



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106795628 A

(43)申请公布日 2017. 05. 31

(21)申请号 201580053885.4

C·A·保尔森 J·J·普莱斯

(22)申请日 2015.07.31

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
31100

(30)优先权数据

代理人 徐鑫 郭辉

62/032,073 2014.08.01 US

62/068,853 2014.10.27 US

62/120,466 2015.02.25 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.04.01

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/043161 2015.07.31

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/019269 EN 2016.02.04

(71)申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72)发明人 K·阿迪比 R·A·贝尔曼

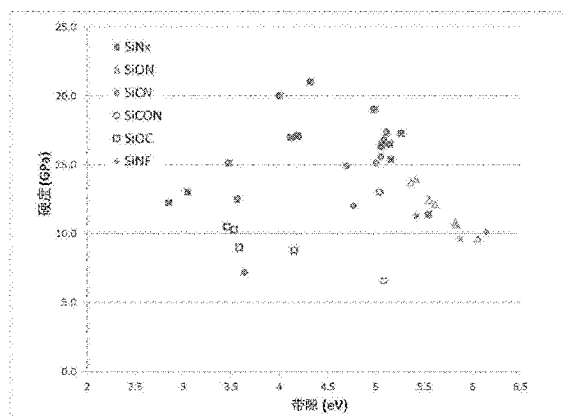
权利要求书3页 说明书34页 附图26页

(54)发明名称

耐划痕材料以及包含其的制品

(57)摘要

本文的实施方式属于涂层材料,其包含硅和/或铝,氢,以及氧、氮、碳和氟中的任意两种或更多种。涂层材料展现出大于或等于约17GPa的硬度以及大于或等于约3.5eV的光学带隙。在一些实施方式中,以原子%计,涂层材料可包括:大于或等于约40的硅和/或铝量,约为1-25的氢量,大于或等于约30的氮量,约为0-7.5的氧量,以及约为0-10的碳量。涂层材料可任选地包含氟和/或硼。还描述了包括涂层材料的制品,其在约为380-720nm的光学波长区域上展现出大于或等于约85%的平均透射率,并且是无色的。



1. 一种涂层材料,其包含:
硅、铝,或其组合;
氢;以及
氧、氮、碳、硼和氟中的任意一种或多种,
其中,通过布氏压痕计测试测量,所述涂层材料沿着大于或等于约50nm的压痕深度展现出大于或等于约17GPa的最大硬度,以及
其中,所述涂层材料展现出大于或等于约3.5eV的光学带隙。
2. 如权利要求1所述的涂层材料,其特征在于,
硅、铝或其组合存在的量大于或等于约35原子%;以及
氢存在的量约为1-30原子%。
3. 如权利要求2所述的涂层材料,其特征在于,硅存在的量约为37-50原子%。
4. 如前述任一项权利要求所述的涂层材料,所述涂层材料还包含氮,氮的量大于或等于约30原子%。
5. 如前述任一项权利要求所述的涂层材料,所述涂层材料还包含氮,其中,氢存在的量约为15-28原子%。
6. 如前述任一项权利要求所述的涂层材料,所述涂层材料还在约为632nm波长处展现出约为1.8-2.1的折射率。
7. 如权利要求3所述的涂层材料,所述涂层材料还包括如下组成比:氮量(单位,原子%)与硅量(单位,原子%)之比大于或等于约0.8。
8. 如前述任一项权利要求所述的涂层材料,所述涂层材料还包括如下组成比:碳(单位,原子%)、氧(单位,原子%)和氟(单位,原子%)的总量与阴离子的量之比小于约0.2。
9. 如前述任一项权利要求所述的涂层材料,所述涂层材料还包含高至约7.5原子%的非零量的氧。
10. 如前述任一项权利要求所述的涂层材料,所述涂层材料还包含高至约10原子%的非零量的碳。
11. 如前述任一项权利要求所述的涂层材料,所述涂层材料还包含高至约5原子%的非零量的氟。
12. 如前述任一项权利要求所述的涂层材料,所述涂层材料还展现出大于或等于约19GPa的硬度。
13. 如前述任一项权利要求所述的涂层材料,所述涂层材料还在约为632nm波长处展现出小于或等于约0.2的吸收系数。
14. 一种涂层材料,以原子%计,所述涂层材料包含:
硅、铝或其组合,其含量大于或等于约35;
氢,其含量约为1-30;
氮,其含量大于或等于约30;
氧,其含量约为0-7.5;
碳,其含量约为0-10;以及
氟,其含量约0-5;
其中,氮(原子%)与硅(原子%)的比例大于或等于约0.8。

15. 如权利要求14所述的涂层材料,所述涂层材料还包含以下任意一种或多种:
氧,其含量约为0.1-7.5;
碳,其含量约为0.1-10;以及
氟,其含量约0.1-5。
16. 如权利要求14或15所述的涂层材料,所述涂层材料还包含硼。
17. 如权利要求14-16中任一项所述的涂层材料,其特征在于,硅、铝或其组合存在的量约为37-50原子%。
18. 如权利要求14-17中任一项所述的涂层材料,其特征在于,氢存在的量约为15-28原子%。
19. 如权利要求14-18中任一项所述的涂层材料,其特征在于,氮存在的量约为30-45原子%。
20. 如权利要求14-19中任一项所述的材料,其还包括约为3.5-5.5eV的光学带隙。
21. 如权利要求14-20中任一项所述的材料,其还包括大于或等于约150GPa的杨氏模量以及大于或等于约-400MPa的压缩应力。
22. 如权利要求14-21中任一项所述的材料,通过布氏压痕计测试,该材料沿着大于或等于约50nm的压痕深度还展现出大于或等于约17GPa的最大硬度。
23. 如权利要求14-22中任一项所述的材料,通过布氏压痕计测试,该材料沿着大于或等于约50nm的压痕深度还展现出大于或等于约19GPa的最大硬度。
24. 一种制品,所述制品包括:
具有主表面的基材;以及
布置在所述主表面上形成涂覆表面的涂层结构,所述涂层结构包含以下任意一种或多种:硅、铝、氢、氧、氮、硼、氟和碳,
其中,所述制品或涂层结构展现出大于或等于约3.5eV的光学带隙,以及
其中,通过所述涂覆表面上的布氏压痕计测试测量,所述制品沿着大于或等于约50nm的压痕深度展现出大于或等于约17GPa的最大硬度,以及
其中,所述制品在约为400-800nm范围的光波长区域上展现出大于或等于约85%的平均透射率。
25. 如权利要求24所述的制品,其特征在于,所述制品在光波长区域展现出大于或等于约92%的透射率。
26. 如权利要求24或25所述的制品,其特征在于,所述涂层结构包括大于或等于约1000nm的厚度。
27. 如权利要求26所述的制品,其特征在于,所述厚度大于或等于约2000nm。
28. 如权利要求25-27中任一项所述的制品,其特征在于,所述涂层结构包括等离子体强化化学气相沉积的涂层结构。
29. 如权利要求25-28中任一项所述的制品,其特征在于,沿着所述压痕深度,所述制品展现出约为17-35GPa的硬度。
30. 如权利要求25-29中任一项所述的制品,其特征在于,所述制品展现出以下一种或多种性质:
根据国际照明委员会,在法向入射条件下,在所述涂覆表面处测得的(L*,a*,b*)色度

体系中的制品透射色坐标展现出相对于参照点小于约2的参照点色移,以及

根据国际照明委员会,在法向入射条件下,在表面处测得的(L*,a*,b*)色度体系中的制品反射色坐标展现出相对于参照点小于约5的参照点色移,

其中,所述参照点包括如下至少一种:色坐标(a*=0,b*=0)、色坐标(a*=-2,b*=-2)以及所述基材的反射色坐标,

其中,当所述参照点是色坐标(a*=0,b*=0)时,通过 $\sqrt{(a^*_{\text{制品}})^2 + (b^*_{\text{制品}})^2}$ 定义参照点色移,

其中,当所述参照点是色坐标(a*=-2,b*=-2)时,通过 $\sqrt{(a^*_{\text{制品}}+2)^2 + (b^*_{\text{制品}}+2)^2}$ 定义参照点色移,以及

其中,当所述参照点是所述基材的色坐标时,通过 $\sqrt{(a^*_{\text{制品}}-a^*_{\text{基材}})^2 + (b^*_{\text{制品}}-b^*_{\text{基材}})^2}$ 定义参照点色移。

31.如权利要求25-30中任一项所述的制品,其特征在于,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,在相对于参照入射照射角大于或等于20度的入射照射角的情况下,所述制品展现出小于或等于约5的角度色移,其中,采用方程式 $\sqrt{(a^*_2-a^*_1)^2 + (b^*_2-b^*_1)^2}$ 计算角度色移,a*₁和b*₁表示当以参照入射照射角观察时所述制品的坐标,以及a*₂和b*₂表示当以入射照射角观察时所述制品的坐标,以及其中,所述参照入射照射角是6度。

32.一种形成材料的方法,该方法包括:

将源气体引入室内;以及

通过化学气相沉积在基材上形成所述材料,

其中,所述材料展现出大于或等于约3.5eV的光学带隙,厚度,以及大于或等于约17GPa的最大硬度,这是通过布氏压痕计测试沿着大于或等于约50nm的压痕深度测得的。

33.如权利要求32所述的方法,其特征在于,所述源气体包括以下任意一种或多种:硅源气体、铝源气体和氮源气体。

34.如权利要求33所述的方法,其特征在于,所述硅源气体包括硅烷。

35.如权利要求33所述的方法,其特征在于,所述氮源气体包括以下任意一种或多种:氮、氮氧化物和氨。

36.如权利要求32-35中任一项所述的方法,所述方法还包括将氢源气体、氧气、碳源气体、硼源气体和氟源气体中的任意一种或多种引入室内。

37.如权利要求36所述的方法,其特征在于,所述氢源气体包括硅烷和氢气。

38.如权利要求36所述的方法,其特征在于,所述碳源气体包括以下任意一种或多种:一氧化碳、二氧化碳、乙炔、丁烷和甲烷。

39.如权利要求36所述的方法,其特征在于,所述氟源气体包括以下任意一种或多种:四氟化硅和氟碳化合物。

40.如权利要求32-39中任一项所述的方法,其特征在于,在小于或等于约400℃的温度形成所述材料。

41.如权利要求32-40中任一项所述的方法,所述方法还包括:当形成所述材料时,选择性蚀刻掉涂层所述材料和所述室的任意一个或多个部分。

42.如权利要求32-41中任一项所述的方法,所述方法还包括将硼源气体引入所述室内。

耐划痕材料以及包含其的制品

[0001] 相关申请交叉参考

[0002] 本申请根据35U.S.C. §119, 要求2015年2月25日提交的美国临时申请系列第62/120,466号、2014年10月27日提交的美国临时申请系列第62/068,853号以及2014年8月1日提交的美国临时申请系列第62/032,073号的优先权, 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

[0003] 本文涉及耐用和/或耐划痕涂层材料以及包含其的制品, 更具体地, 涉及展现出高硬度和宽光学带隙的涂层材料以及包含其的制品。

[0004] 透明基材常用于消费者电子器件例如智能手机和平板中的显示器。还可以是其他应用, 例如建筑、车辆和电器等。对于此类应用, 基材应该是耐磨损的、耐划痕的, 并且应该提供可接受的透光性和色点(对于透射和/或反射而言)。此外, 当用于显示器时, 基材应该使得光吸收最小化以使得使用的能量最小化, 从而延长便携式装置的电池寿命。基材还应该展现出最小的反光, 从而显示器在明亮环境光下是可读的。除此之外, 还应该对透射率和反射率进行优化, 从而在一定范围的可视角上精确地呈现显示器中的颜色。

[0005] 尝试将硬涂层施涂到基材表面上, 以增加这些所需性质中的至少一种或多种。可以采用物理气相沉积(PVD)工艺来形成此类涂层, 并且此类涂层可以包括铝基材料, 例如氮化铝、氧氮化铝和氧氮化硅铝。此类材料展现出高硬度以及透光性和无色性; 但是, 可能存在与此类材料相关的加工限制。

[0006] 已知的喷溅或PVD形成的硅基材料包括不含氢的 SiN_x , 其可以在 $\text{N/Si} = 1.33$ 的化学计量比下展现出约为22吉帕斯卡(GPa)的硬度。已知的RF喷溅 SiN_x 膜显示出约为93%的密度和约为25GPa的硬度。应注意的是, 此类喷溅的硅基材料需要长沉积时间。除此之外, 此类材料包含小于约1原子%的氢, 并且展现出较差的光学性质。

[0007] 一种公认的替代方式是通过化学气相沉积(CVD), 其包括等离子体强化的化学气相沉积(PECVD), 形成耐用和/或耐划痕材料, 因此, 存在对于提供可通过各种方法(包括CVD和PECVD方法)形成的耐用和/或耐划痕涂层材料的需求, 其展现出高硬度、透光性和无色性。

发明内容

[0008] 本文的第一个方面属于涂层材料, 其展现出高硬度和宽的光学带隙(例如, 大于或等于约3.5eV)。涂层材料可包括以下任意一种或多种: 硅、铝、氮、氧、氢、碳、硼和氟。在一个或多个具体实施方式中, 涂层材料包括硅, 并且可表征为是硅基的。在一些实施方式中, 涂层材料展现出大于或等于约150GPa的杨氏模量。涂层材料层的压缩应力可以大于或等于约-400兆帕斯卡(MPa)。

[0009] 在一个或多个实施方式中, 涂层材料展现出大于或等于约17GPa(或者大于或等于约19GPa)的最大硬度, 这是通过布氏压痕计硬度测试沿着大于或等于约50nm的压痕深度测

得的。在一个或多个实施方式中,涂层材料展现出大于或等于约3.5eV(例如,约为3.5eV至约为5.5eV范围内的)光学带隙。涂层材料在约为632纳米(nm)波长处可展现出约为1.8-2.1的折射率。

[0010] 在一个或多个实施方式中,涂层材料包含硅、铝或其组合,含量大于或等于约35原子%或者约为37-50原子%。涂层材料还可包括氢,以及以下任意一种或多种:氧、氮、碳、硼和氟。在一些实施方式中,氢存在的量可以约为1-30原子%。氮存在的量可以大于或等于约30原子%(例如,约为30-45原子%)。当涂层材料包含氮和氢时,氢存在的量可以约为15-28原子%。涂层材料可以包含非零量的氧(小于或等于约7.5原子%)、非零量的碳(小于或等于约10原子%)、非零量的氟(小于或等于约5原子%)、非零量的硼(小于或等于约10原子%),或其组合。

[0011] 在一个或多个实施方式中,涂层材料包括如下组成比:氮量(单位,原子%)与硅量(单位,原子%)之比大于或等于约0.8。在一些实施方式中,涂层材料包括如下组成比:碳(单位,原子%)、氧(单位,原子%)和氟(单位,原子%)的总量与阴离子的量之比小于约0.2。

[0012] 本文的第二个方面属于制品,所述制品包括具有主表面的基材以及布置在主表面上形成经涂覆表面的涂层结构。涂层结构包括本文所述材料的实施方式的层。一个或多个实施方式的制品展现出大于或等于约3.5eV的光学带隙,以及大于或等于约17GPa(高至约35GPa)的硬度,这是通过布氏压痕计测试沿着大于或等于约50nm的压痕深度测得的。一些实施方式的制品在约为400-800nm范围的光波长区域上展现出大于或等于约85%(或者大于或等于约92%)的平均透射率。

[0013] 一个或多个实施方式的涂层结构可包括一层或多层额外层。涂层结构的厚度可以高至并且包括约5微米(um)(例如,约10-500nm、约500-1000nm、或者大于或等于约1000)。涂层结构和/或层可表征为化学气相沉积结构或者等离子体强化的化学气相沉积结构。

[0014] 一个或多个实施方式的制品在(L*,a*,b*)色度体系下展现出如下制品透射色坐标,其展现出:相对于参照点小于约2的参照点色移,这是在涂覆表面测得的;和/或在(L*,a*,b*)色度体系下展现出如下制品反射色坐标,其展现出:相对于参照点小于约5的参照点色移,这是在涂覆表面和参照点测得的。参照点可以包括如下至少一种:色坐标(a*=0,b*=0)、色坐标(a*=-2,b*=-2)以及基材的反射色坐标。

[0015] 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,一个或多个实施方式的制品在距离参照入射照射角大于或等于20度的入射照射角展现出小于或等于约5的角度色移,其中,采用方程式 $\sqrt{(a^*_2-a^*_1)^2+(b^*_2-b^*_1)^2}$ 计算角度色移,a*₁和b*₁表示当以参照入射照射角观察时的制品坐标,以及a*₂和b*₂表示当以入射照射角观察时的制品坐标。

[0016] 本文的第三个方面属于形成本文所述的涂层材料的方法。该方法包括:将源气体引入室内,以及通过化学气相沉积在基材上形成涂层材料,其中,涂层材料展现出大于或等于约3.5eV的光学带隙,以及大于或等于约17GPa的硬度,这是通过布氏压痕计测试沿着大于或等于约50nm的压痕深度测得的。在一个或多个实施方式中,源气体可以包括以下任意一种或多种:硅源气体、铝源气体和氮源气体。硅源气体可以包括硅烷。氮源气体可以包括氮气、氮氧化物、氨,或其组合。一个或多个实施方式的方法还可包括将氢源气体、氧气、碳

源气体、硼源气体、氟源气体或其组合引入室内。氢源气体可以包括硅烷、氢气,或其组合。碳源气体可以包括一氧化碳、二氧化碳、乙炔、丁烷、甲烷,或其组合。氟源气体可以包括四氟化硅、碳氟化合物,或其组合。

[0017] 在一个或多个实施方式中,可以在低于或等于400℃的温度下形成涂层材料。该方法可任选地包括当形成材料时,选择性蚀刻掉涂层材料和室的一个或多个部分。

[0018] 在以下的详细描述中提出了本文的其他特征和优点,其中的部分特征和优点对本领域的技术人员而言,根据所作描述就容易看出,或者通过实施包括以下详细描述、权利要求书以及附图在内的本文所述的各种实施方式而被认识。

[0019] 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

[0020] 图1显示通过布氏压痕计测得的硬度与压痕深度的关系图;

[0021] 图2是根据一个或多个实施方式,包括基材和布置在基材上的材料层的制品的侧视图;

[0022] 图3A是层上布置有额外层的图1制品的侧视图;

[0023] 图3B是层与基材之间布置有额外层的图1制品的侧视图;

[0024] 图3C是层上布置有第一额外层以及层与基材之间布置有第二额外层的图1制品的侧视图;

[0025] 图4显示实施例1A-1F的层所测得的硬度与层中的氮(原子%)和硅(原子%)之比的关系图;

[0026] 图5显示实施例1A-1F测得的硬度与层的氮含量(单位,原子%)的关系图;

[0027] 图6显示实施例1A-1F测得的硬度与层的硅含量(单位,原子%)的关系图;

[0028] 图7显示实施例1A-1F测得的硬度与层的阴离子的氧分数、碳分数和氟分数的关系图;

[0029] 图8显示实施例1A-1F测得的硬度与层的氢含量(单位,原子%)的关系图;

[0030] 图9显示实施例1A-1F测得的硬度与层测得的光学带隙的关系图;

[0031] 图10显示实施例1A和1C-1F测得的硬度与层在632nm波长处的折射率的关系图;

[0032] 图10A显示实施例1A-1D测得的硬度与层在632nm波长处的折射率的关系图;

[0033] 图11显示实施例1A-1F测得632nm波长处的折射率与层测得的光学带隙的关系图;

[0034] 图12显示实施例2A-2D测得的硬度与层的氮(单位,原子%)-硅(单位,原子%)组成比的关系图;

[0035] 图13显示实施例2B-2D测得的硬度与层中氟量、氧量和碳量(单位,原子%)的关系图;

[0036] 图14显示实施例2A-2D测得的硬度与层在632nm波长处测得的折射率的关系图;

[0037] 图15显示在用维氏压痕计以200克负荷压痕之后,实施例4E和比较例4I的光学显微图;

[0038] 图16显示在用维氏压痕计以1000克负荷压痕之后,实施例4E和比较例4I的光学显微图;

[0039] 图17显示实施例2A-1至2A-9以及6A-6F测得的硬度与层在632nm波长处的折射率的关系图;

[0040] 图18是实施例7的制品的透射谱和反射谱;

[0041] 图19是实施例8的制品的透射谱和反射谱;

[0042] 图20是实施例9的制品的透射谱和反射谱;

[0043] 图21是实施例10的制品的透射谱和反射谱;

[0044] 图22A-22E是实施例10的透射电子显微镜(TEM)图像;

[0045] 图23是实施例10的涂层结构的整个厚度的能量色散X射线光谱法(EDS)的谱图;

[0046] 图24是实施例10的涂层结构的第一个600nm厚度的EDS谱;以及

[0047] 图25是实施例10的涂层结构的第一个400nm厚度的EDS谱。

具体实施方式

[0048] 下面详细参考各个实施方式,它们例子在附图中示出。

[0049] 本文的第一个方面属于涂层材料,其展现出大于或等于约17GPa的硬度,这是通过布氏压痕计硬度测试测得的(如上文所述)。在一个或多个实施方式中,涂层材料展现出大于或等于约3.5eV的光学带隙。一些实施方式的涂层材料在光波长区域上可展现出低吸收(即,k值小于约0.001)以及高透射率和低反射率值。如本文所用,“光波长区域”包括约为400-800nm的波长范围。如本文所用,涂层材料或者结合了涂层材料的层的光学带隙、厚度和折射率值是采用地址为美国加利福尼亚州圣何塞市80拉斯科琳娜巷,95119(80Las Colinas Lane, San Jose, CA 95119)的n&k技术有限公司提供的n&k分析仪测得的。根据A.R.Forouhi和I.Bloomer的物理评论B(Physical Review B),34(10)7018(1986)),用无定形电介质的Forouhi-Bloomer模型拟合本文所述的反射率谱图和透射率谱图或者反射率值和透射率值。

[0050] 能够将本文所述的涂层材料与已知的硅基材料区分开来。例如, Si_3N_4 是已知的高温陶瓷,其可以实现高硬度值;但是,当通过PECVD形成此类材料时,它们通常展现出小于约17GPa的硬度值。此外,通过PECVD方法形成的氮化硅材料不具有 Si_3N_4 组成,而是具有 $\text{SiH}_x\text{N}_y\text{H}_z$ 组成,其中,结合了作为Si-H、Si-H₂、N-H物质的大量氢(即,高至约30原子%)。经由PECVD沉积过程中所使用的前体引入氢。例如,对于PECVD形成的 SiN_x ,最常见的工艺包括250-400°C下的 $\text{SiH}_4+\text{NH}_3\rightarrow\text{SiH}_y\text{N}_x\text{H}_z$ 。

