及/或尖晶石( $MgAl_2O_4$ )層）。

【0115】 儘管其他實施例可使用彎曲或以其他方式成形或雕刻之基板，但基板110可為實質平面或類片材。基板110可為實質上透光、透明且無光散射。在此類實施例中，基板在光學波長區間上可展示出約85%或更大、約86%或更大、約87%或更大、約88%或更大、約89%或更大、約90%或更大、約91%或更大或約92%或更大之平均透射率。在一或更多個替代實施例中，基板110可為不透明或在光學波長區間上展示出小於約10%、小於約9%、小於約8%、小於約7%、小於約6%、小於約5%、小於約4%、小於約3%、小於約2%、小於約1%或小於約0%之平均透射率。基板110可視情況展示出色彩，諸如白色、黑色、紅色、藍色、綠色、黃色、橙色等。

【0116】 另外或替代地，基板110之實體厚度可出於美學及/或功能原因沿維度之一或更多者而變化。舉例而言，基板110之邊緣與基板110之較中央區域相比可更厚。基板110之長度、寬度及實體厚度尺寸亦可根據製品100之應用或使用而變化。

【0117】 可使用各種不同製程提供基板110。舉例而言，在基板110包括諸如玻璃之非晶基板的情況中，各種成形方法可包括浮法玻璃製程及向下拉製製程，諸如熔合拉製及狹縫拉製。

中，該方法可包括在形成塗層材料之前將基板引入到腔室中。該方法可包括在塗層材料與基板之間或在塗層材料頂部上形成一或更多個額外層。視情況，該方法可包括在形成塗層材料及/或額外層中的任何一者或更多者之前的一或更多個清洗步驟。

### 實例

【0134】 將藉由以下實例進一步闡明各個實施例。

【0135】 在以下實例中，根據本文所描述之實施例的塗層材料及已知材料之層係形成於可購自 Corning Incorporated 之商標為 Eagle XG<sup>TM</sup> 的基板上。使用包括附加軟體的單個 F-K 振盪器模型之 n&k 分析器 (n&k Technology, Inc., 美國加州聖荷西) 量測層之厚度、折射率及光學帶隙。根據玻氏壓頭硬度測試量測硬度及使用玻氏壓頭並使用此項技術中已知的方法量測楊氏模數。

【0136】 藉由使用 6.38 MeV 下 <sup>15</sup>N 射束中的 2 μC 電荷執行核反應分析 (nuclear reaction analysis; NRA) 來量測層之氫含量。藉由使用 PHI-Quantum 2000 XPS 儀器執行 X 射線光電子光譜法 (x-ray photoelectron spectroscopy; XPS) 來決定除了氫之外組分的層成分。使用由 XPS 單元供應商所提供的軟體包分析資料。對於成分量測，自層之表面選擇量測 2 mm × 2 mm 的區域；在 2 mm × 2 mm 區域之中心處選擇量測直徑為 0.2 mm 的點且量測 0.2 mm 直徑點處的層成



實例	時間	P	SiH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	SiF <sub>4</sub>	功率	偏壓	塗層材料成分
1E-1	240	12.5	22.6	17.4	0	0	0	0	3	0	1500	0	SiC <sub>x</sub> O <sub>y</sub> N <sub>z</sub>
1E-2	240	12.5	22.6	17.4	0	0	0	0	10	0	1500	0	SiC <sub>x</sub> O <sub>y</sub> N <sub>z</sub>

實例	時間	P	SiH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	SiF <sub>4</sub>	功率	偏壓	塗層材料成分
1F-1	300	5	15	0	0	0	0	20	10	0	600	30	SiO <sub>x</sub> C <sub>y</sub>
1F-2	300	5	15	0	0	0	0	15	15	0	600	30	SiO <sub>x</sub> C <sub>y</sub>
1F-3	300	5	15	0	0	10	0	20	0	0	600	30	SiO <sub>x</sub> C <sub>y</sub>
1F-4	300	5	15	0	0	15	0	15	0	0	600	30	SiO <sub>x</sub> C <sub>y</sub>