[0051] 典型的PECVD形成的氮化硅材料不适用于透明基材的耐划痕层,因为它们缺乏硬度、光学带隙和低应力所需属性中的一个或多个。由于低光学带隙(例如,小于或等于约3eV),典型的半导体氮化物膜具有黄色外观。此外,用于平坦面板显示器的典型氮化硅材料会是透明的,折射率约为1.85且光学带隙约为4eV;但是,此类材料的硬度值约为10-15GPa。

[0052] 本文所述的涂层材料通过提供元素(以及此类元素的相对量)的特定组合,使得硬度和各种光学性质最大化,并且某些键比其他键多。例如,将如本文所述,一个或多个实施方式的涂层材料的Si-N键相比于其他键得以最大化。

[0053] 在一个或多个实施方式中,涂层材料可以包括硅和氢。涂层材料还可以包括以下

任意一种或多种：氧、氮、碳、硼和氟。在一个实施方式中，(作为硅的补充或者作为硅的替代)，还可以包含铝。

[0054] 在一个或多个实施方式中，涂层材料可以包含硅，其含量大于或等于约35原子%。在具体实施方式中，以原子%计，硅的量约为35-60、约为35-58、约为35-56、约为35-54、约为35-52、约为35-50、约为35-48、约为35-46、约为35-50、约为36-50、约为37-50、约为38-50、约为39-50、约为40-50、约为41-50、约为42-50、约为43-50、约为44-50、约为45-50、约为46-50、约为47-50、约为35-49、约为35-48、约为35-46、约为35-44、约为35-48、约为35-47、约为35-46、约为35-46、约为35-45、约为37-45、约为37-44、或者约为37-43，以及其间的所有范围和子范围。

[0055] 在一个或多个实施方式中，涂层材料可包含氢，其含量约为1-30原子%。在一些实施方式中，以原子%计，氢的量约为1-29、约为1-28、约为1-27、约为1-26、约为1-25、约为1-24、约为1-22、约为1-20、约为1-18、约为1-16、约为1-14、约为1-12、约为2-30、约为4-30、约为6-30、约为8-30、约为10-30、约为12-30、约为14-30、约为15-30、约为16-30、约为18-30、约为20-30、约为10-28、约为12-28、约为14-28、或者约为15-28，以及其间的所有范围和子范围。

[0056] 在一个或多个实施方式中，相比于涂层材料基本不含氧的实施方式，涂层材料包含氧的实施方式中，涂层材料的氢含量通常较低。如本文所用，关于涂层材料的组分或元素(例如，硅、铝、氢、氮、氧、碳、硼或氟)的术语“基本不含”包括小于约0.01原子%的该组分，或者表示没有故意向涂层材料添加该组分。不希望受限于理论，相信涂层材料具有较少量的氢的实施方式展现出较高的硬度值，甚至当形成涂层材料的温度较高时亦是如此。相信涂层材料中氢含量的降低增加了硅和氮含量。涂层材料的氢含量与形成涂层材料的沉积温度、前体化学品、所得的涂层材料的组成以及等离子体源有关。此外，氢作为Si-H、Si-H₂、N-H、N-H₂、C-H、C-H₂、和O-H物质存在于氧碳氮化硅组合物中。因此，通过氢含量确定该无定形网络中物质的连通性。在不存在金属-金属键合的情况下，没有键合氢的硅原子与4个阴离子键合，而键合了氢的硅与3个阴离子键合，从而在玻璃网络中起到铝的作用。类似地，在玻璃网络中，键合了氢的氮起到氧的作用。因而，硅-氮键合的最大分数(也是观察和测量的最大硬度)的组合物不仅与氢含量相关并且还与氢种类相关。

[0057] 在一个或多个实施方式中，涂层材料可以包含氮。在此类实施方式中，氮存在的量可以大于或等于约30原子%。在一个或多个实施方式中，以原子%计，涂层材料中氮的量可以约30-60、约30-58、约30-56、约30-54、约30-52、约30-50、约30-48、约30-46、约30-45、约30-44、约30-42、约30-40、约35-60、约35-58、约35-56、约35-54、约35-52、约35-50、约35-48、约35-46、约35-44、约35-42、约35-40，以及其间的所有范围和子范围。在一个或多个实施方式中，涂层材料可以基本不含氮。

[0058] 当在涂层材料中存在氮时，氢含量可以约为15-30原子%(例如，约为15-25原子%、约为15-20原子%、约为20-30原子%、或者约为25-30原子%)。在一个或多个实施方式中，氮量(单位，原子%)与硅量(单位，原子%)的组成比可以大于或等于约0.8。在一些实施方式中，该比例可以大于或等于约0.85、大于或等于约0.9、大于或等于约0.95、大于或等于约1、大于或等于约1.05、大于或等于约1.1、或者大于或等于约1.15，以及其间的所有范围和子范围。在一些实施方式中，氮量(单位，原子%)与硅量(单位，原子%)的组成比的上

限可以小于或等于约1.2(例如,小于或等于约1.18、小于或等于约1.16、小于或等于约1.14、小于或等于约1.12、或者小于或等于约1.1)。

[0059] 在一个或多个实施方式中,涂层材料可以包含氧。在一些实施方式中,涂层材料基本不含氧。当包含氧时,其可以以小于或等于约7.5原子%的非零量存在。在一个或多个实施方式中,涂层材料可以存在氧,以原子%计,氧的量约为0.1-7.5、约为0.1-7、约为0.1-6.5、约为0.1-6、约为0.1-5.5、约为0.1-5、约为0.1-4.5、约为0.1-4、约为0.5-7.5、约为1-7.5、约为1.5-7.5、约为2-7.5、约为2.5-7.5、约为3-7.5、约为3.5-7.5、约为4-7.5、约为4.5-7.5、或者约为5-7.5,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,涂层材料可以包含碳。在一些实施方式中,涂层材料基本不含碳。当包含碳时,其可以以小于或等于约10原子%的非零量存在。在一个或多个实施方式中,涂层材料中可以存在碳,以原子%计,碳的量约为0.1-10、约为0.1-9.5、约为0.1-9、约为0.1-8.5、约为0.1-8、约为0.1-7.5、约为0.1-7、约为0.1-6.5、约为0.1-6、约为0.1-5.5、约为0.1-5、约为0.1-4.5、约为0.1-4、约为0.5-10、约为1-10、约为1.5-10、约为2-10、约为2.5-10、约为3-10、约为3.5-10、约为4-10、约为4.5-10、约为5-10、约为5.5-10、约为6-10、约为6.5-10、约为7-10,以及其间的所有范围和子范围。

[0061] 在一个或多个实施方式中,涂层材料可以包含氟。在此类实施方式中,氟可以以小于或等于约5原子%的非零量存在。在一些实施方式中,氟存在的量(单位,原子%)约为0.1-4、约为0.1-3、约为0.1-2、约为0.1-1.5、约为0.1-1、约为0.5-5、约为0.75-5、约为1-5、约为2-5、约为3-5、约为0.01-2、约为0.01-1.5、约为0.01-1、或者约为0.01-0.5,以及其间的所有范围和子范围。在一些实施方式中,涂层材料基本不含氟。当涂层材料基本不含氟或者包含小于约1原子%或小于约0.5原子%的氟时,可以通过本领域已知的清洁过程改性和实施调节步骤(例如,H₂等离子体处理)使得来自形成过程(包括任意原位等离子体清洁过程)所存在的剩余氟最小化或被消除。

[0062] 在一些变化形式中,涂层材料可以包含氧、碳和氟中的任意一种或多种或者两种或更多种。在涂层材料中,碳(单位,原子%)、氧(单位,原子%)和氟(单位,原子%)的总量与阴离子的量的组成比可以小于约0.2(例如,小于约0.19、小于约0.18、小于约0.17、小于约0.16、小于约0.15、小于约0.1、小于约0.05、小于约0.02、或者小于约0.01)。换言之,一个或多个实施方式的碳、氧和氟的总含量占了涂层材料中阴离子的小于约18原子%。如该特定关系中所使用的词语“阴离子”指的是涂层材料中碳、氧、氮和氟的量(单位,原子%)的总和。在一些实施方式中,当适用时,在涂层材料中,碳(单位,原子%)、氧(单位,原子%)和氟(单位,原子%)的总量与阴离子的量的组成比可以表述为:[C原子%+O原子%+F原子%]/[C原子%+O原子%+F原子%+N原子%]。不希望受限于理论,相信随着氮量的下降,涂层材料的硬度下降。

[0063] 在一个或多个实施方式中,可以在涂层材料中包含铝。在一些情况下,涂层材料可以基本不含铝。当包含铝时,其可以以小于或等于约10原子%的量存在。在一些情况下,以原子%计,铝的量约为35-60、约为35-58、约为35-56、约为35-54、约为35-52、约为35-50、约为35-48、约为35-46、约为35-50、约为36-50、约为37-50、约为38-50、约为39-50、约为40-50、约为41-50、约为42-50、约为43-50、约为44-50、约为45-50、约为46-50、约为47-50、约为35-49、约为35-48、约为35-46、约为35-44、约为35-48、约为35-47、约为35-46、约为35-

46、约为35-45、约为37-45、约为37-44、或者约为37-43,以及其间的所有范围和子范围。在一个或多个实施方式中,当涂层材料中存在铝时,涂层材料可以基本不含碳,可以基本不含硅,或者可以基本不含碳和硅。

[0064] 在一个或多个实施方式中,涂层材料可以包含硼。在一些情况下,可以调节硼的量从而对涂层材料的摩擦系数(COF)进行改性或下降(并从而改善或增加涂层材料的润滑性)。在一个或多个实施方式中,硼可以以小于或等于约10原子%的非零量存在。在一些实施方式中,以原子%计,硼存在的量可以约为0.01-10、约为0.01-9、约为0.01-8、约为0.01-7、约为0.01-6、约为0.01-5、约为0.01-4、约为0.01-3、约为0.01-2、约为0.01-1、约为0.01-0.1、约为0.1-10、约为1-10、约为2-10、约为3-10、约为4-10、约为5-10、约为6-10、约为7-10、约为8-10、或者约为9-10,以及其间的所有范围和子范围。

[0065] 在一个或多个实施方式中,涂层材料可展现出高硬度。涂层材料的硬度可以通过布氏压痕计硬度测试进行表征,这是用于确定涂层材料的最大硬度的纳米压痕测试。如本文所用,“布氏压痕计硬度测试”包括通过用钻石布氏压痕计对材料表面进行压痕,来测量其硬度。布氏压痕计硬度测试包括:用钻石布氏压痕计对材料或涂层材料的表面进行压痕以形成范围是约为50nm至材料的整个厚度的压痕深度,以及沿着整个压痕深度范围或者该压痕深度的区段(例如,约为100-600nm)从该压痕测量最大硬度。通常可以采用如下方法来测量硬度:Oliver,W.C.;Pharr,G.M.“An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments(采用负荷和位移传感压痕实验来确定硬度和弹性模量的改进技术)”,J.Mater.Res.,第7卷,第6期,1992,第1564-1583页;以及Oliver,W.C.;Pharr,G.M.“Measurement of Hardness and Elastic Modulus by Instrument Indentation: Advances in Understanding and Refinements to Methodology(通过仪器压痕来测量硬度和弹性模量:方法理解与改进的进展)”,J.Mater.Res.,第19卷,第1期,2004,第3-20页。在一些实施方式中,用于硬度测量的材料的厚度可以大于或等于约1000nm。从材料表面产生压痕深度和进行测量。如本文所用,硬度指的是最大硬度,而非平均硬度。

[0066] 布氏压痕计硬度测试可用于确定涂层材料层或者包含涂层材料层的制品(如本文所述,其具有或者不具有其他额外层)的硬度。在此类情况下,如本文所述,会对层表面或者制品的涂覆表面(图2和3A-3C中的101)产生压痕。

[0067] 在一个或多个实施方式中,涂层材料展现出大于或等于约17GPa的硬度,这是通过布氏压痕计硬度测试测得的。在一些实施方式中,硬度范围可以是:约为17GPa-50GPa、约为18GPa-50GPa、约为19GPa-50GPa、约为20GPa-50GPa、约为21GPa-50GPa、约为22GPa-50GPa、约为23GPa-50GPa、约为24GPa-50GPa、约为25GPa-50GPa、约为26GPa-50GPa、约为27GPa-50GPa、约为28GPa-50GPa、约为17GPa-45GPa、约为17GPa-40GPa、约为17GPa-35GPa、约为17GPa-33GPa、约为17GPa-32GPa、约为17GPa-30GPa、约为17GPa-25GPa、约为18GPa-24GPa,以及其间的所有范围和子范围。在一个或多个实施方式中,这些硬度值沿着如下范围的压痕深度存在:约为50-300nm、约为50-400nm、约为50-500nm、约为50-600nm、约为100-300nm、约为100-400nm、约为100-500nm、约为100-600nm、约为200-300nm、约为200-400nm、约为200-500nm、或者约为200-600nm。在一个或多个实施方式中,这些硬度值沿着约为涂层材料的厚度的约0.3倍或约0.1倍(或更小)的压痕深度存在。

[0068] 在一个或多个实施方式中,涂层材料可以包含硅、氢和氮,以及任选的其他元素(例如,碳、氧、氟、硼,或其组合)。在此类实施方式中,Si-N键的数量可以占涂层材料中的大部分的键。Si-N键的键能约为470kJ/摩尔,Si-Si键的键能约为327kJ/摩尔,以及Si-H的键能约为299.2kJ/摩尔。利用该信息,在不存在氢的情况下,使硬度最大化应该需要化学计量的氮化物,这如已知的文献所示。基于此,对于通过PECVD形成的本文所述的涂层材料的实施方式预期相似趋势;但是,此类材料中,氢的作用不清楚,因为氢既可以与硅键合也可以与氮键合。此外,当涂层材料中包含氧和/或碳时,氢的角色更为复杂。令人惊讶的是,本文所述的实施方式实现了较高的Si-N键合,甚至当存在氢时亦是如此。

[0069] 在一个或多个实施方式中,涂层材料可展现出大于或等于约150GPa的杨氏模量。在一些实施方式中,涂层材料的杨氏模量可以大于或等于约152GPa、大于或等于约154GPa、大于或等于约156GPa、大于或等于约158GPa、大于或等于约160GPa、大于或等于约162GPa、大于或等于约164GPa、大于或等于约166GPa,以及其间的所有范围和子范围。在一些情况下,该模量的上限可以约为300GPa(或者,约280GPa、约260GPa、约240GPa、或者约220GPa)。

[0070] 在一些实施方式中,涂层材料可以通过硬度(H)与杨氏模量(E)之比(即,H/E)进行表征。在一些实施方式中,该比例可以颠倒(即,E/H)。涂层材料的一些实施方式的H/E比可以约为0.09-0.11。在一些情况下,颠倒的E/H比可以约为9-11。

[0071] 当形成时,一些实施方式的涂层材料展现出低应力。在一些实施方式中,涂层材料的层展现出大于或等于约-400MPa的压缩应力(例如,约为-400MPa至约0MPa)。在一些实施方式中,当采用PECVD工艺在150℃形成涂层材料时,获得这些值。

[0072] 一个或多个实施方式的涂层材料展现出大于或等于约3.5eV的光学带隙。在一些实施方式中,涂层材料展现出约为3.5-6eV的光学带隙。在一些实施方式中,光学带隙范围可以是:约为3.6-6eV、约为3.7-6eV、约为3.8-6eV、约为3.9-6eV、约为4-6eV、约为4.1-6eV、约为4.2-6eV、约为3.5-5.8eV、约为3.5-5.6eV、约为3.5-5.4eV、约为3.5-5.2eV、约为3.5-5eV、约为3.5-4.8eV、约为3.5-4.6eV、约为3.5-4.4eV、约为5-6eV、约为5-5.5eV、或者约为5.5-6eV,以及其间的所有范围和子范围。

[0073] 一个或多个实施方式的涂层材料在632nm处可以展现出约为1.6-2.5的折射率。在一些情况下,632nm处的折射率可以约为1.8-2.1。在一些实施方式中,涂层材料展现出低吸收,其表现为小于或等于约0.001的k值。涂层材料在约为632nm波长处展现小于或等于约0.002(例如,小于或等于约0.0019、小于或等于约0.0018或者小于或等于约0.0017)的吸收系数($\alpha=4\pi k/\lambda$)。

[0074] 在一些实施方式中,可以如本文所述,将涂层材料布置在各种基材上,并展现出足以防止分层的粘合。在一些实施方式中,可以将涂层材料布置成具有低应力和高膜韧性的层,将其描述为需要经由负荷引起层的断裂。

[0075] 在一些情况下,当抵靠住钢丝绒测量时,涂层材料可展现出小于或等于约0.2的COF。在一些情况下,COF可以小于或等于约0.15、小于或等于约0.1、小于或等于约0.09、小于或等于约0.08、小于或等于约0.07、小于或等于约0.06、或者小于或等于约0.05,以及其间的所有范围和子范围。

[0076] 本文的第二个方面属于包含本文所述的涂层材料的制品。如图2所示,制品100可以包括基材110和布置在基材上的涂层结构115。涂层结构115形成经涂覆的表面101。基材

110包括相对主表面112、114以及相对次表面116、118。涂层结构115包括层120,如图2所示,其布置在第一相对主表面112上;但是,涂层结构可以布置在第二相对主表面114上和/或一个或两个相对次表面上,作为布置在第一相对主表面112上的补充或替代。

[0077] 一个或多个实施方式的涂层结构可以仅包括层120,或者可以包括层120和一层或多层额外层140。层120可以包括本文所述的涂层材料的实施方式。层可以仅包括本文所述的涂层材料,或者可以是除了涂层材料之外与一种或多种额外材料的混合物。术语“层”可以包括单层或者可以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。

[0078] 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。

[0079] 对于测量本文所述制品的最大硬度,通常来说,在比下方基材更硬的涂层材料或层的纳米压痕测量方法(例如,布氏压痕计硬度测试)中,测得的硬度可能看上去是初始增加的,这是由于在浅的压痕深度的弹性区的建立,以及然后增加并在更深的压痕深度抵达最大值或高台。之后,在甚至更深的压痕深度,硬度开始降低,这是由于下方基材的影响所导致的。当涂层或层没有下方基材那么硬时,测得的硬度可能在抵达最大值或高台之后增加(与涂层的硬度相关),这之后,由于下方基材的影响,在更深的压痕深度增加。

[0080] 可以选择压痕深度范围以及在某些压痕深度范围的硬度值,来鉴定本文所述制品的特定硬度响应,而不受到下方基材的影响。当用布氏压痕计测量制品的硬度时,涂层材料发生永久变形的区域(塑性区)与涂层材料的硬度相关。在压痕过程中,弹性应力场延伸远超过该永久变形区域。随着压痕深度增加,表观硬度和模量受到与下方基材相互作用的应力场的影响。基材对于硬度的影响发生于较深的压痕深度(即,通常深度大于层厚度的约10%处)。此外,更复杂之处在于,硬度响应需要某一最小负荷来建立压痕过程期间的完全塑性。在该特定最小负荷之前,硬度显示大致增加的趋势。

[0081] 在制品的小的压痕深度(其也可表征为小的负荷)(例如,高至约100nm或者小于约70nm)处,涂层材料的表观硬度看上去随着压痕深度急剧增加。该小的压痕深度区域不代表硬度的真实度量,相反地,反映的是前述塑性区的建立,这与压痕计的有限曲率半径相关。在中间压痕深度,表观硬度接近最大水平。在更深的压痕深度,随着压痕深度的增加,基材的影响变得更为主要。一旦压痕深度超过约30%的层深度,硬度开始急剧下降。

[0082] 图1包括对于已知制品(其包括基材和具有不同厚度的已知材料层)的硬度值与压痕深度的关系。如图1所示,在中间压痕深度(在该处,硬度接近并维持在最大水平)以及在更深的压痕深度测得的硬度取决于已知材料层的厚度。已知材料的500nm厚的层在约为100-180nm的压痕深度展现出其最大硬度,之后在约为180-200nm的压痕深度硬度急剧下降,表明基材的硬度影响了硬度测量。已知材料的1000nm厚的层在约为100-300nm的压痕深

度展现出最大硬度,之后在大于约300nm的压痕深度硬度急剧下降。已知材料的1500nm厚的层在约为100-550nm的压痕深度展现出最大硬度,以及已知材料的2000nm厚的层在约为100-600nm的压痕深度展现出最大硬度。

[0083] 在一些实施方式中,可以沿着大于或等于约50nm的压痕深度定义涂层材料的最大硬度。例如,当涂层材料的厚度小于或等于约1000nm或者是(具有多层的)涂层结构的厚度小于或等于约1000nm的一部分时,涂层材料或涂层结构可以沿着约为50-1000nm的压痕深度或者沿着是厚度0.3倍或更小(例如小于或等于300nm)或厚度的约0.1倍或更小的压痕深度(例如,小于或等于100nm)展现出最大硬度。在一些实施方式中,涂层材料在大于约100nm的压痕深度展现出最大硬度。在一个或多个具体实施方式中,当涂层材料的厚度大于约1000nm时,或者当(具有多层的)涂层结构中包括厚度大于1000nm的层时,可存在这种在大于约100nm的压痕深度的最大硬度。沿着限定的压痕深度或者深度范围的最大硬度可具体取决于涂层材料的厚度或者涂层材料层和额外层的厚度(如本文所述)。在一些实施方式中,涂层材料可以足以对特定划痕(例如,微延展性划痕)提供抗性的深度展现出最大硬度(深度通常约为200-400nm)。如本文所用,表述“微延展性划痕”包括具有无限长度的材料中的单槽。

[0084] 在一个或多个实施方式中,制品100展现出大于或等于约17GPa的最大硬度,这是通过布氏压痕计硬度测试沿着压痕深度范围在经涂覆的表面101上测得的。在一些实施方式中,制品100的最大硬度范围可以是:约为17-50GPa、约为18-50GPa、约为19-50GPa、约为20-50GPa、约为21-50GPa、约为22-50GPa、约为23-50GPa、约为24-50GPa、约为25-50GPa、约为26-50GPa、约为27-50GPa、约为28-50GPa、约为17-45GPa、约为17-40GPa、约为17-35GPa、约为17-30GPa、约为17-25GPa、约为18-24GPa,以及其间的所有范围和子范围。在一个或多个实施方式中,沿着如下范围的压痕深度展现出这些最大硬度值:约为50-300nm、约为50-400nm、约为50-500nm、约为50-600nm、约为100-300nm、约为100-400nm、约为100-500nm、约为100-600nm、约为200-300nm、约为200-400nm、约为200-500nm、或者约为200-600nm。当(包含单独的层120或者包含层120与额外层140的组合的)涂层结构的厚度大于约1000nm时,可以使用此类压痕深度。在一个或多个实施方式中,这些硬度值沿着约为涂层材料(或者包括涂层材料层的涂层结构)的厚度的约0.3倍或约0.1倍(或更小)的压痕深度存在。在此类实施方式中,(包含单独的层120或者包含层120与额外层140的组合的)涂层结构115的厚度小于或等于约1000nm。