【0139】 在基板上形成層之後，使用NRA及XPS量測每一層中的成分範圍。隨後使用玻氏壓頭硬度測試量測每一層之硬度。在第4圖中隨氮（原子%）比矽（原子%）之組成比率函數變化繪製層之量測硬度。如第4圖所示，展示出約0.8或更大（或約0.85或更大）之氮（單位：原子%）比矽（單位：原子%）之組成比率的層亦展示出約15 GPa或更大或約17 GPa或更大之硬度。該等值可與具有類似厚度但由濺射或PVD製程形成的SiN<sub>x</sub>層形成比較。當氮（原子%）比矽（原子%）之組成比率為約0.75時，PVD形成的SiN<sub>x</sub>層展示出最大硬度。

【0140】 第5圖圖示隨氮量（單位：原子%）函數變化繪製之實例1A至實例1F的層之量測硬度。如第5圖所示，具有大於約30原子%或大於約35原子%（但小於約40-41原子%）之氮含量的層展示出約17 GPa或更大之硬度。

2A-1	1100	12.5	28	20	0	SiN <sub>x</sub>
2A-2	1100	12.5	27.5	20.5	0	SiN <sub>x</sub>
2A-3	1100	12.5	27	21	0	SiN <sub>x</sub>
2A-4	1100	12.5	26.5	21.5	0	SiN <sub>x</sub>
2A-5	1100	12.5	26	22	0	SiN <sub>x</sub>
2A-6	1100	12.5	30	18	0	SiN <sub>x</sub>
2A-7	1100	12.5	32	16	0	SiN <sub>x</sub>
2A-8	1100	12.5	24	24	0	SiN <sub>x</sub>
2A-9	1100	12.5	22	26	0	SiN <sub>x</sub>

實例	時間	壓力	SiH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	SiF <sub>4</sub>	塗層材料成分
2B-1	1080.7	12.5	27	21	0	SiN <sub>x</sub>
2B-2	945.6	12.5	24	21	3	SiN <sub>x</sub> F <sub>y</sub>
2B-3	634.7	12.5	18	21	9	SiN <sub>x</sub> F <sub>y</sub>
2B-4	529.1	12.5	13.5	21	13.5	SiN <sub>x</sub> F <sub>y</sub>

實例	時間	壓力	SiH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	塗層材料成分
2C-1	1071.2	12.5	27	21	0	SiN <sub>x</sub>
2C-2	1059.1	12.5	25.9	20.1	2	SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>
2C-3	1032.4	12.5	24.8	19.3	4	SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>
2C-4	1063.5	12.5	23.6	18.4	6	SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>

實例	時間	壓力	SiH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	塗層材料成分
2D-1	1071.2	12.5	27	21	0	SiN <sub>x</sub>
2D-2	1105	12.5	25.9	20.1	2	SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub>
2D-3	1115.7	12.5	24.8	19.3	4	SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub>
2D-4	1105	12.5	21.4	16.6	10	SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub>

【0147】在基板上形成實例2A至實例2D的層之後，使用NRA及XPS量測每一層的成分。隨後使用玻氏壓頭硬度測試量測每一層之硬度。第12圖係繪製實例2A至實例2D之量測硬度值對比氮（原子%）比矽（原子%）之組成比率之曲線圖。如第12圖所示，包括約0.8或更大（或約0.85或更大）之N:Si（單位：原子%）組成比率

隙、約 632 nm 之波長處的折射率 n 及 k 值、楊氏模數 (E) 及硬度 (H) 值。在高基板溫度 ( 實例 4 A 至實例 4 H ) 下使用平行板 PECVD 形成之層展示出與在較低基板溫度 ( 150 °C , 實例 2 A - 1 至實例 2 A - 9 ) 下使用 ICP CVD 形成之層類似的硬度 / 模數及折射率範圍；然而，實例 4 A 至實例 4 H 的層展示出比實例 2 A - 1 至實例 2 A - 9 的層略大的帶隙。