[0085] 在一个或多个实施方式中,涂层结构115和/或制品展现出表征为划痕深度下降的耐划痕性。具体来说,相比于没有涂层结构115的基材110中的划痕深度,制品的一个或多个实施方式可展现出划痕深度的下降。当利用布氏压痕计,采用160mN的负荷以10um/s的速度沿着经涂覆的表面110划痕至少100um的长度,对制品100进行划痕时,得到的划痕的深度比(其上没有布置涂层结构的)基材110上的一致(即,使用相同压痕计、负荷、速度和长度)形成的划痕深度小,小至少约30%、小至少约31%、小至少约32%、小至少约33%、小至少约34%、小至少约35%、小至少约36%、小至少约37%、小至少约38%、小至少约39%、小至少约40%、小至少约41%、小至少约42%、小至少约43%、小至少约44%、小至少约45%、小至少约46%、小至少约47%、小至少约48%、小至少约49%、小至少约50%、小至少约51%、小至少约52%、小至少约53%、小至少约54%、小至少约55%、小至少约56%、小至少约57%、

小至少约58%、小至少约59%、小至少约60% (以及其间的所有范围和子范围)。当制品采用无定形基材 (例如, 强化玻璃基材和/或非强化玻璃基材)、晶体基材 (例如, 强化玻璃陶瓷基材、非强化玻璃陶瓷基材和单晶基材如蓝宝石) 或其组合时, 涂层结构115和/或制品100可存在这种耐划痕性质。在一些实施方式中, 当基材是聚合物时, 可存在耐划痕性。此外, 当采用布氏压痕计, 以10um/s的速度划痕经涂覆表面101制品的长度至少1mm、至少2mm、至少3mm、至少4mm或者至少5mm时, 涂层结构115和/或制品100可存在这种耐划痕性质。可以在同一制品上进行制品100和裸基材的对比, 其中, 对经涂覆的表面101进行测试以评估制品的划痕深度以及对基材的相对表面 (例如, 图1的114) 进行测试以评估裸基材的划痕深度; 可以对得到的划痕深度进行对比, 以确定经涂覆表面101相对于裸基材的划痕深度下降。在一个或多个实施方式中, 相比于硬度约为7-8GPa的裸基材, 制品100展现出改善的划痕深度下降, 这是通过布氏压痕计硬度测试测得的。

[0086] 在一个或多个实施方式中, 当通过布氏压痕计采用160mN的负荷, 以10um/s的速度沿着涂覆表面101划痕至少100um的长度对制品100进行划痕时, 所得到的划痕的划痕深度小于250nm、小于240nm、小于230nm、小于220nm、或者小于200nm。可以从经涂覆表面的原始表面或者未受扰动表面测量本文所述的划痕深度。换言之, 划痕深度不包括由于布氏压痕计渗透进入涂层结构引起的涂层结构材料的转移所导致的可能绕着划痕边缘积累的任意量的涂层结构115。

[0087] 在一个或多个实施方式中, 涂层结构115和/或制品100展现出表征为划痕宽度下降的耐划痕性。具体来说, 相比于没有涂层结构115的基材110中的划痕深度, 制品100的一个或多个实施方式可展现出划痕宽度的下降。当利用布氏压痕计, 采用160mN的负荷以10um/s的速度沿着经涂覆的表面110划痕至少100um的长度, 对制品100进行划痕时, 得到的划痕的宽度比 (其上没有布置涂层结构115的) 基材110上的一致 (即, 使用相同压痕计、负荷、速度和长度) 形成的划痕宽度小, 小至少约30%、小至少约31%、小至少约32%、小至少约33%、小至少约34%、小至少约35%、小至少约36%、小至少约37%、小至少约38%、小至少约39%、小至少约40%、小至少约41%、小至少约42%、小至少约43%、小至少约44%、小至少约45% (以及其间的所有范围和子范围)。当制品采用无定形基材 (例如, 强化玻璃基材和/或非强化玻璃基材)、晶体基材 (例如, 强化玻璃陶瓷基材、非强化玻璃陶瓷基材和单晶基材如蓝宝石) 或其组合时, 涂层结构115和/或制品100可存在这种耐划痕性质。在一个或多个替代实施方式中, 当基材是聚合物时, 可存在该耐划痕性。此外, 当采用布氏压痕计, 以10um/s的速度划痕长度至少1mm、至少2mm、至少3mm、至少4mm或者至少5mm对制品的经涂覆表面101进行划痕时, 可存在这种耐划痕性质。可以在同一制品上进行制品100和裸基材110的对比, 其中, 对经涂覆的表面101进行测试以评估制品的划痕宽度以及对基材的相对表面 (例如, 图2的114) 进行测试以评估裸基材的划痕深度; 可以对得到的划痕宽度进行对比, 以确定经涂覆表面101相对于裸基材的划痕宽度下降。在一个或多个实施方式中, 相比于硬度约为7-8GPa的裸基材, 制品100展现出改善的划痕宽度下降, 这是通过布氏压痕计硬度测试测得的。

[0088] 在一个或多个实施方式中, 当通过布氏压痕计采用160mN的负荷, 以10um/s的速度沿着涂覆表面101划痕至少100um的长度对制品进行划痕时, 所得到的划痕的划痕宽度小于约10um。在一些实施方式中, 所得到的划痕的划痕宽度范围如下: 约为1 μ m-10 μ m、约为2 μ m-

10 μm 、约为3 μm -10 μm 、约为4 μm -10 μm 、约为5 μm -10 μm 、约为1 μm -9 μm 、约为1 μm -8 μm 、约为1 μm -7 μm 、约为1 μm -6 μm 、约为2 μm -8 μm 、约为2 μm -6 μm 、约为2 μm -5 μm 、或者约为2 μm -4 μm ，以及其间的所有范围和子范围。可以从原始表面且未受扰动的经涂覆表面101测量本文所述的划痕宽度。换言之，划痕宽度不包括由于布氏压痕计的渗透引起的涂层结构的转移所导致的可能绕着划痕边缘积累的任意量的涂层结构115。

[0089] 一个或多个实施方式的制品100展现出大于或等于约1000克或者大于或等于约2000克的维氏压痕破裂阈值。

[0090] 在一个或多个实施方式中，制品100在光波长区域展现大于或等于约85%（例如，大于或等于约86%、大于或等于88%、大于或等于90%、大于或等于92%或者甚至大于或等于94%）的平均透射率。在光波长区域上，制品100在经涂覆表面101上测得的总反射率可以小于或等于约15%。在一些实施方式中，制品100在光波长区域展现出小于或等于约1%或者小于或等于约0.5%的平均反射率（这是在经涂覆表面101上测得的）。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，涂层材料、此类涂层材料的层和/或制品100）的入射光功率的百分比。类似地，术语“反射率”定义为给定波长范围内，从材料（例如，涂层材料、此类涂层材料的层和/或制品100）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。在一些实施方式中，制品100在光波长区域展现出小于或等于约11%的平均反射率（这是在经涂覆表面101上测得的），仅在经涂覆的表面101上测量。

[0091] 涂层结构115和/或层120的厚度可以高至约5微米（ μm ）。在一些实施方式中，涂层结构115和/或层120的厚度可以是如下范围：约为100纳米（nm）至约5微米（ μm ），200纳米（nm）至约5微米（ μm ），300纳米（nm）至约5微米（ μm ），400纳米（nm）至约5微米（ μm ），500纳米（nm）至约5微米（ μm ），约为600nm至约5微米（ μm ），约为700nm至约5微米（ μm ），约为800nm至约5微米（ μm ），约为900nm至约5微米（ μm ），约为1微米（ μm ）至约5微米（ μm ），约为1.1微米（ μm ）至约5微米（ μm ），约为1.2微米（ μm ）至约5微米（ μm ），约为1.3微米（ μm ）至约5微米（ μm ），约为1.4微米（ μm ）至约5微米（ μm ），约为1.5微米（ μm ）至约5微米（ μm ），约为1.6微米（ μm ）至约5微米（ μm ），约为1.7微米（ μm ）至约5微米（ μm ），约为1.8微米（ μm ）至约5微米（ μm ），约为1.9微米（ μm ）至约5微米（ μm ），约为2微米（ μm ）至约5微米（ μm ），1微米（ μm ）至约3 μm ，约为1微米（ μm ）至约2.8微米（ μm ），约为1.5微米（ μm ）至约2.6微米（ μm ），约为1.5微米（ μm ）至约2.4微米（ μm ），约为1.5微米（ μm ）至约2.2微米（ μm ），约为1.5微米（ μm ）至约2微米（ μm ），约为1.6微米（ μm ）至约3微米（ μm ），约为1.7微米（ μm ）至约3微米（ μm ），约为1.8微米（ μm ）至约3微米（ μm ），约为1.9微米（ μm ）至约3微米（ μm ），约为2微米（ μm ）至约3微米（ μm ），约为2.1微米（ μm ）至约3微米（ μm ），约为2.2微米（ μm ）至约3微米（ μm ），约为2.3微米（ μm ）至约3微米（ μm ），以及其间的所有范围和子范围。在一些实施方式中，涂层结构115和/或层120的物理厚度可以是如下范围：约0.1微米（ μm ）至约2微米（ μm ），或者约0.1 μm 至约1微米（ μm ），或者0.2微米（ μm ）至约1微米（ μm ）。在一些实施方式中，涂层结构115和/或层120的厚度可以小于或等于约500nm（例如，小于或等于约400nm、小于或等于约300nm、小于或等于约200nm、或者小于或等于约100nm）。

[0092] 涂层结构115还可包括一层或多层额外层140，如图3A-3C所示。在一个选项中，额外层140可以布置在层120上（图3A）。在另一个选项中，额外层140可以布置在层120与基材110之间（图3B）。在另一个选项中，一层额外层140A可以布置在层120上，以及第二额外层

140B可以布置在层120和基材110之间(图3C)。此类额外层140可以包括一层或多层子层,如本文所述。应注意的是,用于本文所述实施方式的此类额外层140的任意一层或多层可以通过不同于层120的方法形成。例如,可以通过化学气相沉积(例如,等离子体强化的化学气相沉积)、物理气相沉积(例如,反应性或非反应性溅射或激光烧蚀)、热蒸发或电子束蒸发和/或原子层沉积,来形成额外层140。额外层可以为制品100提供或强化耐划痕性、光学性质、抗指纹性、强度保留或者其他属性。例如,层120可以与额外层140交替,从而形成高低折射率材料的交替层结构。涂层结构115还可以包括不止一层120。单层120和额外层140的厚度以及所有的层120与所有的额外层140的总厚度可以调节以实现所需的性质。用于额外层140的示例性材料包括:SiO₂、Al₂O₃、GeO₂、SiO、Al₁₀xNy、AlN、Si₃N₄、SiO_xNy、Si₁₀Al₁₀xNy、Si_xCy、Si_xO_yCz、Ta₂O₅、Nb₂O₅、TiO₂、TiO_xNy、ZrO₂、TiN、MgO、MgF₂、BaF₂、CaF₂、SnO₂、HfO₂、Y₂O₃、MoO₃、DyF₃、YbF₃、YF₃、CeF₃、有机硅酸盐/酯(例如,SrF₃、LaF₃以及GdF₃等)、钻石、钻石状碳、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、倍半硅氧烷、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、丙烯酸类聚合物、氨基甲酸酯聚合物、聚甲基丙烯酸甲酯,及其组合。层120和/或额外层140可表征为PECVD沉积的层。

[0093] 布置在基材110上的示例性涂层结构115如表A所示。

[0094] 表A: 示例性涂层结构1

[0095]

	折射率	物理厚度	四分之一波长光学厚度 (QWOT)
额外子层 140G	低		0.1-0.25
层 120	高	2000 nm	
额外子层 140F	低		0.07-0.13
额外子层 140E	高		0.5-0.65
额外子层 140D	低		0.25-0.38
额外子层 140C	高		0.32-0.37
额外子层 140B	低		0.5-0.6
额外子层 140A	高		0.1-0.13
基材			

[0096] 在一些实施方式中,用于额外层140B、D、F和G的低折射率材料(在约为550nm波长处)的折射率可以约为1.45-1.50,以及在约为400nm波长处的吸收(k)小于约1⁻⁴。

[0097] 在一些实施方式中,用于额外层140A、C和E的高折射率材料(在约为550nm波长处)的折射率可以约为1.85-2.05,以及在约为400nm波长处的吸收(k)小于约3⁻⁴。在一些实施方式中,表A所示的涂层结构的层120可以包括SiO_xNyCz,并且(在约为550nm波长处)展现出约为1.85-2.05的折射率,以及在约为400nm波长处小于约3⁻⁴的吸收(k)。

[0098] 涂层结构115的其他例子如表B和C所示。

[0099] 表B: 示例性涂层结构2

涂层结构 2				
沉积方法		材料	物理厚度 (nm)	折射率 (550 nm 处)
[0100]	基材	玻璃		
	PVD 额外层 140A	SiNx	9.1	1.871
	PVD 额外层 140B	SiO ₂	51.9	1.48
	PVD 额外层 140C	SiNx	26.9	1.871
	PVD 额外层 140D	SiO ₂	31.0	1.48
	PVD 额外层 140E	SiNx	45.2	1.871
	PVD 额外层 140F	SiO ₂	10	1.48
	PECVD 层 120	SiNx	2000	1.904
	PVD 或 PECVD 额外层 140G	SiO ₂	21.4	1.48

[0101] 表C: 示例性涂层结构3

涂层结构 3				
沉积方法		材料	物理厚度 (nm)	折射率 (550 nm 处)
[0102]	基材	玻璃		
	PVD 额外层 140A	AlO _x N _y	7.1	2.063
	PVD 额外层 140B	SiO ₂	54.1	1.482
	PVD 额外层 140C	AlO _x N _y	21.9	2.063
	PVD 额外层 140D	SiO ₂	34.6	1.482
	PVD 额外层 140E	AlO _x N _y	33.7	2.063
	PVD 额外层 140F	SiO ₂	11.9	1.482
	PECVD 层 120	SiNx	2000	2.062
	PVD 或 PECVD 额外层 140G	SiO ₂	12	1.482

[0103] 在一些实施方式中, 额外层140可以包括布置在层120上的硼薄层。在一些情况下, 该硼额外层的厚度可以小于或等于约100nm (例如, 小于或等于约90nm、小于或等于约80nm、小于或等于约70nm、小于或等于约60nm、小于或等于约50nm、小于或等于约40nm、小于或等于约30nm、小于或等于约20nm、或者小于或等于约10nm)。在一些情况下, 该硼额外层可以是制品100的最外层, 因而可以形成经涂覆的表面101。在一些情况下, 层120可以具有非均质

组成,从而层120的最外部分包含硼,而层120的余下部分不含硼。

[0104] 涂层结构115或其表面可展现出光滑表面。在一些实施方式中,表面的粗糙度 R_q 可以小于或等于约8nm。在一些实施方式中,涂层结构115或其任意层(例如,120、140等)可展现出小于或等于约40个(平均最长横截面尺寸约为1-5微米的)缺陷每平方毫米面积。在一些实施方式中,涂层结构115或其任意层(例如,120、140等)可展现出小于或等于约10个、小于或等于约5个、或者小于或等于约1个(平均最长横截面尺寸大于或等于约50微米)缺陷每平方毫米面积。涂层结构115或其任意层(例如,120、140等)可展现出折射率和/厚度均匀性。在一些实施方式中,涂层结构115或其任意层的折射率和/或厚度在其表面上的变化小于约1%。

[0105] 在一些实施方式中,涂层结构115或其任意层(例如,120、140等)展现出小于或等于约-350MPa的压缩应力(例如,约为0MPa至约-350MPa、0MPa至约-300MPa、或者0MPa至约250MPa)。

[0106] 一个或多个实施方式的制品100可展现出无色性。本文所述的无色性参照采用光源的(L, a^* , b^*)色度体系。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)。

[0107] 在一些例子中,在CIE(L, a^* , b^*)色度体系下,制品在法向入射展现出具有如下透射色坐标的制品色透射率,从而制品透射色坐标与参照点(其也是以法向入射测量)之间的距离小于约5(例如,小于约4、小于约3、小于约2、小于约1、或者小于约0.5)。该距离可称作“参照点色移”。在一个或多个实施方式中,在CIE(L, a^* , b^*)色度体系下,制品在法向入射展现出具有如下反射率色坐标的制品色反射率,使得制品反射色坐标与参照点(其也是以法向入射测量)之间的距离小于约5(例如,小于约4、小于约3、小于约2、小于约1、或者小于约0.5)。该距离可称作“参照点色移”。从经涂覆的表面101,以法向入射测量制品的制品反射率和/或透射率色坐标。在一个或多个实施方式中,参照点可以是 $L^*a^*b^*$ 色空间中的原点(0,0)或者(-2,-2)(或者色坐标 $a^*=0$, $b^*=0$ 或者 $a^*=-2$, $b^*=-2$)或者基材110的透射色坐标或反射色坐标。当相对于基材定义制品100的参照点色移时,制品的透射率色坐标与基材的透射率色坐标对比,以及制品的反射率色坐标与基材的反射率色坐标对比。在一个或多个具体实施方式中,制品透射颜色和/或制品反射颜色相对于参照点的参照点色移可以小于1或者甚至小于0.5。在一个或多个具体实施方式中,制品透射颜色和/或制品反射颜色相对于参照点的参照点色移可以是1.8、1.6、1.4、1.2、0.8、0.6、0.4、0.2、0,以及其间的所有范围和子范围。当参照点是色坐标 $a^*=0$, $b^*=0$ 时,通过方程式色坐标距离 $=\sqrt{((a^*)^2+(b^*)^2)}$ 计算色移。当参照点是色坐标 $a^*=-2$, $b^*=-2$ 时,通过 $\sqrt{((a^*_{\text{制品}}+2)^2+(b^*_{\text{制品}}+2)^2)}$ 定义色移。当参照点是基材110的色坐标时,通过方程式色坐标距离 $=\sqrt{((a^*_{\text{制品}}-a^*_{\text{基材}})^2+(b^*_{\text{制品}}-b^*_{\text{基材}})^2)}$ 计算色移。

[0108] 在一个或多个实施方式中,当以不同于参照入射照射角的入射照射角进行观察时,制品100(在透射或反射中)可展现出小于约5的角度色移。如本文所用术语相对于观察角的“角度色移”指的是CIE(L*, a^* , b^*)色度体系下 a^* 和 b^* 的同时变化。

[0109] 由于光谱反射振幅随着入射照射角发生偏移,反射的角度颜色随着观察角而发生偏移。由于光谱透射振幅随着入射照射角发生相同偏移,透射的角度颜色也随着观察角而

发生偏移。观察到的颜色和随着入射照射角发生的角度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。透射中的角度色移还对反射中的色移起到作用,反之亦然。透射和/或反射中的角度色移中的因素还可包括由于观察角或角度色移偏移某白点导致的角度色移,这可能是由于材料吸收引起的(稍微不依赖于角度),其是由特定光源或测试系统所限定的。

[0110] 从经涂覆的表面101,测量制品的反射和/或透射角度色坐标。可以采用如下方程式: $\sqrt{(a^*_2 - a^*_1)^2 + (b^*_2 - b^*_1)^2}$ 来计算相对于观察角的色移, a^* 和 b^* 是当以参照入射照射角(其可包括法向入射或者偏离法向入射约6度)观察时的(透射或反射中)的坐标(即, a^*_1 和 b^*_1), 以及当以偏离入射照射角的入射照射角观察时的坐标(即, a^*_2 和 b^*_2), 前提是入射照射角不同于参照入射照射角, 并且在一些情况下, 入射照射角与参照入射照射角偏差至少约2度或者约5度。在一些情况下, 当在光源下, 以不同于参照入射照射角的各种入射照射角观察时, 制品展现出小于或等于5的色移。在一些情况下, 色移约为小于或等于4、小于或等于3、小于或等于2.5、小于或等于2、小于或等于1.9、小于或等于1.8、小于或等于1.7、小于或等于1.6、小于或等于1.5、小于或等于1.4、小于或等于1.3、小于或等于1.2、小于或等于1.1、小于或等于1、小于或等于0.9、小于或等于0.8、小于或等于0.7、小于或等于0.6、小于或等于0.5、小于或等于0.4、小于或等于0.3、小于或等于0.2、或者小于或等于0.1。在一些实施方式中, 色移可以约为0。

[0111] 用于测量角度色移的光源可以包括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, 或者更具体来说, 在CIE F2光源下, 当以偏离参照照射角的入射照射角观察时, 制品展现出小于或等于约5的反射率和/或透射率的角度色移。

[0112] 参照照射角可以包括法向入射, 偏移法向入射5度、偏移法向入射6度、偏移法向入射10度、偏移法向入射15度、偏移法向入射20度、偏移法向入射25度、偏移法向入射30度、偏移法向入射35度、偏移法向入射40度、偏移法向入射50度、偏移法向入射55度、或者偏移法向入射60度, 前提是参照照射角与入射照射角之间的差异至少约为1度、2度或者约为5度。相对于参照照射角, 入射照射角可以是偏离参照照射角约为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。当参照照射角是法向入射时, 制品在约为2-80度(例如, 约为10-80度或者约为20-80度)的所有入射照射角以及沿着所有入射照射角可展现出本文所述的反射和/或透射中的角度色移。在一些实施方式中, 当入射照射角与参照照射角之差至少约为1度、2度或者约为5度时, 制品在约为2-80度(例如, 约为10-80度或者约为20-80度)的所有入射照射角以及沿着所有入射照射角可展现出本文所述的反射和/或透射中的角度色移。在一个例子中, 在偏离等于法向入射的参照照射角约为2-60度、约为5-60度、或者约为10-60度的范围内的任意入射照射角时, 制品可展现出小于或等于5(例如, 小于或等于4、小于或等于3或者小于或等于约2)的反射和/或透射的角度色移。在其他例子中, 当参照照射角是10度以及入射照射角偏离参照照射角约为12-60度、约为15-60度、或者约为20-60度的任意角度时, 制品可展现出小于或等于5(例如, 小于或等于4、小于或等于3或者小于或等于约2)的反射和/或透射的角度色

移。

[0113] 在一些实施方式中,可以在参照照射角(例如法向入射)和入射照射角之间的约为20-80度的所有角度测量角度色移。换言之,可以在约为0-20度、约为0-30度、约为0-40度、约为0-50度、约为0-60度、或者约为0-80度的所有角度,测量角度色移并且其可以小于约5或者小于约2。

[0114] 在一些情况下,可以将制品透射色移、制品反射色移和/或角度色移限定为距离参照点小于或等于1的半径、小于或等于0.5的半径或者小于或等于约0.2的半径,这是根据所用光源所确定的。当使用D65时,可以从($L^*=96.9$, $a^*=-0.01$, $b^*=0.15$)的参照点以及约为10度的入射照射角来确定半径。在另一个实施方式中,当使用F2时,可以在约为5-60度的入射照射角,从($L^*=33.8$, $a^*=0.07$, $b^*=-0.52$)的参照点确定半径。

[0115] 基材110可以是无机的,并且可以包括无定形基材、晶体基材或其组合。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。在一些实施方式中,基材可以是有机物的,具体来说,基材可以是聚合物的。合适的聚合物的例子包括但不限于:热塑性物质,包括聚苯乙烯(PS)(包括苯乙烯共聚物和掺混物)、聚碳酸酯(PC)(包括共聚物和掺混物)、聚酯(包括共聚物和掺混物,包括聚乙二醇对苯二甲酸酯和聚乙二醇对苯二甲酸酯共聚物)、聚烯烃(PO)和环聚烯烃(环PO)、聚氯乙烯(PVC)、丙烯酸聚合物,包括聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)(包括共聚物和掺混物)、热塑性氨基甲酸酯(TPU)、聚醚酰亚胺(PEI),以及这些聚合物的相互掺混物。其他示例性聚合物包括环氧树脂、苯乙烯类树脂、酚醛类树脂、三聚氰胺树脂和硅酮树脂。

[0116] 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%或更大的平均断裂应变。

[0117] 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。

[0118] 在一个或多个实施方式中,基材110可以是无定形的,并且可以包括可经过强化或者未经过强化的玻璃。合适的玻璃的例子包括钠钙玻璃、不含碱的玻璃、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)。

[0119] 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,基材在光波长区域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,或者可以在光波长区域展现出小于约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。

[0120] 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。

[0121] 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。

[0122] 一旦形成,可以对基材110进行强化以形成经强化的基材。如本文所用术语“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。

[0123] 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℃,而浸入时间约为15分钟至高至40小时。但是,也可以采用与上述不同的温度和浸入时间。

[0124] 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,玻璃基材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12/500,650号和美国专利第8,312,739号的内容全文参考结合于此。

[0125] 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:

$$[0126] \quad CT = (CS \cdot DOL) / (t - 2DOL) \quad (1),$$

[0127] 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)。

[0128] 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。

[0129] 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SiO₂、B₂O₃和Na₂O,其中,(SiO₂+B₂O₃)≥66摩尔%,并且Na₂O≥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K₂O、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SiO₂;7-15摩尔%的Al₂O₃;0-12摩尔%的B₂O₃;9-21摩尔%的Na₂O;0-4摩尔%的K₂O;0-7摩尔%的MgO;以及0-3摩尔%的CaO。

[0130] 适合基材的另一种示例性玻璃组合物包含:60-70摩尔%的SiO₂;6-14摩尔%的Al₂O₃;0-15摩尔%的B₂O₃;0-15摩尔%的Li₂O;0-20摩尔%的Na₂O;0-10摩尔%的K₂O;0-8摩

尔%的MgO;0-10摩尔%的CaO;0-5摩尔%的ZrO₂;0-1摩尔%的SnO₂;0-1摩尔%的CeO₂;小于50ppm的As₂O₃;以及小于50ppm的Sb₂O₃;其中12摩尔% $\leq$ (Li₂O+Na₂O+K₂O) $\leq$ 20摩尔%,以及0摩尔% $\leq$ (MgO+CaO) $\leq$ 10摩尔%。

[0131] 适合基材的另一种示例性玻璃组合物包含:63.5-66.5摩尔%的SiO₂;8-12摩尔%的Al₂O₃;0-3摩尔%的B₂O₃;0-5摩尔%的Li₂O;8-18摩尔%的Na₂O;0-5摩尔%的K₂O;1-7摩尔%的MgO;0-2.5摩尔%的CaO;0-3摩尔%的ZrO₂;0.05-0.25摩尔%的SnO₂;0.05-0.5摩尔%的CeO₂;小于50ppm的As₂O₃;以及小于50ppm的Sb₂O₃;其中14摩尔% $\leq$ (Li₂O+Na₂O+K₂O) $\leq$ 18摩尔%,且2摩尔% $\leq$ (MgO+CaO) $\leq$ 7摩尔%。

[0132] 在一个具体实施方式中,适用于基材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SiO₂,在另一些实施方式中至少58摩尔%的SiO₂,以及其他实施方式中至少60摩尔%的SiO₂,其中比例 $\frac{Al_2O_3 + B_2O_3}{\sum \text{改性剂}} > 1$,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SiO₂;9-17摩尔%的Al₂O₃;2-12摩尔%的B₂O₃;8-16摩尔%的Na₂O;以及0-4摩尔%的K₂O,其中比例 $\frac{Al_2O_3 + B_2O_3}{\sum \text{改性剂}} > 1$ 。

[0133] 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SiO₂;12-16摩尔%的Na₂O;8-12摩尔%的Al₂O₃;0-3摩尔%的B₂O₃;2-5摩尔%的K₂O;4-6摩尔%的MgO;以及0-5摩尔%的CaO,其中66摩尔% $\leq$ SiO₂+B₂O₃+CaO $\leq$ 69摩尔%;Na₂O+K₂O+B₂O₃+MgO+CaO+SrO $>$ 10摩尔%;5摩尔% $\leq$ MgO+CaO+SrO $\leq$ 8摩尔%;(Na₂O+B₂O₃)-Al₂O₃ $\leq$ 2摩尔%;2摩尔% $\leq$ Na₂O-Al₂O₃ $\leq$ 6摩尔%;以及4摩尔% $\leq$ (Na₂O+K₂O)-Al₂O₃ $\leq$ 10摩尔%。

[0134] 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Al₂O₃和/或ZrO₂或者大于或等于4摩尔%的Al₂O₃和/或ZrO₂。

[0135] 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Al₂O₃。这种单晶基材称作蓝宝石。其他合适的晶体材料包括多晶氧化铝层和/或尖晶石(MgAl₂O₄)。

[0136] 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Li₂O-Al₂O₃-SiO₂体系(即,LAS体系)玻璃陶瓷、MgO-Al₂O₃-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。

[0137] 根据一个或多个实施方式的基材110可具有约为100 μ m至约5mm的物理厚度。示例性基材110的物理厚度范围约为100-500 μ m,例如,100、200、300、400或500 μ m。其他示例性基材110的物理厚度范围约为500-1000 μ m,例如500、600、700、800、900或者1000 μ m。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。

[0138] 本文的第三个方面属于形成本文所述的涂层材料的方法。在一个或多个实施方式中,该方法包括采用化学气相沉积过程形成涂层材料。在具体实施方式中,可以采用等离子

体强化的化学气相沉积过程来形成涂层材料。不希望受限于理论,此类工艺实现了更大或更快的沉积速率,这是相比于通过物理气相沉积过程通常实现的速率而言。此外,本文所述的方法可以包括在形成涂层材料的过程中,选择性地蚀刻掉形成的涂层材料、沉积室,或者它们两者。在此类实施方式中,得到的涂层材料展现出在缺陷尺寸、缺陷类型和缺陷频率方面而言较少的缺陷。如本文所述,材料可以形成为一层或多层。

[0139] 在一个或多个实施方式中,方法包括:将源气体引入室内,以及如本文所述通过化学气相沉积在基材上形成涂层材料。方法可包括通过感应耦合等离子体(ICP)方法、电子回旋共振(ECR)或电容耦合平行板方法在室中产生等离子体。源气体可以包括以下任意一种或多种:硅源气体、铝源气体和氮源气体。在一个或多个实施方式中,硅源气体可以包括硅烷,铝源气体可以包括 AlCl_3 、三甲基铝 $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ 或者其他已知的铝源气体,以及氮源气体可以包括氮气、氮氧化物、氨或其组合。在一些实施方式中,可以将额外气体引入室内,例如,氢源气体(例如,硅烷或氢气)、碳源气体(例如,一氧化碳、二氧化碳、乙炔、丁烷和甲烷)、氧气、氟源气体(例如,四氟化硅和氟碳化合物)、硼源气体(例如, B_2H_6 、 BF_3 或其他已知硼源),或其组合。沉积组合物可以小于或等于约 550°C 或者小于或等于约 150°C 。在一个或多个实施方式中,方法可包括在形成涂层材料之前,将基材引入室内。方法可包括在涂层材料与基材之间或者在涂层材料的顶上形成一层或多层额外层。任选地,方法可包括在形成涂层材料和/或任意一层或多层额外层之前的一个或多个清洁步骤。

[0140] 实施例

[0141] 通过以下实施例进一步阐述各个实施方式。

[0142] 在以下实施例中,在购自康宁有限公司的商标名为Eagle XG™的基材上形成根据本文所述实施方式的涂层材料和已知材料的层。采用单F-K振子模型,用n&k分析仪(加利福尼亚州圣何塞市的n&k技术有限公司)(包括所附软件)测量层的厚度、折射率和光学带隙。根据布氏压痕计硬度测试测量硬度,以及采用本领域已知的方法利用布氏压痕计测量杨氏模量。

[0143] 通过核反应分析(NRA)采用 6.38MeV 的 ^{15}N 束的 $2\mu\text{C}$ 充电,来测量层的氢含量。通过X射线光电子光谱法(XPS),采用PHI-Quantum 2000XPS仪器,确定除了氢之外的其他组分的层组成。采用XPS单元的厂家提供的软件包来进行数据分析。对于组成测量,从层表面选择 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的区域;在 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的区域的中心选择直径为 0.2mm 的测量点,以及测量 0.2mm 直径点的层组成。然后采用以 4kV 加速的 Ar^+ 离子对 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的区域喷溅某一段时间段,其是不到一分钟至数分钟,导致在表面处约 15W 的电流。在喷溅步骤之后,以相同方式喷溅 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的中心处的 0.2mm 点组成,并再次对区域进行测量。该过程重复数次,直至层的整个深度被喷溅并使得基材暴露出来。以这种方式,获得不同元素的浓度的深度曲线与层厚度的关系。通过对层本体中的每种元素的浓度取平均值来计算层组成(避免表面区域,通常是进入层中约 $20\text{--}200\text{nm}$ 的深度范围并且延伸进入下方基材)。通过多深度组成的标准偏差测得的该组成计算方法的精确度约为 ± 0.5 原子%。采用 Ar 离子的喷溅深度曲线可产生某些元素的优先喷溅,从而通过XPS测得的本体组成可能不同于实际本体组成。没有采用考虑了优先喷溅效应的校正因子;仅采用上文所述方法计算组成。应注意的是,可以对采用上文所述获得的XPS深度曲线与使用用于相当的氮氧化物材料的其他分析技术的本体组成测量进行对比,表明根据本文所述方法测得的XPS深度曲线与通过这些其他技术(Martin, D.M., Enlund, J., Kappertz, O., Jensen, J., "Comparison of XPS and ToF-ERDA Measurement of

High-k Dielectric Materials (高k电介质材料的XPS和ToF-ERDA测量对比)”, 物理学学报:会议系列(Journal of Physics:Conference Series), 100 (2008) 012036) 测得的组成之间的变化大小是小的。

[0144] 实施例1

[0145] 在实施例1A-1F中, 如上文所述形成厚度为400nm且具有如下涂层材料组合物(A-F)的单层: SiNx、SiNxFy、SiOxNy、SiCxNy、SiCxOyNz和SiOxCy。采用等离子体-热Versaline高密度等离子体(“HDP”)CVD工具, 在分开的基材上分别形成单层。等离子体-热Versaline HDPCVD工具是电感耦合等离子体(“ICP”)CVD系统, 其采用2MHz电感耦合等离子体源获得基材偏压的高离子独立性, 其设定为13.56MHz RF供给, 驱动其上放置基材的台板。相比于常规平行板PECVD, 此类系统能够在较低基材温度下沉积完全致密膜。工艺条件包括: 使用硅烷、氮、氢、甲烷、二氧化碳、氮氧化物、氧、氢和四氟化硅的沉积气体(适用的话, 单位为sccm, 如表1所示), 基材温度约为150℃以及压力(P)是12.5或5毫托, 如表1所示。氩气流速为50sccm, 供给到线圈的RF功率是600W或1500W, 如表1所示。表1记录了沉积时间(单位, 秒)。

[0146] 表1: 实施例1A-1F沉积条件

实施 例	时间	P	SiH ₄	N ₂	H ₂	O ₂	N ₂ O	CH ₄	CO ₂	SiF ₄	功率	偏 压	涂层 材料 组成
1A-1	210	12.5	29.5	18.5	29.5	0	0	0	0	0	1500	0	SiNx
1A-2	210	12.5	27	21	0	0	0	0	0	0	1500	0	SiNx
1A-3	210	12.5	29.5	18.5	0	0	0	0	0	0	1500	0	SiNx
1A-4	210	12.5	24	24	0	0	0	0	0	0	1500	0	SiNx
1A-5	210	12.5	22.6	17.4	10	0	0	0	0	0	1500	50	SiNx
1A-6	210	12.5	24	16	10	0	0	0	0	0	1500	50	SiNx
1A-7	210	12.5	22.6	17.4	60	0	0	0	0	0	1500	0	SiNx
1A-8	210	12.5	23.3	16.7	60	0	0	0	0	0	1500	0	SiNx
1A-9	210	12.5	27	21	0	0	0	0	0	0	1500	0	SiNx
1A-10	272	12.5	22.6	17.4	50	0	0	0	0	0	1500	0	SiNx
1A-11	232	12.5	23.7	16.3	0	0	0	0	0	0	1500	20	SiNx
1A-12	236	12.5	23.7	16.3	0	0	0	0	0	0	1500	0	SiNx
1A-13	210	12.5	27	21	0	0	0	0	0	0	1500	0	SiNx
1A-14	221.1	12.5	25.7	20	2.4	0	0	0	0	0	1500	0	SiNx
1A-15	233.3	12.5	24.3	18.9	4.8	0	0	0	0	0	1500	0	SiNx
1A-16	262.5	12.5	21.6	16.8	9.6	0	0	0	0	0	1500	0	SiNx
1A-17	420	12.5	13.5	10.5	24	0	0	0	0	0	1500	0	SiNx

实施 例	时间	P	SiH ₄	N ₂	H ₂	O ₂	N ₂ O	CH ₄	CO ₂	SiF ₄	功率	偏 压	涂层材 料组成
---------	----	---	------------------	----------------	----------------	----------------	------------------	-----------------	-----------------	------------------	----	--------	------------

[0149]

1B-1	210	12.5	24	21	0	0	0	0	0	3	1500	0	SiN _x F _y
1B-2	210	12.5	18	21	0	0	0	0	0	9	1500	0	SiN _x F _y
1B-3	210	12.5	13.5	21	0	0	0	0	0	13.5	1500	0	SiN _x F _y

[0150]

实施 例	时间	P	SiH ₄	N ₂	H ₂	O ₂	N ₂ O	CH ₄	CO ₂	SiF ₄	功率	偏 压	涂层材 料组成
1C-1	240	12.5	22.6	17.4	0	0	3	0	0	0	1500	0	SiO _x N _y
1C-2	240	12.5	22.6	17.4	0	0	5	0	0	0	1500	0	SiO _x N _y
1C-3	240	12.5	22.6	17.4	0	2	0	0	0	0	1500	0	SiO _x N _y
1C-4	240	12.5	22.6	17.4	0	10	0	0	0	0	1500	0	SiO _x N _y
1C-5	210	12.5	25.9	20.1	0	2	0	0	0	0	1500	0	SiO _x N _y
1C-6	210	12.5	24.8	19.3	0	4	0	0	0	0	1500	0	SiO _x N _y
1C-7	210	12.5	23.6	18.4	0	6	0	0	0	0	1500	0	SiO _x N _y

[0151]

实施 例	时间	P	SiH ₄	N ₂	H ₂	O ₂	N ₂ O	CH ₄	CO ₂	SiF ₄	功率	偏 压	涂层材 料组成
1D-1	240	12.5	22.6	17.4	0	0	0	5	0	0	1500	0	SiC _x N _y
1D-2	240	12.5	22.6	17.4	0	0	0	50	0	0	1500	0	SiC _x N _y
1D-3	210	12.5	25.9	20.1	0	0	0	2	0	0	1500	0	SiC _x N _y
1D-4	210	12.5	24.8	19.3	0	0	0	4	0	0	1500	0	SiC _x N _y
1D-5	210	12.5	21.4	16.6	0	0	0	10	0	0	1500	0	SiC _x N _y

[0152]

实施 例	时间	P	SiH ₄	N ₂	H ₂	O ₂	N ₂ O	CH ₄	CO ₂	SiF ₄	功率	偏 压	涂层材料 组成
1E-1	240	12.5	22.6	17.4	0	0	0	0	3	0	1500	0	SiC _x O _y N _z
1E-2	240	12.5	22.6	17.4	0	0	0	0	10	0	1500	0	SiC _x O _y N _z

[0153]

实施 例	时间	P	SiH ₄	N ₂	H ₂	O ₂	N ₂ O	CH ₄	CO ₂	SiF ₄	功 率	偏 压	涂层材 料组成
1F-1	300	5	15	0	0	0	0	20	10	0	600	30	SiO _x C _y

[0154]

1F-2	300	5	15	0	0	0	0	15	15	0	600	30	SiO _x C _y
1F-3	300	5	15	0	0	10	0	20	0	0	600	30	SiO _x C _y
1F-4	300	5	15	0	0	15	0	15	0	0	600	30	SiO _x C _y

[0155] 在基材上形成了层之后,使用NRA和XPS来测量每层中的组成范围。然后采用布氏压痕计硬度测试来测量每层的硬度。在图4中,将测得的层硬度相对于氮(原子%)与硅(原子%)的组成比进行绘制。如图4所示,展现出大于或等于约0.8(或者大于或等于约0.85)的氮(原子%)与硅(原子%)的组成比的层还展现出大于或等于约15GPa或者大于或等于约17GPa的硬度。这些值可以与具有相似厚度但是通过喷溅或PVD过程形成的SiN_x层进行对

比。当氮(原子%)与硅(原子%)的组成比约为0.75时,PVD形成的SiN_x层展现出最大硬度。

[0156] 图5显示实施例1A-1F的层所测得的硬度相对于氮量(单位,原子%)所绘制的情况。如图5所示,氮含量大于约30原子%或者大于约35原子%(但是小于约40-41原子%)的层展现出大于或等于约17GPa的硬度。

[0157] 在图6中,将实施例1A-1F的层所测得的硬度相对于硅量(单位,原子%)进行绘制。如图6所示,硅含量约为37-43原子%的层展现出最大硬度(即,约27GPa)。

[0158] 图7显示实施例1B-1E测得的层硬度与层中阴离子的氧、碳和氟分数(即,氧、氮、氟和碳含量之和,单位是原子%)的关系。如图7所示,随着氮量降低,层的硬度下降。阴离子的氧、碳和/或氟分数小于约0.2的层展现出大于或等于约15GPa的硬度。

[0159] 在图8中,将实施例1A-1F的层所测得的硬度相对于氢量(单位,原子%)进行绘制。氢含量约为18原子%的层展现出最高硬度,氢含量约为15-28原子%的层展现出大于或等于约17GPa的硬度。

[0160] 测量实施例1A-1F的层的光学带隙和折射率值。图9显示测得的层硬度与光学带隙的关系。通常来说,展现出大于或等于约3.5eV(3.5eV是约为354nm的波长)的光学带隙的涂层材料还会在至少一部分的光波长区域(例如,约为380-700nm或者3.26-1.77eV)上展现出最小光吸收。因此,这些涂层材料穿透整个可见光谱,而没有发生明显吸收且看上去是无色的。图9显示硬度高于15GPa的层具有3.5-5eV的光学带隙。图10和图10A分别绘制了实施例1A-1F所测得的硬度与波长632nm处测得的折射率的关系。在约为1.90-1.95的折射率范围,测得的硬度达到最大值。展现出大于约15GPa的硬度的层还展现出约为1.8-2.1的折射率。图11显示632nm处的折射率与光学带隙的关系。观察到SiN_x、SiO_xN_y和SiN_xF_y层位于一线(lie in a line)。对于给定带隙范围,含碳层展现出较低的折射率,或者对于给定折射率,其展现出较低的带隙。这与硬度结果是一致的,这看上去表明具有碳的层展现出较低密度。不希望受限于理论,相信光学带隙的突然下降表明Si-Si或C-C键相对于材料中的Si-N键的增加。因此,在此类材料中,观察到硬度的下降和光学带隙的下降。

[0161] 实施例2

[0162] 在实施例2A-2D中,如上文所述形成厚度约为2000nm且具有如下涂层材料组合物(A-D)的单层:SiN_x、SiN_xF_y和SiO_xN_y、SiC_xN_y。采用等离子体-热Versaline HDP工具,在分开的基材上分别形成单层。工艺条件包括:使用硅烷、氮、氢、甲烷、氧和四氟化硅的沉积气体(适用的话,单位为sccm,如表2所示),基材温度约为150℃以及压力是12.5毫托,如表2所示。氩气流速为50sccm,供给到线圈的RF功率是600W或1500W,如表2所示。表2记录了沉积时间(单位,秒)。

[0163] 表2:实施例2A-2D沉积条件

[0164]

实施 例	时间	压力	SiH ₄	N ₂	H ₂	涂层材料组 成
2A-1	1100	12.5	28	20	0	SiN _x
2A-2	1100	12.5	27.5	20.5	0	SiN _x
2A-3	1100	12.5	27	21	0	SiN _x
2A-4	1100	12.5	26.5	21.5	0	SiN _x
2A-5	1100	12.5	26	22	0	SiN _x
2A-6	1100	12.5	30	18	0	SiN _x
2A-7	1100	12.5	32	16	0	SiN _x
2A-8	1100	12.5	24	24	0	SiN _x
2A-9	1100	12.5	22	26	0	SiN _x

[0165]

实施 例	时间	压力	SiH ₄	N ₂	SiF ₄	涂层材料组 成
2B-1	1080.7	12.5	27	21	0	SiN _x
2B-2	945.6	12.5	24	21	3	SiN _x F _y
2B-3	634.7	12.5	18	21	9	SiN _x F _y
2B-4	529.1	12.5	13.5	21	13.5	SiN _x F _y

[0166]

实施 例	时间	压力	SiH ₄	N ₂	O ₂	涂层材料组 成
2C-1	1071.2	12.5	27	21	0	SiN _x
2C-2	1059.1	12.5	25.9	20.1	2	SiO _x N _y
2C-3	1032.4	12.5	24.8	19.3	4	SiO _x N _y
2C-4	1063.5	12.5	23.6	18.4	6	SiO _x N _y

[0167]	实施 例	时间	压力	SiH ₄	N ₂	CH ₄	涂层材料组 成
	2D-1	1071.2	12.5	27	21	0	SiN _x
	2D-2	1105	12.5	25.9	20.1	2	SiC _x N _y
	2D-3	1115.7	12.5	24.8	19.3	4	SiC _x N _y
	2D-4	1105	12.5	21.4	16.6	10	SiC _x N _y