【 0 1 5 7 】 表 6：實例 4 A 至實例 4 H 及實例 2 A - 1 至實例 2 A - 9 之量測特性。

實例	應力 (MPa)	厚度 (Å)	光學 帶隙 (eV)	n632	k632	E (GPa)	H (GPa)	E/H	H/E
4A	16.18	24045	5.346	1.895	0	172	17.3	9.94	0.10
4B	425.4	21504	5.349	1.852	0	195	19	10.26	0.10
4C	-643.6	25370	5.138	1.794	0	182	18.5	9.84	0.10
4D	-915.5	18031	5.255	1.859	0	211	21.2	9.95	0.10
4E	-636.4	19175	5.361	1.857	0	160	15.9	10.06	0.10
4F	-1171	14277	5.276	1.892	0	174	18.4	9.46	0.11
4G	-1577	12202	4.915	2.011	0	210	20	10.5	0.10
4H	-564.7	19631	5.423	1.83	0	156	15.8	9.87	0.10
實例	應力 (MPa)	厚度 (Å)	光學 帶隙 (eV)	n632	k632	E (GPa)	H (GPa)	E/H	H/E
2A-1	-886.5	20756	3.859	1.9859	0	175	17.2	10.17	0.10
2A-2	-668.6	21370	4.5979	1.9661	0	179	18.5	9.68	0.10
2A-3	-272.1	21922	5.0534	1.9386	0	175	17.6	9.94	0.10
2A-4	-46.85	23376	5.2124	1.9029	0	188	17.9	10.50	0.10
2A-5	-122.4	22762	2.2687	1.8827	0	172	15.9	10.82	0.09
2A-6	-524.4	21560	2.8816	2.17	0	128	13.3	9.62	0.10
2A-7	-377	23194	2.603	2.3548	0	108	10.9	9.91	0.10
2A-8	-79.2	22709	5.2847	1.8057	0	140	11.4	12.28	0.08
2A-9	-74.8	21096	5.3957	1.7814	0	134	10.8	12.41	0.08

【 0 1 5 8 】 實例 4 E 具有約 22.6 原子 % 之氫含量。藉由玻氏壓頭測試量測安置於基板上的實例 4 E 的層

【0161】 如第15圖及第16圖所示，比較實例4I展示出壓痕角處的裂紋；而實例4E相對不含此類裂紋，指示實例4E展示出在負載下比比較實例4I更大的斷裂阻力。另外，比較實例4I在比實例4E更低的負載下展示出此類裂紋。

#### 實例5

【0162】 模型實例5包括具有 $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 成分的層，該層展示出由玻氏壓頭測試所量測之約19 GPa或更大之最大硬度、大於約4.5 eV之光學帶隙、約400 nm之波長處的小於約 $3^{-4}$ 之吸收度(k)。層包括大於約30原子%之氮含量、大於約40原子%之矽與鋁之組合量、自約1原子%至約25原子%範圍內之氫含量、自約0原子%至約7.5原子%範圍內之氧含量及自約0原子%至約10原子%範圍內之碳含量。模型實例5的層可視情況包括氟及/或硼。

#### 實例6

【0163】 在實例6A至實例6F中，在約400℃之基板溫度下使用由應用材料公司供應之P5000平行板CVD在獨立基板上各自形成具有自約20,000埃(2000 nm)至約30,000埃(3000 nm)範圍內之厚度及 $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 成分的單層。表8展示所用沉積製程條件。如表8所示，使用沉積氣體矽烷及氮，其中展示矽烷之流動速率(單位：sccm)。氮之流動速率保持在2000 sccm不變。壓力恆定處於4.5托且RF功率亦保持在約625瓦特不變。表8中

e V ) 。不受限於理論，咸信隨著較高硬度最大化 Si - N 鍵結，在最大透明度處發生最高硬度。

實例 7

【 0 1 6 6 】 實例 7 包括一製品，該製品包含具有主表面的基板及安置於該主表面上的塗層結構。實例 7 中所使用之基板包括玻璃基板，該玻璃基板具有 5 8 莫耳 % 之 Si O <sub>2</sub> 、 1 6 . 5 莫耳 % 之 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、 1 6 . 7 莫耳 % 之 Na <sub>2</sub> O 、 3 莫耳 % 之 Mg O 、 6 . 5 莫耳 % 之 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 及 0 . 0 5 莫耳 % 之 Sn O <sub>2</sub> 之標稱成分。基板具有 1 m m 之厚度且包括具有表 9 所示塗層結構的塗覆基板。

【 0 1 6 7 】 表 9 ： 實例 7 之塗層結構。

材料	實體厚度(nm)
玻璃	
SiN <sub>x</sub>	7.7
SiO <sub>2</sub>	44.1
SiN <sub>x</sub>	22.8
SiO <sub>2</sub>	26.4
SiN <sub>x</sub>	38.4
SiO <sub>2</sub>	8.5
SiN <sub>x</sub>	2000
SiO <sub>2</sub>	19.2

【 0 1 6 8 】 使用玻氏壓頭硬度測試評估實例 7 之製品之硬度及模數。製品展示出 1 9 . 2 G P a 之硬度及 1 9 6 G P a 之模數。亦量測製品之塗覆表面之粗糙度，且展示出 3 . 0 9 n m 之 R q 及 2 . 4 7 n m 之 R a 。如第 1 8 圖所示，量測

裸玻璃基板及塗覆製品之光學特性。如第18圖所示，製品之透射率及反射率分別接近裸玻璃基板之透射率及反射率；然而，製品展示出高硬度。表10展示使用D65照明體在塗覆表面處的各個視角處量測之製品之單表面反射色彩值。

【0169】 表10：實例7之反射色彩值。

參考/入射照射角	6度	20度	40度	60度
	s + p pol avg	s + p pol avg	s + p pol avg	s + p pol avg
x	0.3155	0.3156	0.3147	0.3139
y	0.3326	0.3327	0.3318	0.3310
L*	36.72	36.83	38.21	45.58
a*	0.04	0.04	0.03	0.03
b*	0.44	0.46	0.22	0.01

實例 8

【0170】 實例8包括一製品，該製品包含與實例7相同且具有主表面的基板及安置於主表面上的塗層結構。基板包括具有表11中所示塗層結構的塗覆基板。

【0171】 表11：實例8之塗層結構。

材料	實體厚度(nm)
玻璃	
SiN <sub>x</sub>	16.3
SiO <sub>2</sub>	40.1
SiN <sub>x</sub>	116.2
SiO <sub>2</sub>	25.6
SiN <sub>x</sub>	20.6

SiO <sub>2</sub>	73.1
SiN <sub>x</sub>	24.9
SiO <sub>2</sub>	25.2
SiN <sub>x</sub>	82.8
SiO <sub>2</sub>	83.1

【0172】 使用玻氏壓頭硬度測試評估實例8之製品之硬度及模數。製品展示出11.4 GPa之硬度及99 GPa之模數。量測製品之塗覆表面之粗糙度，且展示出1.65 nm之Rq及1.31 nm之Ra。如第19圖所示，量測裸玻璃基板及塗覆製品之光學特性。如第19圖所示，製品之透射率及反射率分別較裸玻璃基板之透射率及反射率甚至得以改良。表12展示使用D65照明體在塗覆表面處的各個視角處量測之製品之單表面反射色彩值。

【0173】 表12：實例8之反射色彩值。

參考/入射照射角	6度	20度	40度	60度
	s + p pol avg	s + p pol avg	s + p pol avg	s + p pol avg
x	0.3175	0.3178	0.3098	0.3067
y	0.2674	0.2808	0.3598	0.3513
L*	9.41	9.81	12.5	25.99
a*	8.53	6.76	-3.88	-4.91
b*	-5.73	-4.46	2.48	2.32