[0168] 在基材上形成了实施例2A-2D的层之后,使用NRA和XPS来测量每层中的组成。然后采用布氏压痕计硬度测试来测量每层的硬度。图12绘制了实施例2A-2D所测得的硬度值与氮(原子%)-硅(原子%)的组成比之间的关系图。如图12所示,包括大于或等于约0.8(或者大于或等于约0.85)的N:Si组成比(原子%)的层展现出大于或等于约15GPa或者大于或等于约17GPa的硬度。如同实施例1A-1F,这些组成比的值可以与具有相似厚度但是通过喷溅或PVD过程形成的已知SiN_x层进行对比。当氮(原子%)与硅(原子%)的组成比约为0.75时,PVD形成的SiN_x层展现出最大硬度。

[0169] 图13显示实施例2B-2D测得的硬度与层中氟量、氧量和碳量(单位,原子%)的关系图。氟、氧和碳中的任意一种或多种小于约7原子%的层展现出大于或等于约17GPa的硬度。不希望受限于理论,但是看上去包含少量碳相比于类似的少量氟或氧添加,可以使得硬度增加至更大的程度。因此,在一些实施方式中,涂层材料可包含高至约4原子%的碳。

[0170] 图14显示实施例2A-2D测得的硬度值与层在约632nm波长处测得的折射率的关系图。硬度大于约17GPa的层还展现出约为1.85-2.05的折射率。

[0171] 实施例3

[0172] 在实施例3A-3H中,采用等离子体-热Versaline HDP工具,添加基材偏压和/或氢,分别在分开的基材上形成厚度约为2000nm且具有SiN_x组成的单层。工艺条件包括:使用硅烷、氮和氢的沉积气体(适用的话,单位为sccm,如表3所示),基材温度约为150℃以及压力是12.5毫托,如表3所示。氩气流速为50sccm,供给到线圈的RF功率是1500W。表3记录了沉积时间(单位,秒)。

[0173] 表3:实施例3A-3H沉积条件

[0174]

实施 例	时间	SiH ₄	N ₂	H ₂	偏压	涂层 材料 组成
3A	1100	27	21	0	0	SiN _x
3B	1100	27	21	0	10	SiN _x
3C	1100	27	21	0	20	SiN _x
3D	1100	27	21	0	50	SiN _x
3E	1375	21.6	16.8	9.6	0	SiN _x
3F	2200	13.5	10.5	24	0	SiN _x
3G	1375	21.6	16.8	9.6	50	SiN _x
3H	2200	13.5	10.5	24	50	SiN _x

[0175] 表4显示层所测得的应力,厚度,光学带隙,约为632nm处的折射率n和k值,杨氏模量(E),以及硬度(H)值。基材偏压和氢添加这两者的主要影响是通过使得应力甚至更为压缩来降低层中应力。注意的是,应力是负值表明是压缩应力,而应力是正值表明拉伸应力。层中的应力过度会导致下方基材的不可接受的弓形。可以通过在基材的相对侧上布置第二层(或“应力抵消层”)(其可以抵消第一层的应力),从而减轻此类不合乎希望的弓形。需要小于|300GPa|(绝对值)的应力从而在没有应力抵消层的情况下产生充分平坦的经涂覆基材。偏压和氢添加对于其他性质,例如硬度、折射率和带隙的影响较不明显。对于一定的折射率降低和光学带隙增加,硬度增加约1GPa是可能的。

[0176] 表4:实施例3A-3H所测得的性质

[0177]

实施 例	应力 (MPa)	厚度 (Å)	光学带 隙(eV)	n ₆₃₂	k ₆₃₂	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

[0178] 实施例4

[0179] 在实施例4A-4H中,采用应用材料有限公司提供的P5000平行板CVD,以约为400℃的基材温度,分别在分开的基材上形成厚度约为2000nm且组成为SiN_x的(如上文实施例所

述的)近峰值硬度的单层,从而显示较高的基材温度和较低的离子化对于层性质的影响。所使用的沉积工艺条件如表5所示。如表5所示,采用沉积气体硅烷、氨、氢和氮,流量单位是sccm。压力从2托变化至约为6托,如表5所示。表5还列出了沉积时间(单位,秒)、提供的RF功率(单位,瓦特)以及板之间的电极间隙(密耳)。

[0180] 表5:实施例4A-4H沉积条件

实施 例	SiH ₄	NH ₃	H ₂	N ₂	压力	功率 (RF)	间隙	时间
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

[0182] 表6显示实施例2所述的实施例4A-4H以及实施例2A-1至2A-9的层所测得的厚度,光学带隙,约为632nm处的折射率n和k值,杨氏模量(E),以及硬度(H)值。采用高基材温度的平行板PECVD形成的层(实施例4A-4H)显示出与采用较低基材温度(实施例2A-1至2A-9,150℃)的ICP CVD形成的层相似的硬度/模量和折射率范围;但是,实施例4A-4H的层展现出比实施例2A-1至2A-9的层略微更大的带隙。

[0183] 表6:实施例4A-H以及实施例2A-1至2A-9所测得的性质

实施 例	应力 (MPa)	厚度 (Å)	光学带 隙(eV)	n ₆₃₂	k ₆₃₂	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

[0185]

实施 例	应力 (MPa)	厚度 (Å)	光学带 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

[0186] 实施例4E的氢含量约为22.6原子%。通过布氏压痕计测试测量布置在基材上的实施例4E的层硬度,其约为18.3GPa。实施例4E的层厚度约为453纳米。比较例4I包括布置在与实施例4E相同基材上的三子层结构。实施例4I的三子层结构包括:布置在基材上的113纳米厚的 Al_2O_3 子层,布置在 Al_2O_3 层上的2微米厚的氧氮化铝子层,以及布置在氧氮化铝层上的32纳米厚的 SiO_2 子层。比较例4I的所有子层都采用溅射工艺形成。实施例4E和比较例4I的表面分别都用200克负荷、500克负荷、1000克负荷和2000克负荷的维氏压痕计压痕,以确定维氏压痕断裂阈值。在每个负荷下,实施例4E和比较例4I的每一个的五个样品进行测试(即,分别测试总计20个样品)。表7显示展现出开裂的实施例4E的样品数量。当超过一半的样品展现出开裂时,达到维氏压痕断裂阈值。如表7所示,实施例4E在2000g的负荷下没有达到阈值。所述实施例4I的超过一半的样品在100g的负荷下展现出开裂。

[0187] 表7:实施例4E的维氏压痕断裂结果

实施 例	维氏压痕负荷(克)			
	200	500	1000	2000
4E	5个中0个	5个中0个	5个中0个	5个中1个

[0189] 图15显示实施例4E和比较例4I在200克负荷压痕之后的光学显微照片(200倍放大倍数)。图16显示实施例4E和比较例4I在1000克负荷压痕之后的光学显微照片(200倍放大倍数)。在图15和16中,每个显微图所示的比例尺是200微米长度。

[0190] 如图15和16所示,比较例4I在压痕角落展现出开裂;而实施例4E相对不含此类开裂,这表明实施例4E展现出比比比较例4I更大的负荷下的抗断裂性。此外,比较例4I在比实施例4E的低的负荷下展现出此类裂纹。

[0191] 实施例5

[0192] 模型实施例5包括组成为 SiO_xNyCz 的层,其展现出大于或等于约19GPa的最大硬度(这是通过布氏压痕计测试测得的),大于约4.5eV的光学带隙,在约为400nm波长处小于约 3^{-4} 的吸收(k)。层包含大于约30原子%的氮含量,大于约40原子%的硅和铝总量,约为1-25原子%的氢含量,约为0-7.5原子%的氧含量,以及约为0-10原子%的碳含量。模型实施例5

的层可任选地包含氟和/或硼。

[0193] 实施例6

[0194] 在实施例6A-6F中,采用应用材料有限公司提供的P5000平行板CVD,在约为400℃的基材温度下,分别在分开的基材上形成厚度约为20,000埃(2000nm)至约为30,000埃(3000nm)且组成为 SiO_xNyCz 的单层。所使用的沉积工艺条件如表8所示。如表8所示,采用沉积气体硅烷和氨,显示硅烷流速(单位是sccm)。氮气流速保持恒定在2000sccm。压力恒定在约为4.5托,以及RF功率也保持恒定在约625瓦特。表8还列出了沉积时间(单位,秒)、提供的RF功率(单位,瓦特)以及板之间的电极间隙(密耳)。表8还显示带隙(eV),632nm波长处的折射率(RI),632nm波长处的吸收系数(k),杨氏模量E(GPa)和硬度H(GPa)。

[0195] 表8:实施例6A-6F沉积条件和测得的性质

[0196] 实 施 例	SiH ₄	间隙(密耳)	时间	厚度(Å)	间隙(eV)	RI	k	E	H	E/H	H/E	
[0197]	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

[0198] 在图17中,对实施例6A-6F的硬度值与折射率进行绘制。在图17中,还绘制了(采用等离子体-热Versaline HDP工具和约为150℃基材温度形成的)实施例2A-1至2A-9的硬度值和折射率值,以对比基材温度的作用。如表8所示,实施例6C和6D展现出最大硬度值(即,分别为21GPa和18GPa),同时还展现出最大带隙值(即,分别为5.49eV和5.24eV)。不希望受限于理论,相信在最大透过率时存在最高硬度,因为较高的硬度使得Si-N键合最大化。

[0199] 实施例7

[0200] 实施例7包括具有基材的制品,所述基材具有主表面和布置在主表面上的涂层结构。实施例7所用基材包括具有如下标称组成的玻璃基材:58摩尔%的 SiO_2 、16.5摩尔%的 Al_2O_3 、16.7摩尔%的 Na_2O 、3摩尔%的 MgO 、6.5摩尔%的 P_2O_5 和0.05摩尔%的 SnO_2 。基材的厚度为1mm,并且包括具有如表9所示的涂层结构的经涂覆的基材。

[0201] 表9:实施例7的涂层结构

[0202]

材料	物理厚度 (nm)
玻璃	
SiNx	7.7
SiO ₂	44.1
SiNx	22.8
SiO ₂	26.4
SiNx	38.4
SiO ₂	8.5

[0203]

SiNx	2000
SiO ₂	19.2

[0204] 采用布氏压痕计硬度测试来评估实施例7的制品的硬度和模量。制品展现出19.2GPa的硬度和196GPa的模量。还测量了制品的经涂覆表面的粗糙度,其展现出3.09nm的Rq和2.47nm的Ra。测量裸玻璃基材和经涂覆制品的光学性质,如图18所示。如图18所示,制品的透射率和反射率分别接近裸玻璃基材的透射率和反射率,但是制品展现出高硬度。采用D65光源,在涂覆表面以各种观察角测量的制品的单表面反射色值如表10所示。

[0205] 表10:实施例7的反射色值

[0206]

参照/入射照射角	6 度	20 度	40 度	60 度
	s + p pol 平均	s + p pol 平均	s + p pol 平均	s + p pol 平均
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

[0207] 实施例8

[0208] 实施例8包括具有与实施例7相同基材的制品,所述基材具有主表面和布置在主表面上的涂层结构。基材包括经涂覆基材,其具有如表11所示的涂层结构。

[0209] 表11:实施例8的涂层结构

[0210]

材料	物理厚度 (nm)
玻璃	
SiNx	16.3
SiO ₂	40.1

[0211]

SiNx	116.2
SiO ₂	25.6
SiNx	20.6
SiO ₂	73.1
SiNx	24.9
SiO ₂	25.2
SiNx	82.8
SiO ₂	83.1

[0212] 采用布氏压痕计硬度测试来评估实施例8的制品的硬度和模量。制品展现出11.4GPa的硬度和99GPa的模量。测量了制品的经涂覆表面的粗糙度,其展现出1.65nm的Rq和1.31nm的Ra。测量裸玻璃基材和经涂覆制品的光学性质,如图19所示。如图19所示,相比于裸玻璃基材,制品的透射率和反射率甚至分别都得到了改善。采用D65光源,在涂覆表面以各种观察角测量的制品的单表面反射色值如表12所示。

[0213] 表12:实施例8的反射色值

[0214]

参照/入射照射角	6 度	20 度	40 度	60 度
	s + p pol 平均	s + p pol 平均	s + p pol 平均	s + p pol 平均
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

[0215] 实施例9

[0216] 实施例9包括具有与实施例7相同基材的制品,所述基材具有主表面和布置在主表面上的涂层结构。基材包括经涂覆基材,其具有如表13所示的涂层结构。

[0217] 表13:实施例9的涂层结构

[0218]

材料	物理厚度 (nm)
----	-----------

玻璃	
SiNx	7.7
SiO ₂	44.1
SiNx	22.8
SiO ₂	26.4
SiNx	38.4
SiO ₂	8.5
SiNx	2000
SiO ₂	17.2
SiNx	52.7
SiO ₂	22.1
SiNx	154.8
SiO ₂	83.2

[0219] 采用布氏压痕计硬度测试来评估实施例9的制品的硬度和模量。制品展现出15.8GPa的硬度和140GPa的模量。还测量了制品的经涂覆表面的粗糙度,其展现出3.31nm的Rq和2.66nm的Ra。测量裸玻璃基材和经涂覆制品的光学性质,如图20所示。如图20所示,相比于裸玻璃基材,制品的透射率和反射率甚至分别都得到了改善。采用D65光源,在涂覆表面以各种观察角测量的制品的单表面反射色值如表14所示。

[0220] 表14:实施例9的反射色值

[0221]	参照/入射照射角	6 度	20 度	40 度	60 度
		s + p pol 平均	s + p pol 平均	s + p pol 平均	s + p pol 平均
	x	0.3306	0.3348	0.3379	0.3242
	y	0.3095	0.3228	0.3585	0.3479
[0222]	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

[0223] 实施例10

[0224] 实施例10包括具有与实施例7相同基材的制品,所述基材具有主表面和布置在主表面上的涂层结构。基材包括经涂覆基材,其具有如表15所示的涂层结构。

[0225] 表15:实施例10的涂层结构

[0226]

材料	物理厚度 (nm)
玻璃	
SiNx	9.2
SiO ₂	57.05
SiNx	27.89

SiO ₂	33.12
SiN _x	51.62
SiO ₂	10
SiN _x	2000
SiO ₂	10
SiN _x	64.58
SiO ₂	13.18
SiN _x	90.15
SiO ₂	10
SiN _x	67.82
SiO ₂	17.88
SiN _x	167.3
SiO ₂	80.44

[0227] 采用布氏压痕计硬度测试来评估实施例10的制品的硬度和模量。制品展现出16.6GPa的硬度和151GPa的模量。测量了制品的经涂覆表面的粗糙度,其展现出3.65nm的Rq和2.91nm的Ra。测量裸玻璃基材和经涂覆制品的光学性质,如图21所示。如图21所示,相比于裸玻璃基材,制品的透射率和反射率分别是相当的或者甚至分别都得到了改善。采用D65光源,在涂覆表面以各种观察角测量的制品的单表面反射色值如表16所示。

[0228] 表16:实施例10的反射色值

参照/入射照射角	6 度	20 度	40 度	60 度
	s + p pol 平均	s + p pol 平均	s + p pol 平均	s + p pol 平均
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

[0230] 采用TEM评估实施例10的涂层结构的微结构。如图22A-22E所示,层不是完全致密的,并且可以看到一些孔。

[0231] 图23-25显示采用EDS评估的涂层结构的组成与厚度的关系。图23显示涂层结构的整个厚度,图24显示涂层结构(从玻璃开始)第一个600nm的放大图,以及图25显示涂层结构(从玻璃开始)第一个400nm的放大图。如图24和图25更清楚所示,沿着0nm至600nm的厚度, Si量是较为恒定的。氮量和氧量对于不同层是交替的。例如,第一个100nm具有约70-80原子%的氧,几乎没有氮。沿着从100nm到约250nm的深度,氮量约为50-70原子%,而沿着相同深度,氧量小于10原子%。随着层组成变化,氮和氧水平以这种方式交替。

[0232] 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。

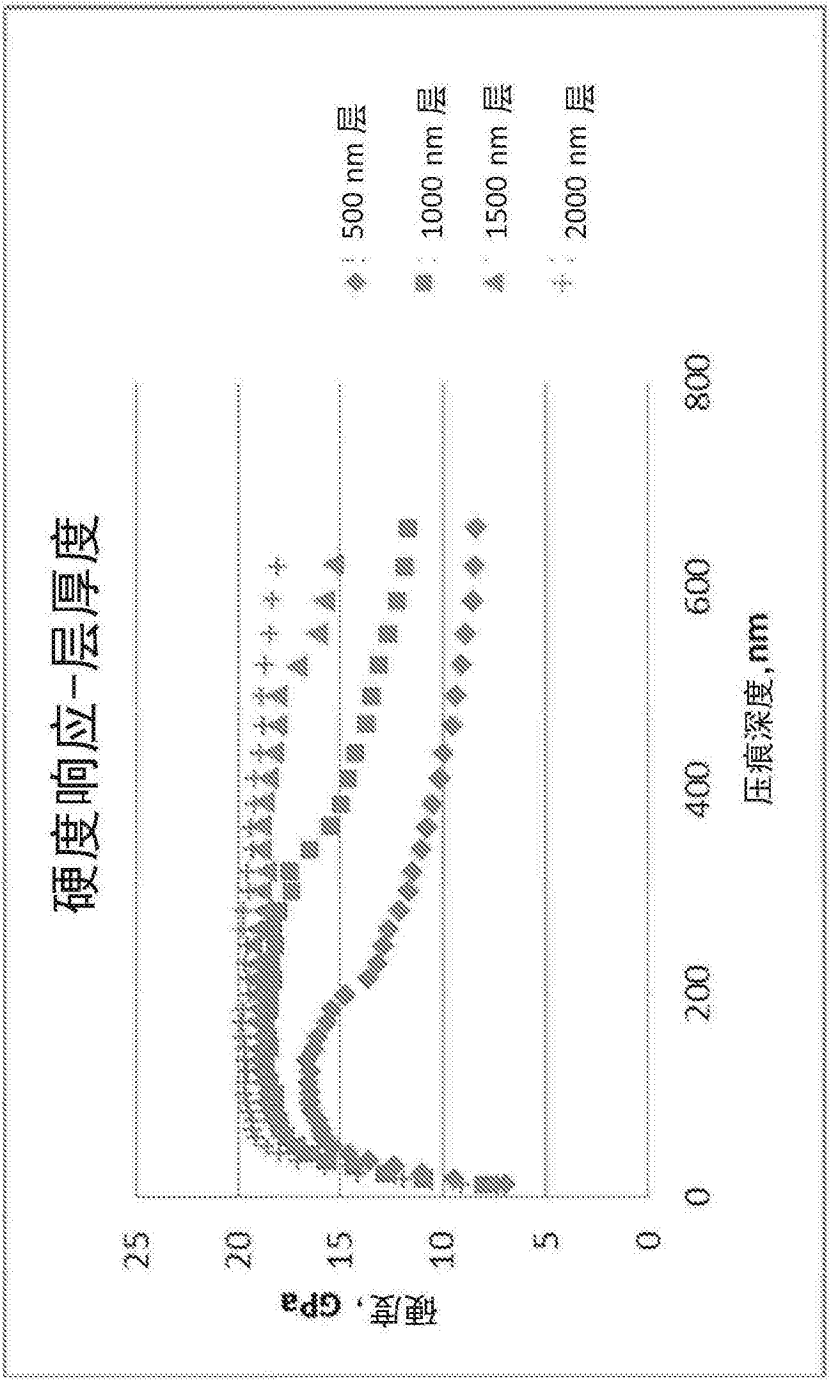


图1

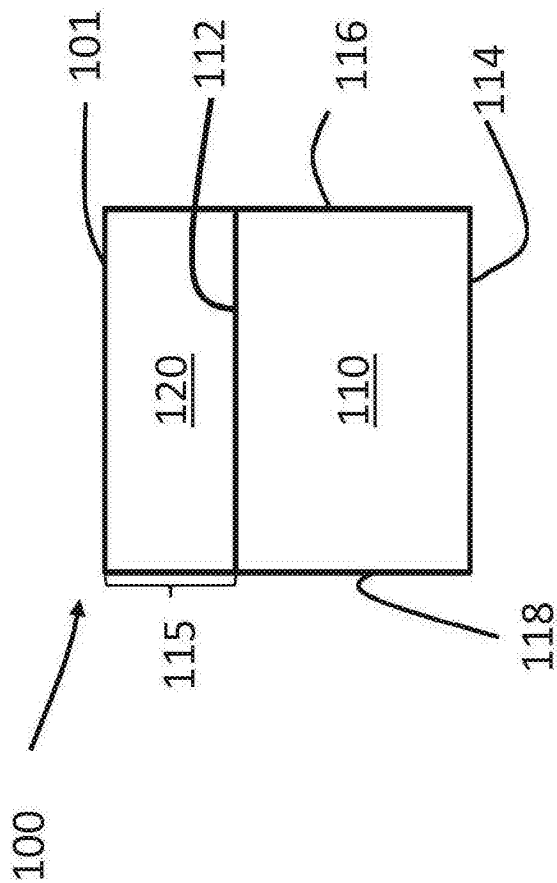


图2

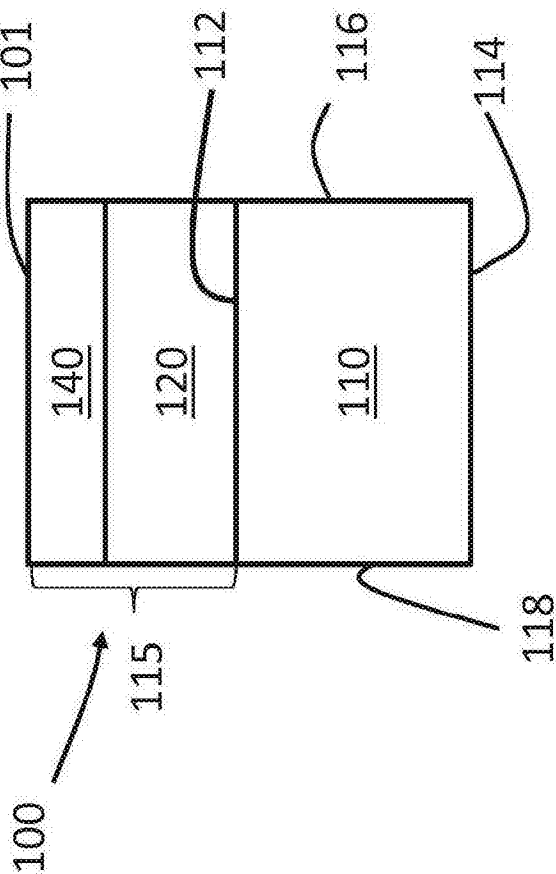


图3A

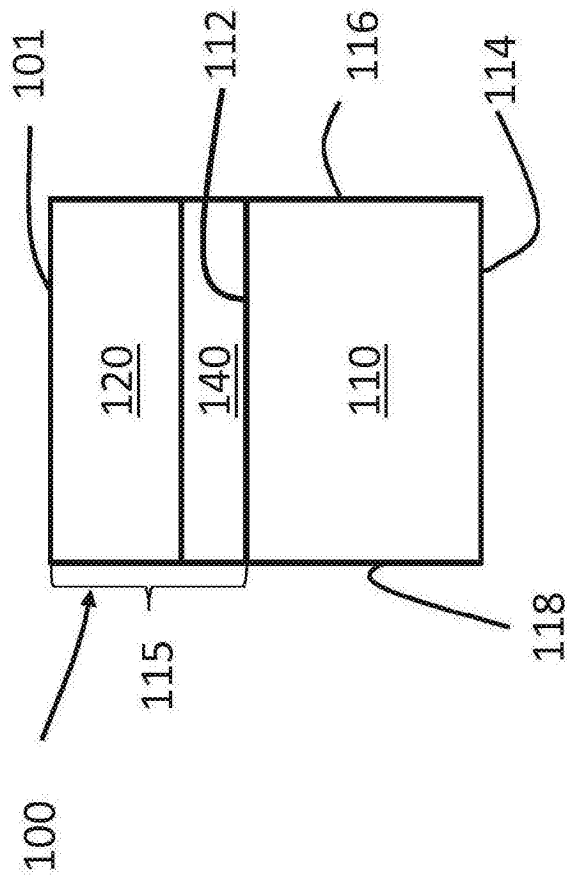


图3B

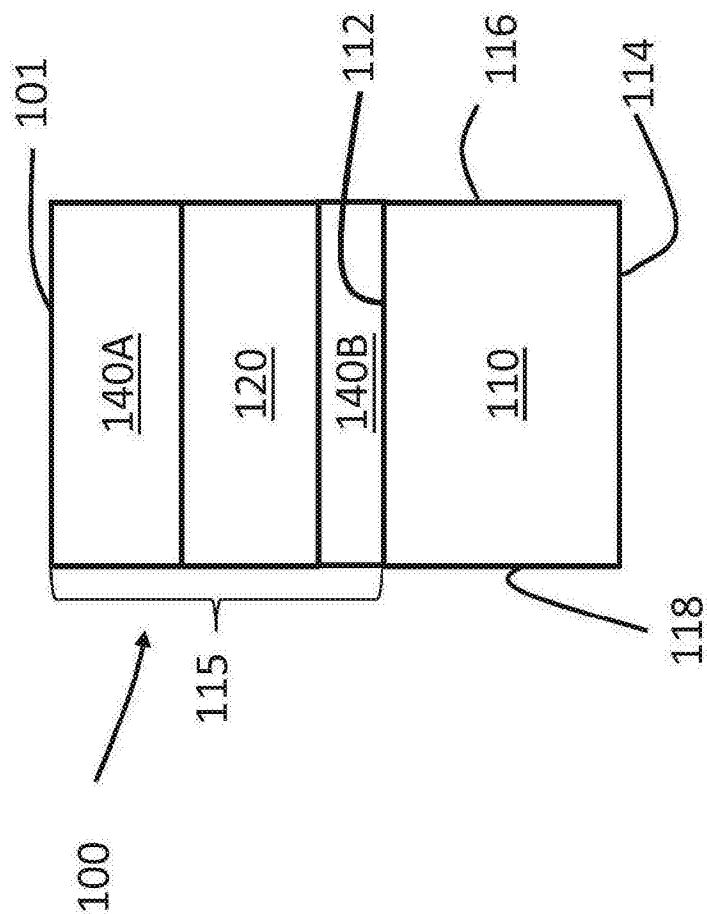


图3C

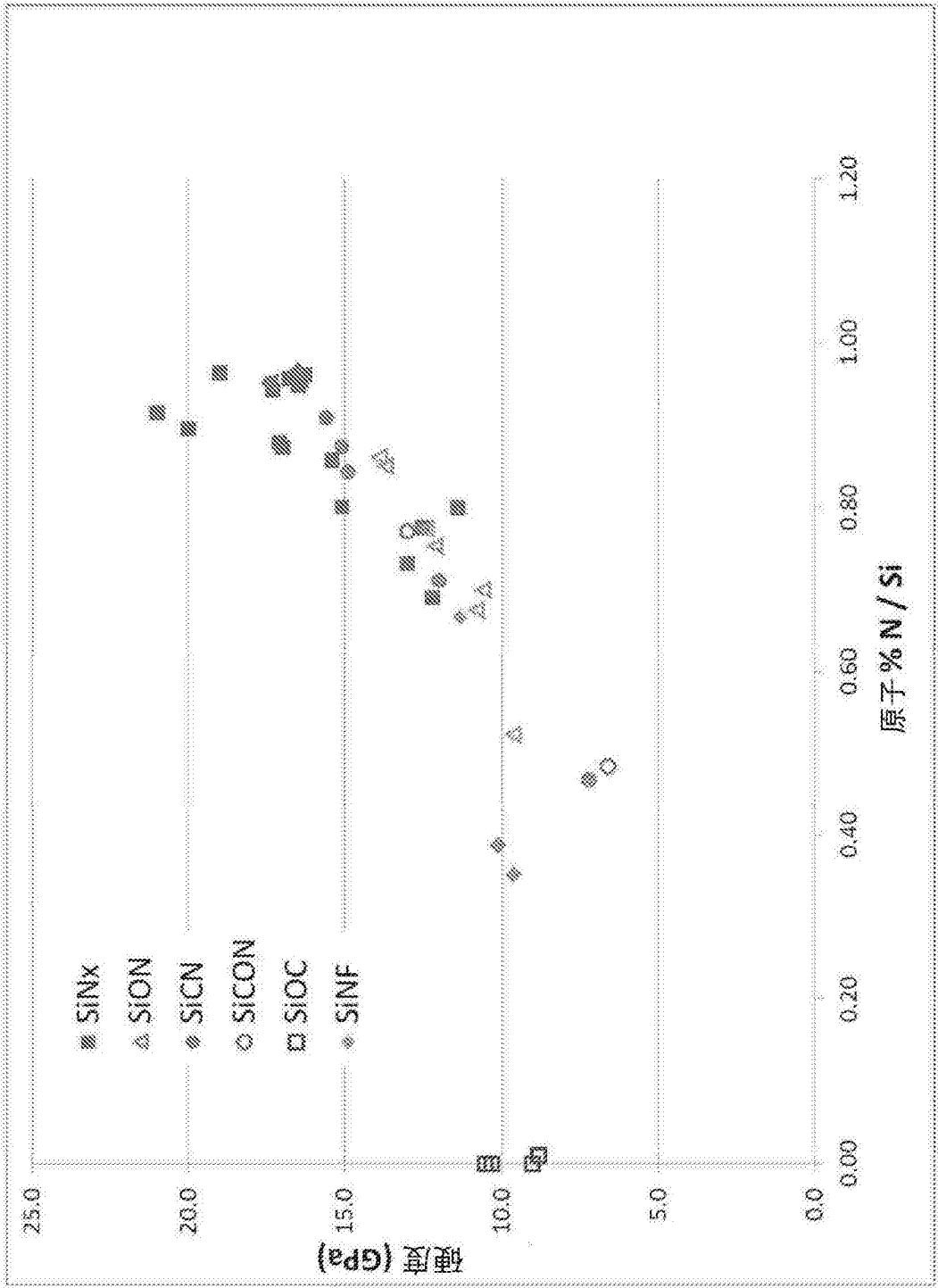


图4

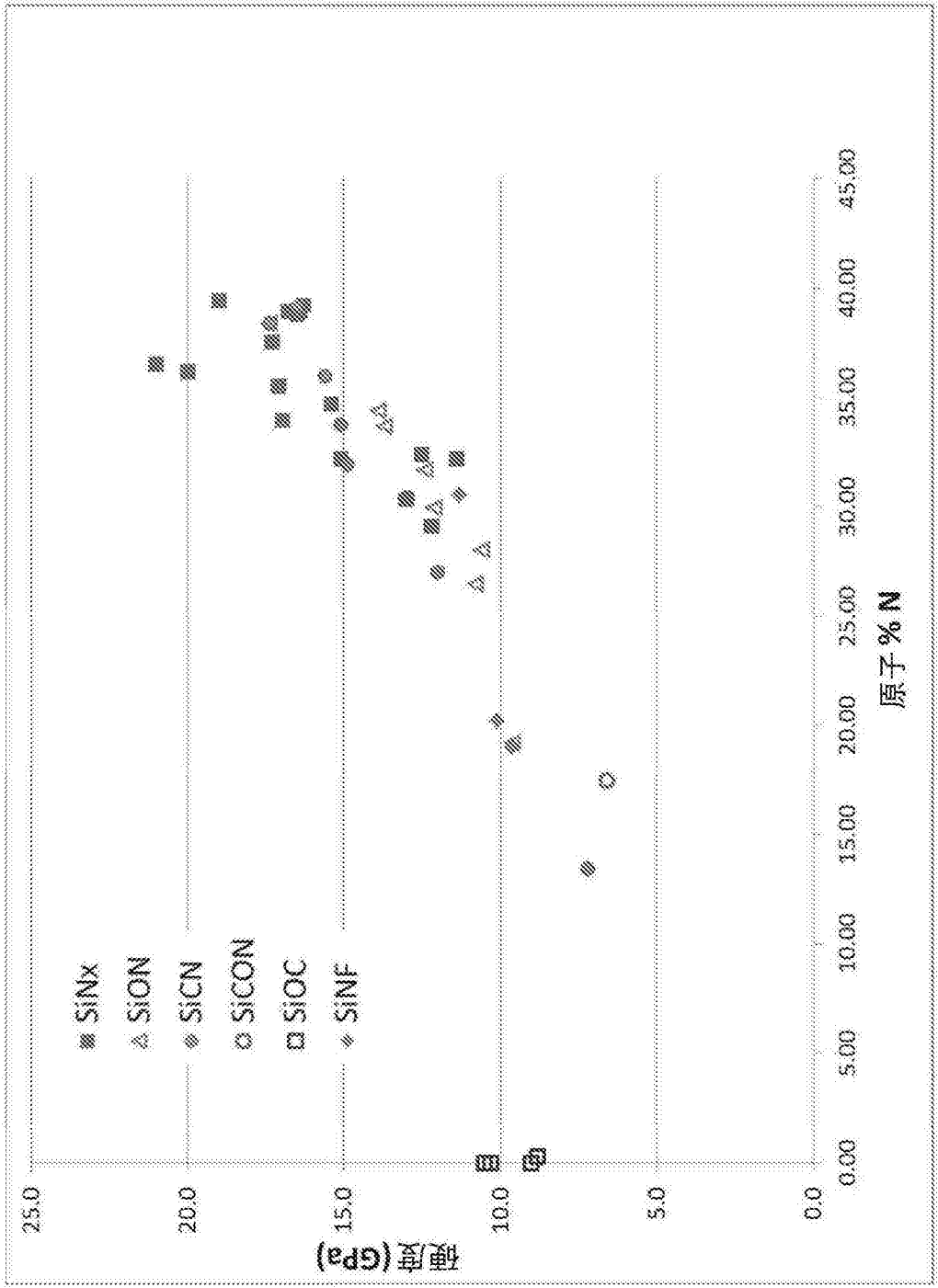


图5