實例9

【0174】 實例9包括一製品，該製品包含與實例7相同且具有主表面的基板及安置於主表面上的塗層結構。基板包括具有表13中所示塗層結構的塗覆基板。

【 0 1 7 5 】 表 1 3 ： 實 例 9 之 塗 層 結 構 。

材料	實體厚度(nm)
玻璃	
SiN <sub>x</sub>	7.7
SiO <sub>2</sub>	44.1
SiN <sub>x</sub>	22.8
SiO <sub>2</sub>	26.4
SiN <sub>x</sub>	38.4
SiO <sub>2</sub>	8.5
SiN <sub>x</sub>	2000
SiO <sub>2</sub>	17.2
SiN <sub>x</sub>	52.7
SiO <sub>2</sub>	22.1
SiN <sub>x</sub>	154.8
SiO <sub>2</sub>	83.2

【 0 1 7 6 】 使用玻氏壓頭硬度測試評估實例9之製品之硬度及模數。製品展示出15.8 GPa之硬度及140 GPa之模數。亦量測製品之塗覆表面之粗糙度，且展示出3.31 nm之Rq及2.66 nm之Ra。如第20圖所示，量測裸玻璃基板及塗覆製品之光學特性。如第20圖所示，製品之透射率及反射率分別較裸玻璃基板之透射率及反射率甚至得以改良。表14展示使用D65照明體在塗覆表面處的各個視角處量測之製品之單表面反射色彩值。

【 0 1 7 7 】 表 1 4 ： 實 例 9 之 反 射 色 彩 值 。

參考/入射照射角	6度	20度	40度	60度



SiO <sub>2</sub>	80.44
------------------	-------

【0180】 使用玻氏壓頭硬度測試評估實例10之製品之硬度及模數。製品展示出16.6 GPa之硬度及151 GPa之模數。量測製品之塗覆表面之粗糙度，且展示出3.65 nm之Rq及2.91 nm之Ra。如第21圖所示，量測裸玻璃基板及塗覆製品之光學特性。如第21圖所示，製品之透射率及反射率分別較裸玻璃基板之透射率及反射率為類似或甚至得以改良。表16展示使用D65照明體在塗覆表面處的各個視角處量測之製品之單表面反射色彩值。

【0181】 表16：實例10之反射色彩值。

參考/入射照射角	6度	20度	40度	60度
	s + p pol avg	s + p pol avg	s + p pol avg	s + p pol avg
x	0.3299	0.3272	0.3178	0.3141
y	0.3451	0.3414	0.3367	0.3359
L*	18.57	18.96	21.77	34.06
a*	0.41	0.54	-0.24	-0.98
b*	2.54	1.98	0.96	0.85

【0182】 使用TEM評估實例10之塗層結構之微結構。如第22A圖至第22E圖所示，該等層並未完全緻密且可見一些孔隙。

【0183】 如第23圖至第25圖所示，使用EDS評估隨厚度函數變化之塗層結構之成分。第23圖圖示塗層結構之整個厚度，第24圖圖示塗層結構（距玻璃）之第一個600