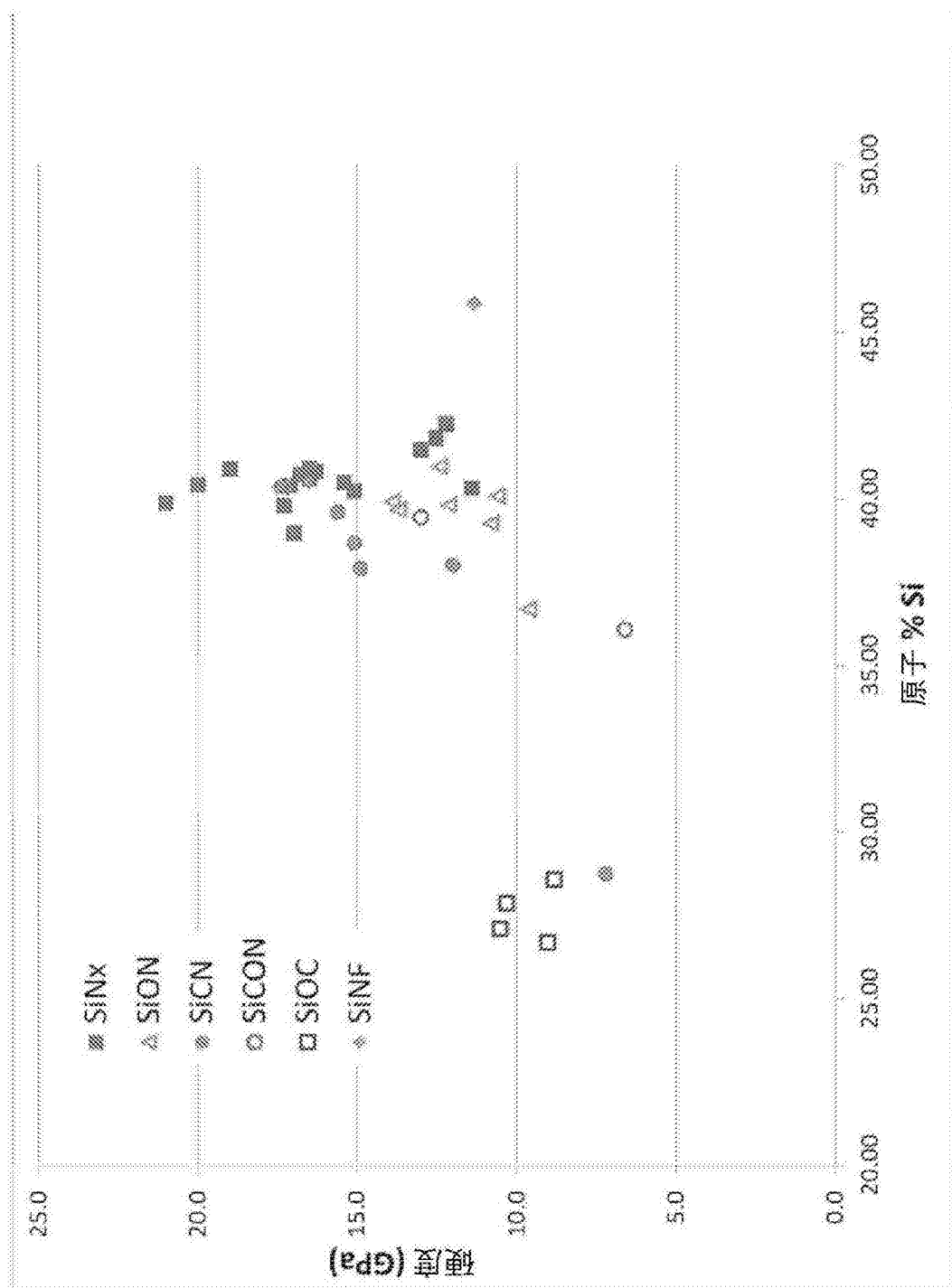


图6

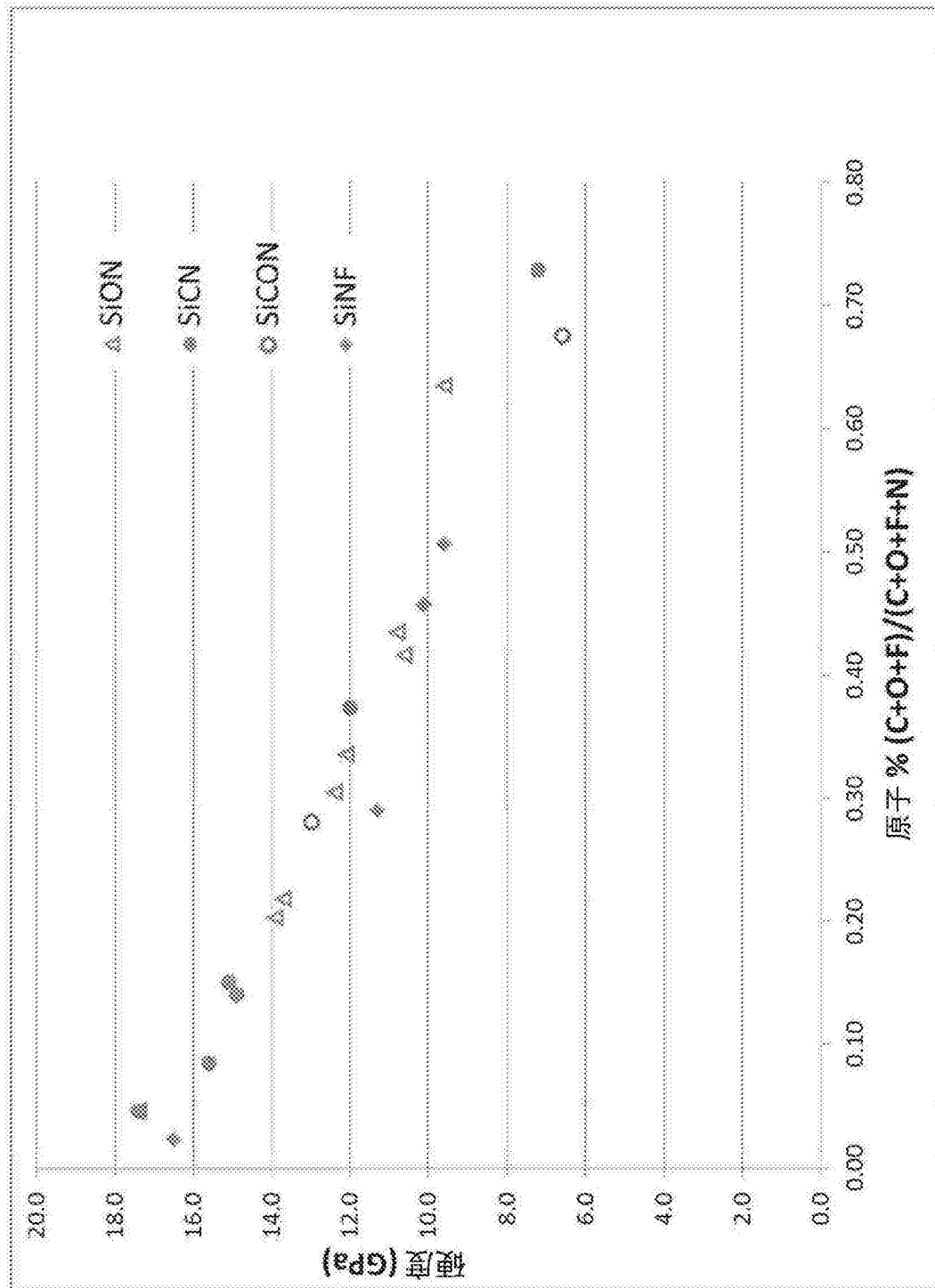


图7

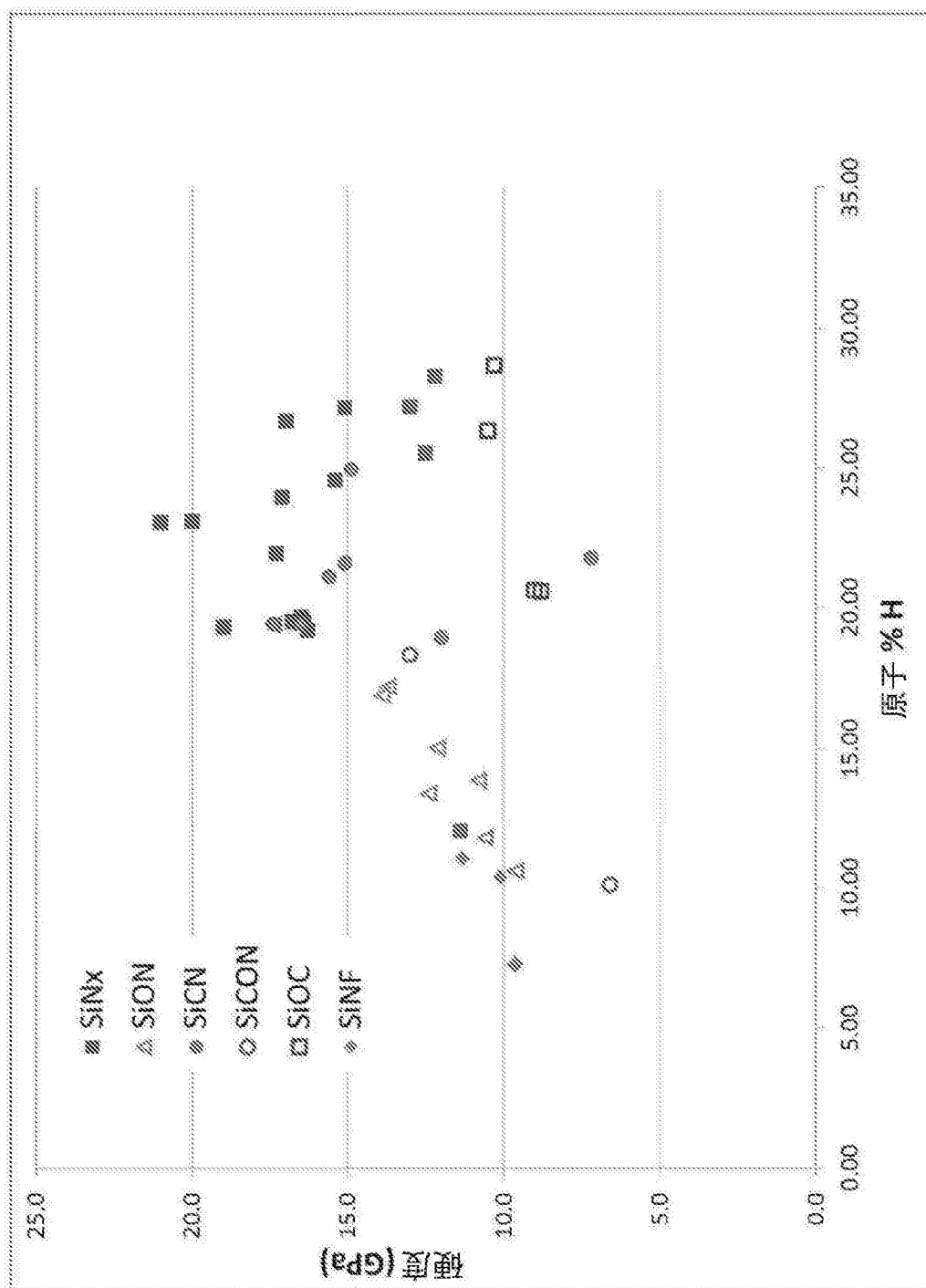


图8

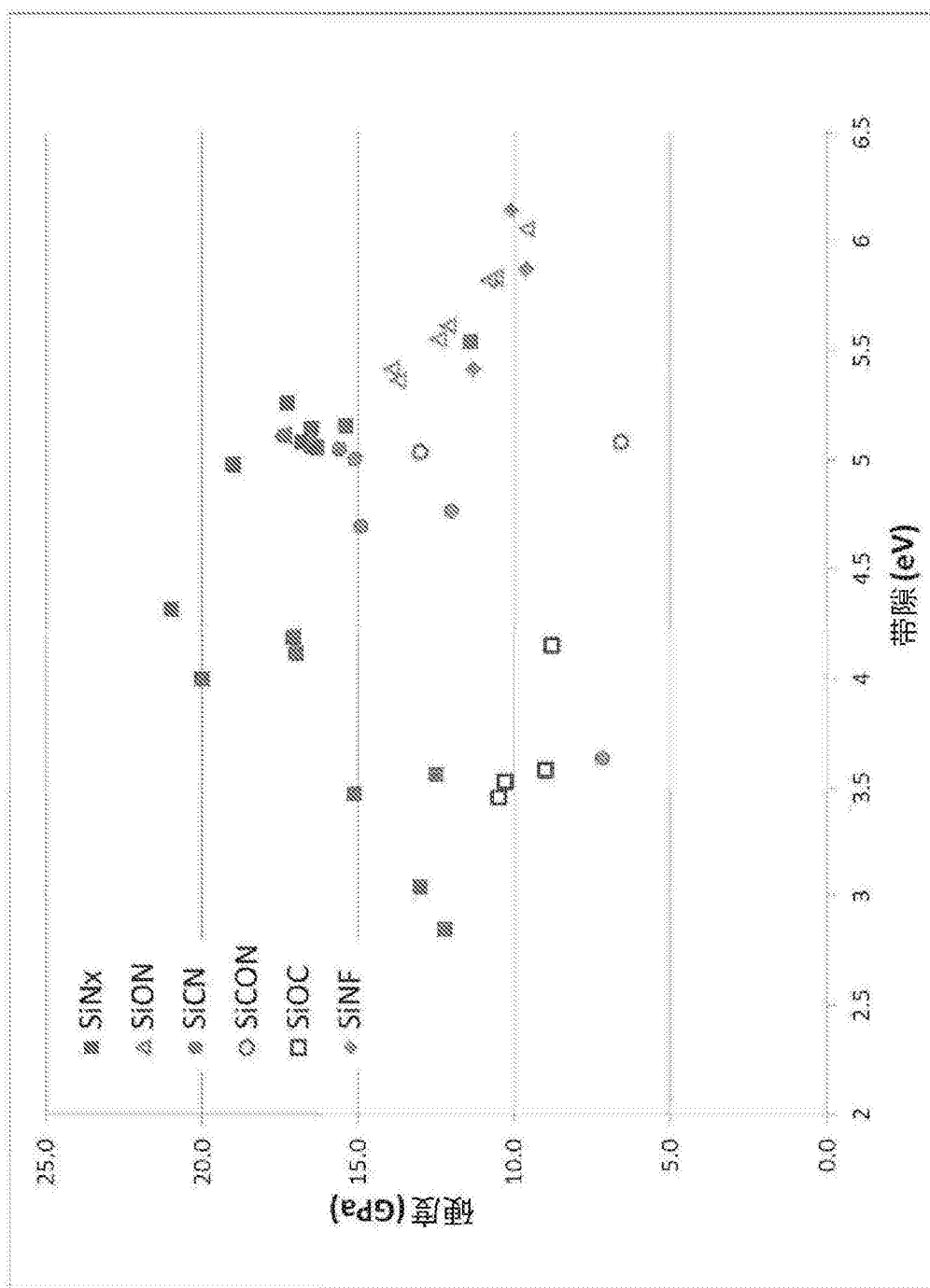


图9

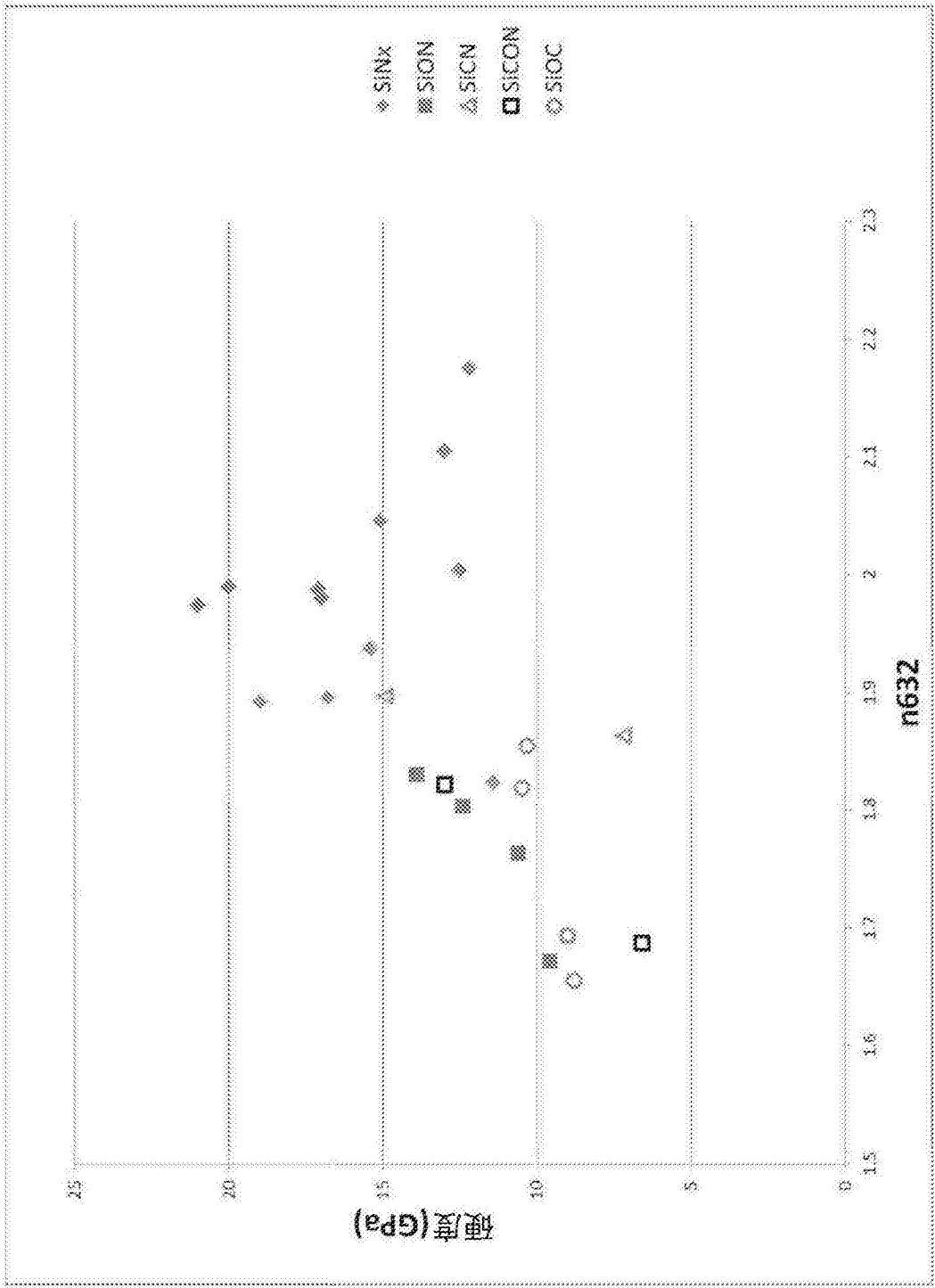


图10

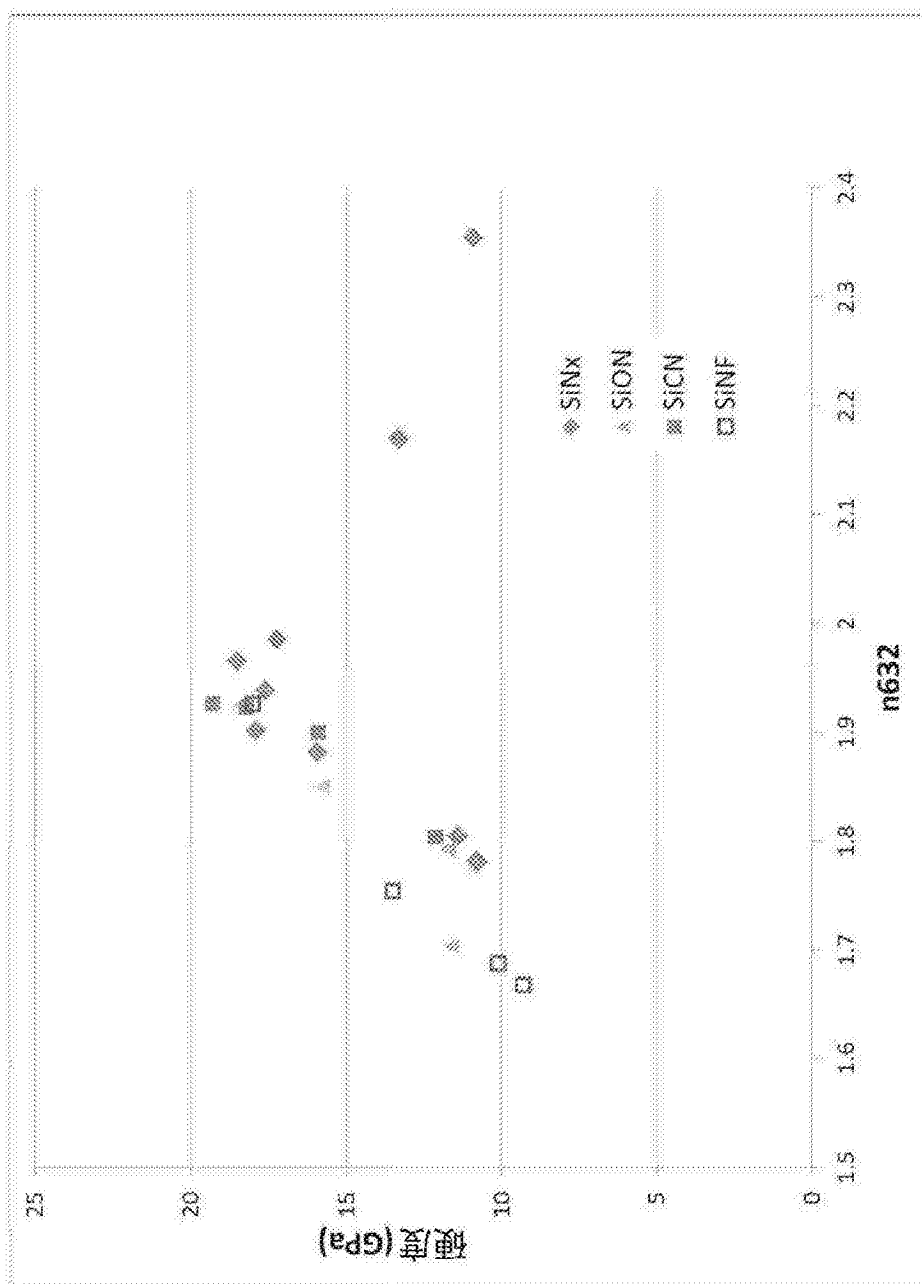


图10A

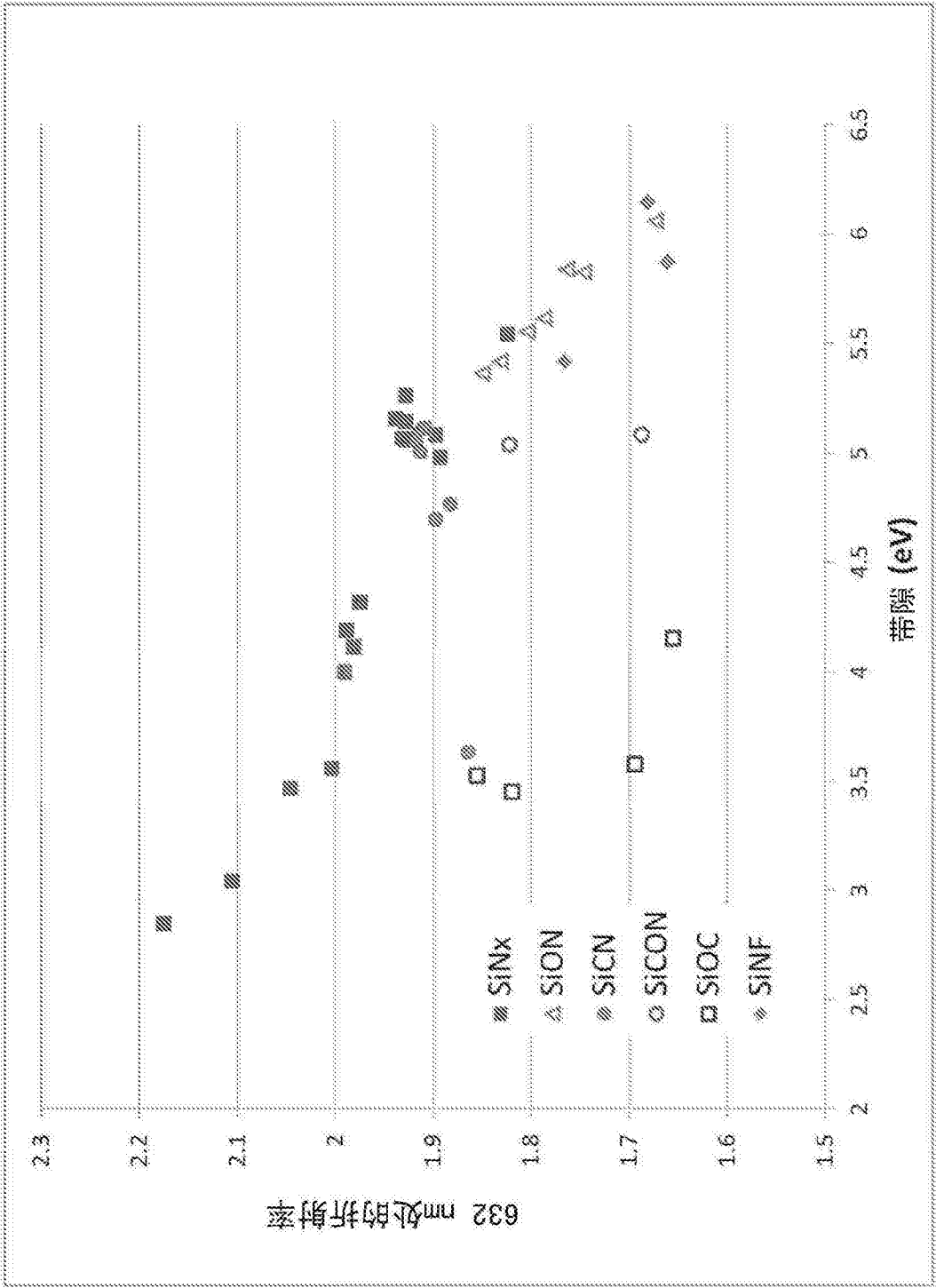


图11

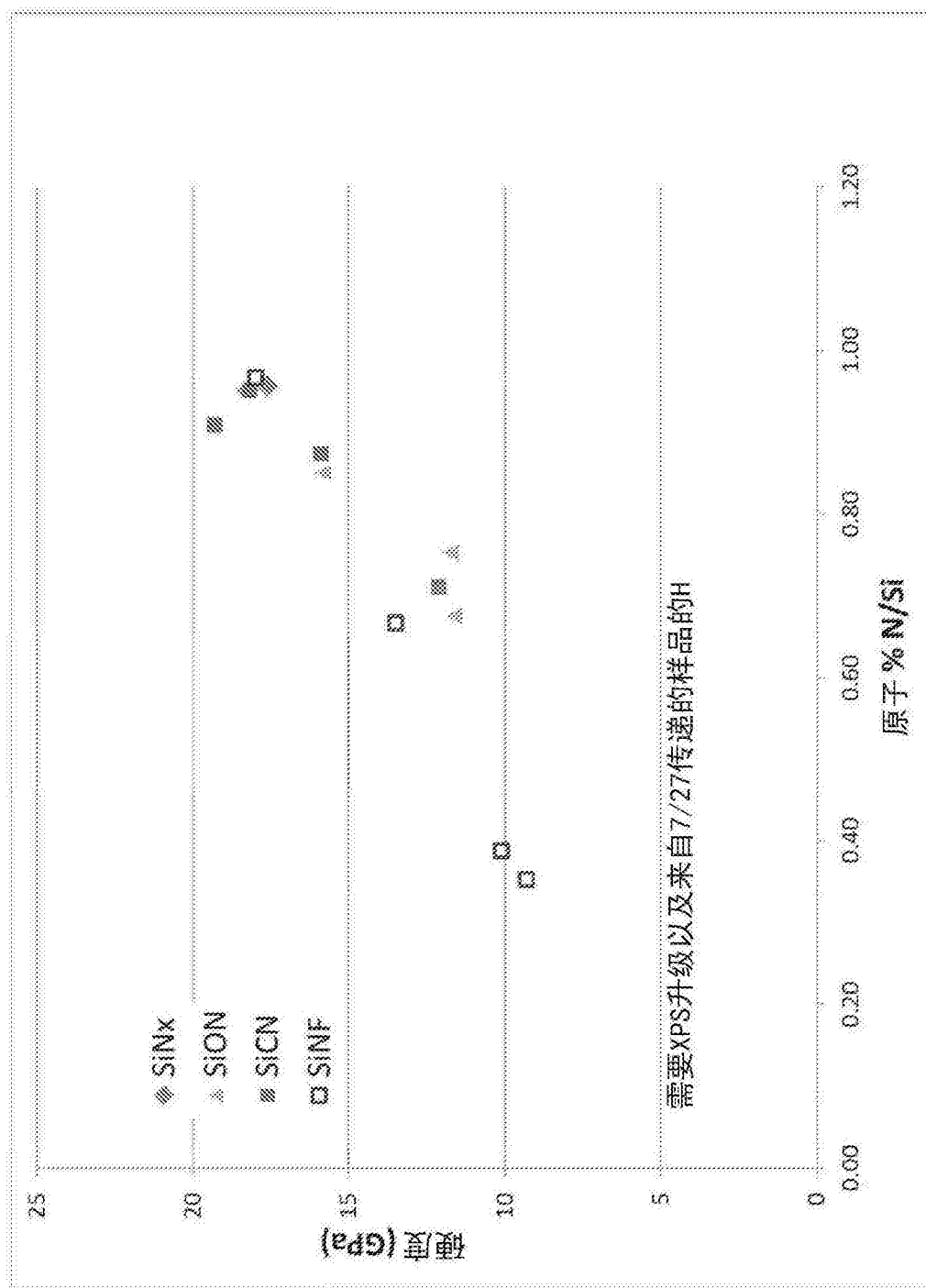


图12