## 【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種塗層材料，包含：

矽、鋁或上述之一組合；

氫；以及

氧、氮、碳、硼及氟中的任何一者或更多者，

其中該塗層材料展示出約 17 GPa 或更大之一最大硬度，該最大硬度是藉由一玻氏（Berkovich）壓頭測試而沿約 50 nm 或更大之一壓痕深度所量測，且

其中該塗層材料展示出約 3.5 eV 或更大之一光學帶隙。

【第2項】 如請求項 1 所述之塗層材料，其中：

該矽、鋁或上述之一組合以約 35 原子%或更大之一量存在；以及

該氫以自約 1 原子%至約 30 原子%範圍內之一量存在。

【第3項】 如請求項 1 所述之塗層材料，進一步包含約

30 原子%或更大之一量的氮及自約 15 原子%至約 28 原子%範圍內之氫。

【第4項】 如請求項 1 至 3 中任一項所述之塗層材料，

進一步在約 632 nm 之一波長處，展示出自約 1.8 至約 2.1 範圍內之一折射率。

【第5項】 如請求項 1 至 3 中任一項所述之塗層材料，

進一步包含以下之任一者：

約 0.8 或更大之該氮量（單位：原子%）比該矽量（單位：原子%）之一組成比率，以及

小於約 0.2 之碳（單位：原子%）、氧（單位：原子%）及氟（單位：原子%）之該組合量比陰離子量之一組成比率。

【第6項】 如請求項 1 至 3 中任一項所述之塗層材料，進一步包含以下之任何一者或更多者：

至多約 7.5 原子%之一非零量的氧，

至多約 10 原子%之一非零量的碳，以及

至多約 5 原子%之一非零量的氟。

【第7項】 如請求項 1 至 3 中任一項所述之塗層材料，進一步在約 632 nm 之一波長處展示出約 0.2 或更小之一吸收係數。

【第8項】 一種抗刮製品，包含：

一基板，具有一主表面；以及

如請求項 1 至 3 中任一項所述之塗層，

其中該製品或該塗層結構展示出約 3.5 eV 或更大之一光學帶隙，以及

其中該製品展示出約 17 GPa 或更大之一最大硬度，該最大硬度是於該塗覆表面上藉由一玻氏壓頭測試而沿約 50 nm 或更大之一壓痕深度所量測，且

其中該製品在自約 400 nm 至約 800 nm 範圍內之一光學波長區間上展示出約 85% 或更大之一平均透射率。

【第9項】 如請求項 8 所述之製品，其中該製品展示出以下之一或更多者：

在一國際照明委員會的照明體下之正入射處的 (L\*, a\*, b\*) 色度系統中之製品透射色彩坐標，該製品透射色彩坐標展示出在該塗覆表面處所量測之偏離一參考點之一參考點色移，該參考點色移小於約 2，及

在一國際照明委員會的照明體下之正入射處的該 (L\*, a\*, b\*) 色度系統中之製品反射色彩坐標，該製品反射色彩坐標展示出在該表面處所量測之偏離一參考點之一參考點色移，該參考點色移小於約 5，

其中該參考點包含色彩坐標 (a\* = 0, b\* = 0)、色彩坐標 (a\* = -2, b\* = -2) 及該基板之反射色彩坐標中的至少一者，

其中：當該參考點為色彩坐標 (a\* = 0, b\* = 0) 時，該參考點色移由  $\sqrt{((a^*_{\text{製品}})^2 + (b^*_{\text{製品}})^2)}$  界定，

其中：當該參考點為色彩坐標 (a\* = -2, b\* = -2) 時，該參考點色移由  $\sqrt{((a^*_{\text{製品}} + 2)^2 + (b^*_{\text{製品}} + 2)^2)}$  界定，且

其中：當該參考點為該基板之色彩坐標時，該參考點色移由 $\sqrt{((a^*_{\text{製品}} - a^*_{\text{基板}})^2 + (b^*_{\text{製品}} - b^*_{\text{基板}})^2)}$ 界定。

【第10項】 如請求項8所述之製品，其中該製品展示出：在一國際照明委員會的照明體下，相對於一參考入射照射角為20度或更大之一入射照射角處的一角度色移，該角度色移是約5或更小，該國際照明委員會照明體選自由A系列照明體、B系列照明體、C系列照明體、D系列照明體及F系列照明體組成的群組，其中使用方程式 $\sqrt{((a^*_2 - a^*_1)^2 + (b^*_2 - b^*_1)^2)}$ 計算角度色移，其中 $a^*_1$ 及 $b^*_1$ 表示在該參考入射照射角處檢視時的該製品之坐標，且 $a^*_2$ 及 $b^*_2$ 表示在該入射照射角處檢視時的該製品之坐標，且其中該參考入射照射角為約6度。