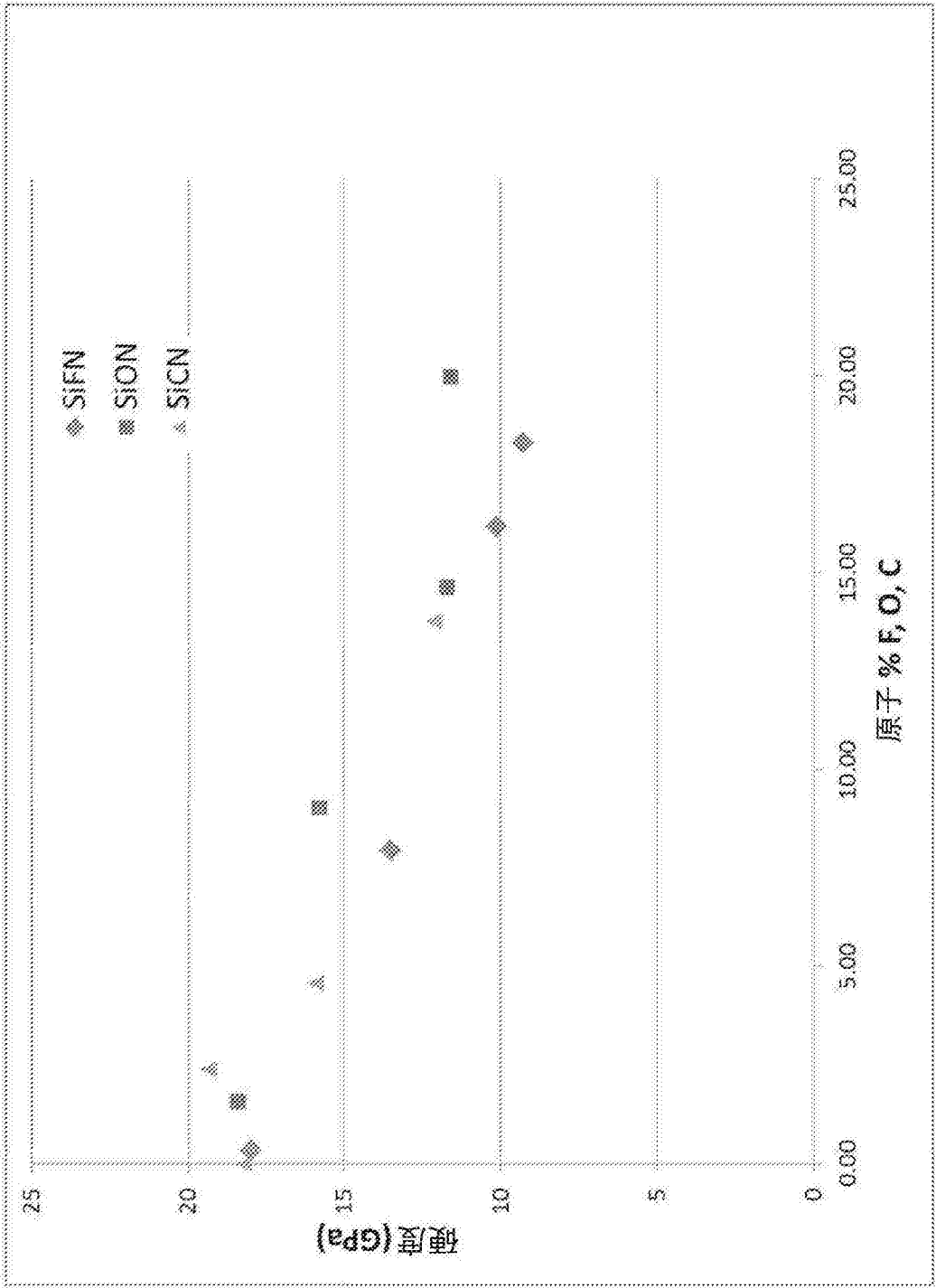


图13

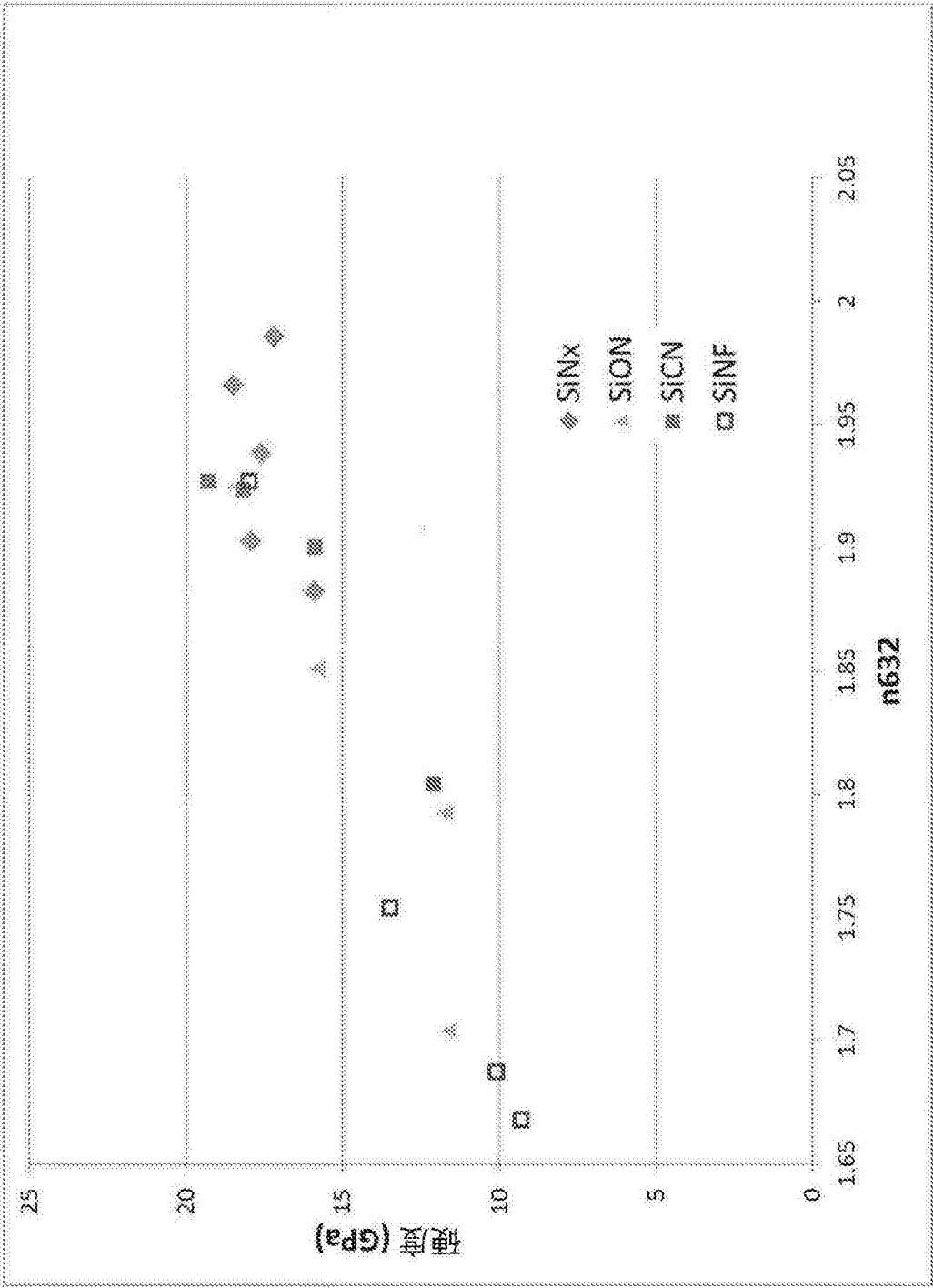
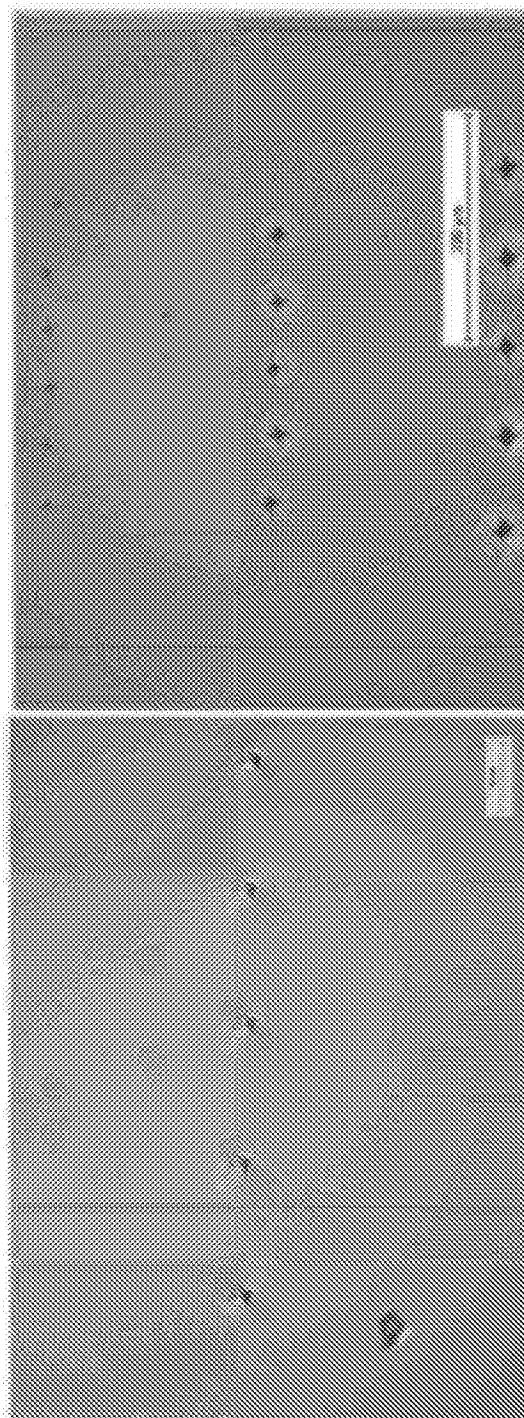


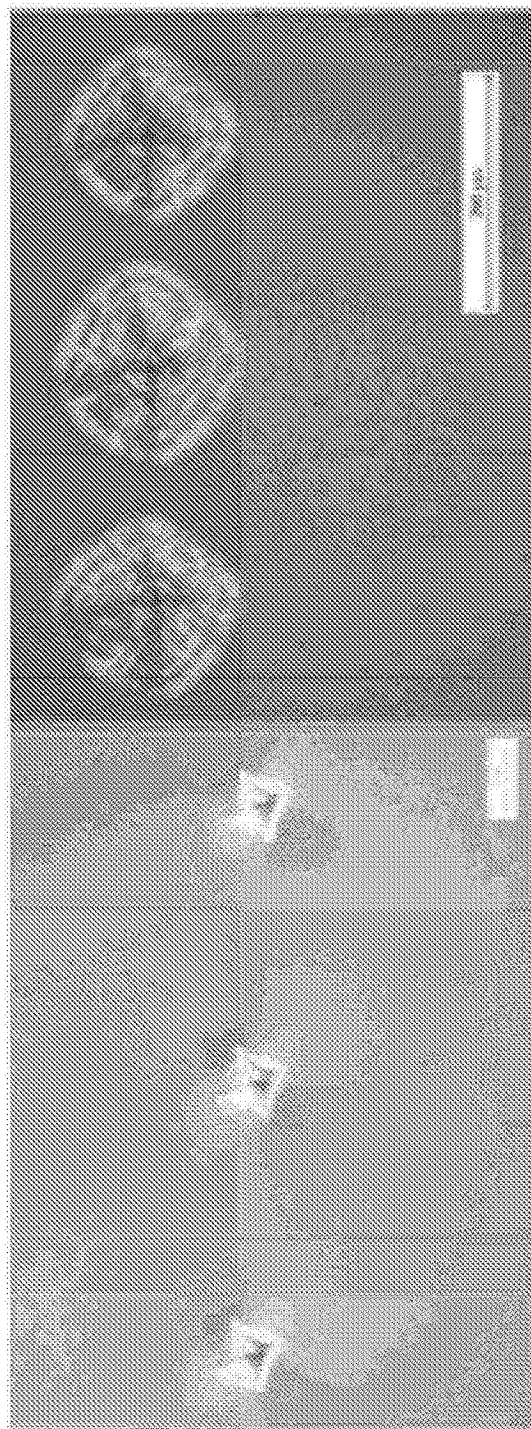
图14



比较例4I

实施例4E

图15



比较例4I

实施例4E

图16

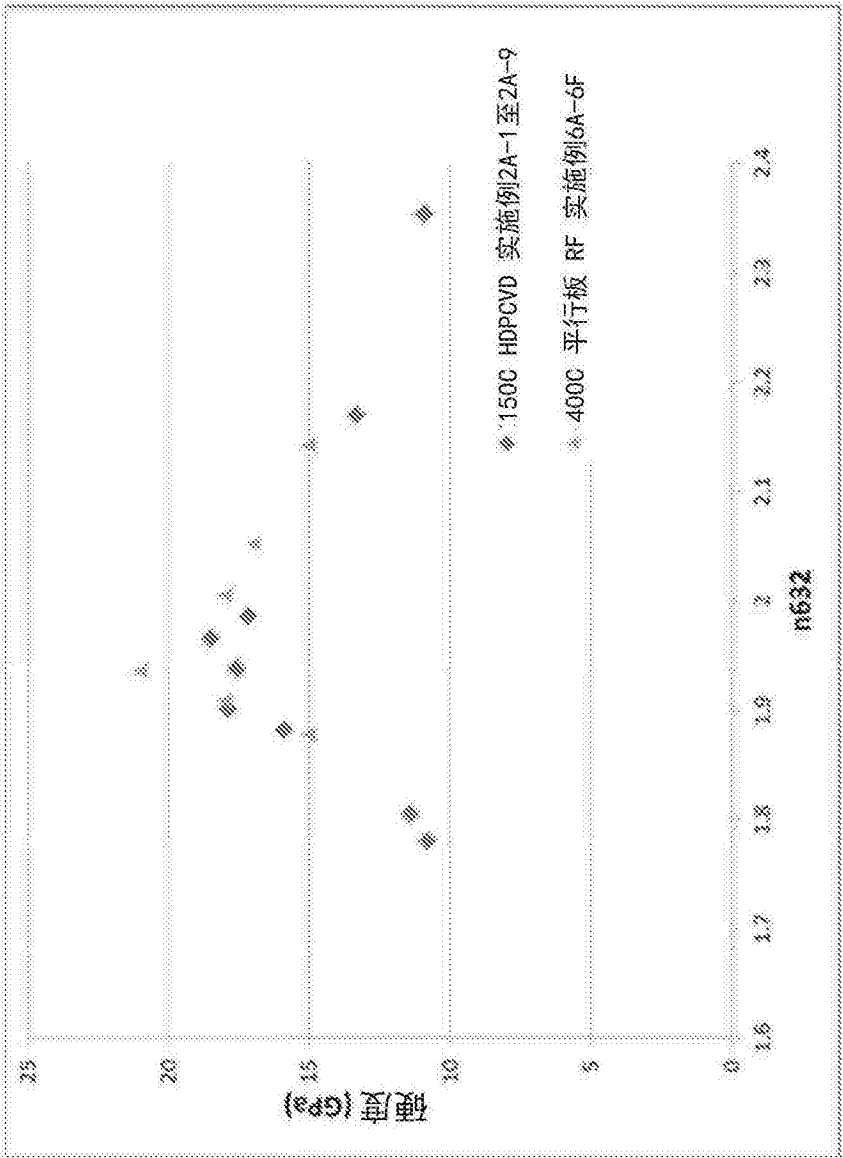


图17

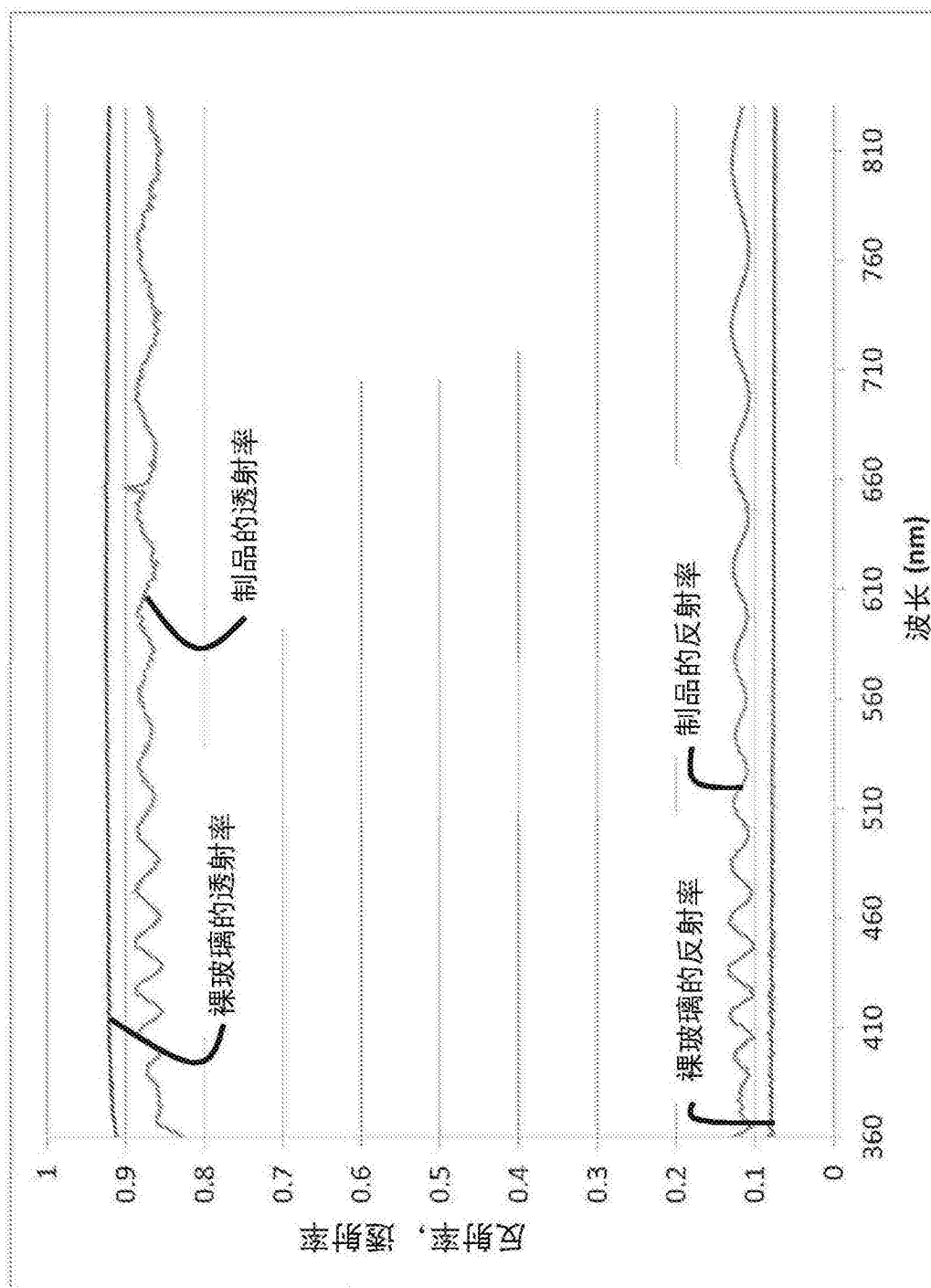


图18

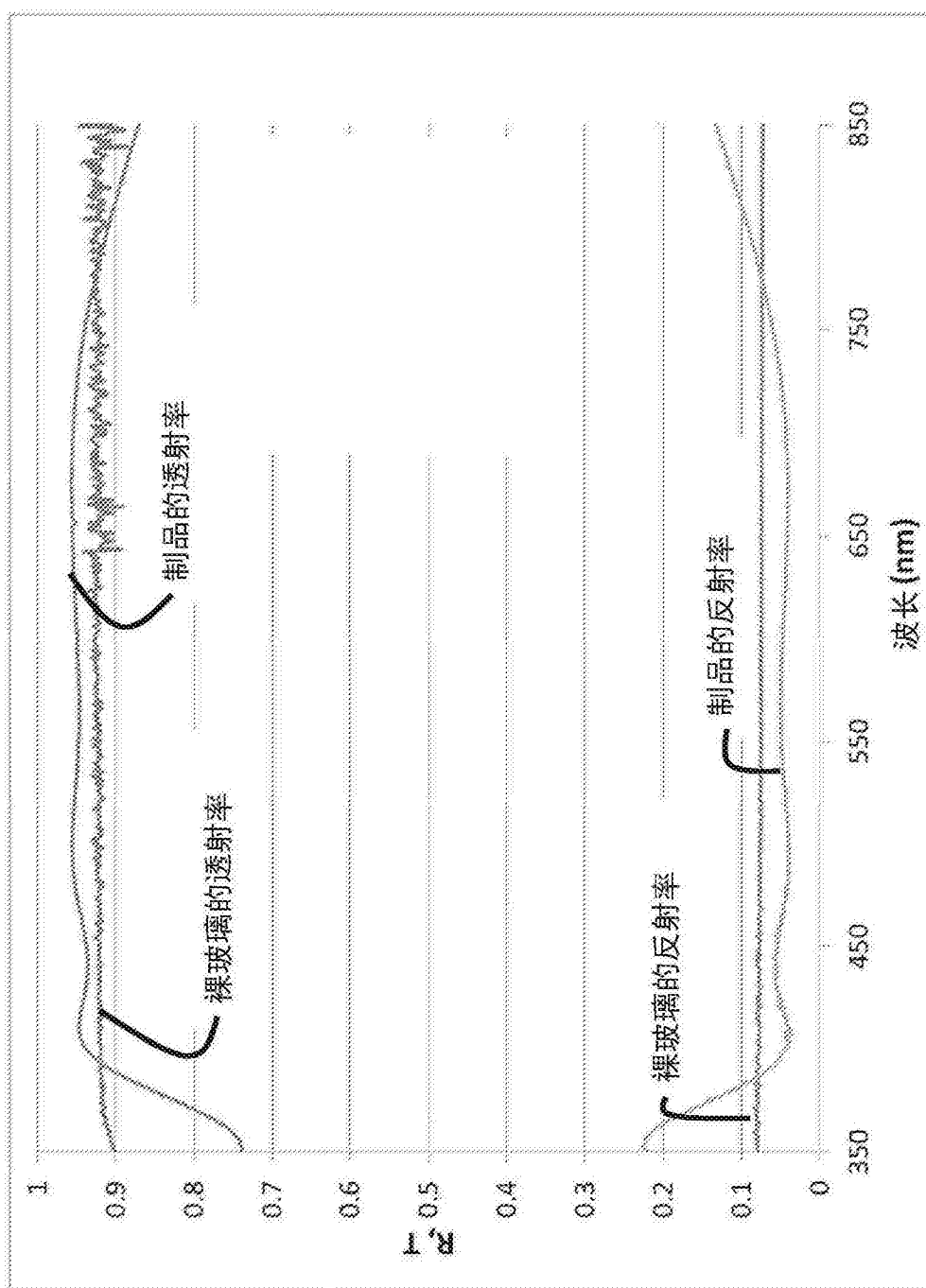


图19

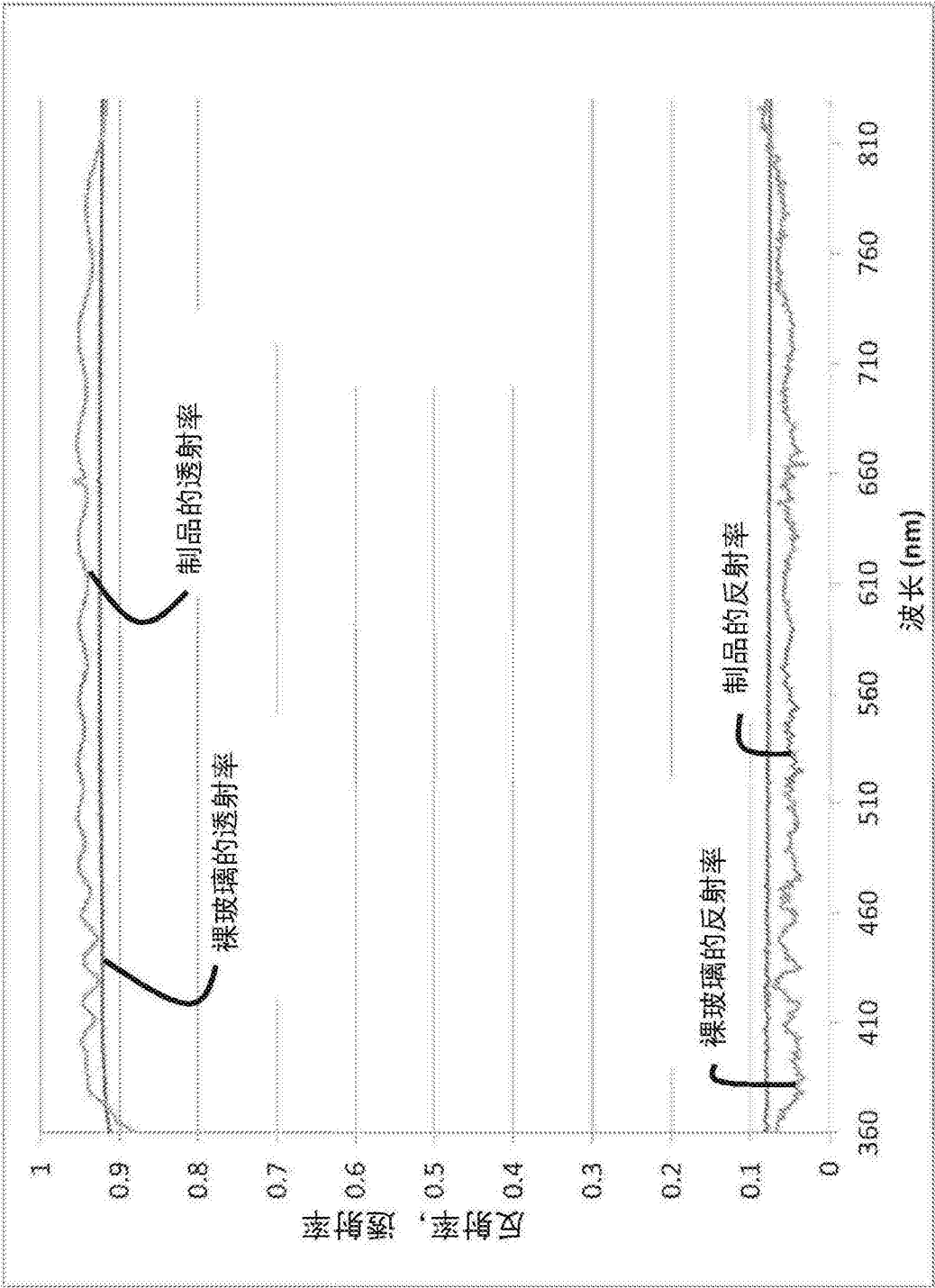


图20

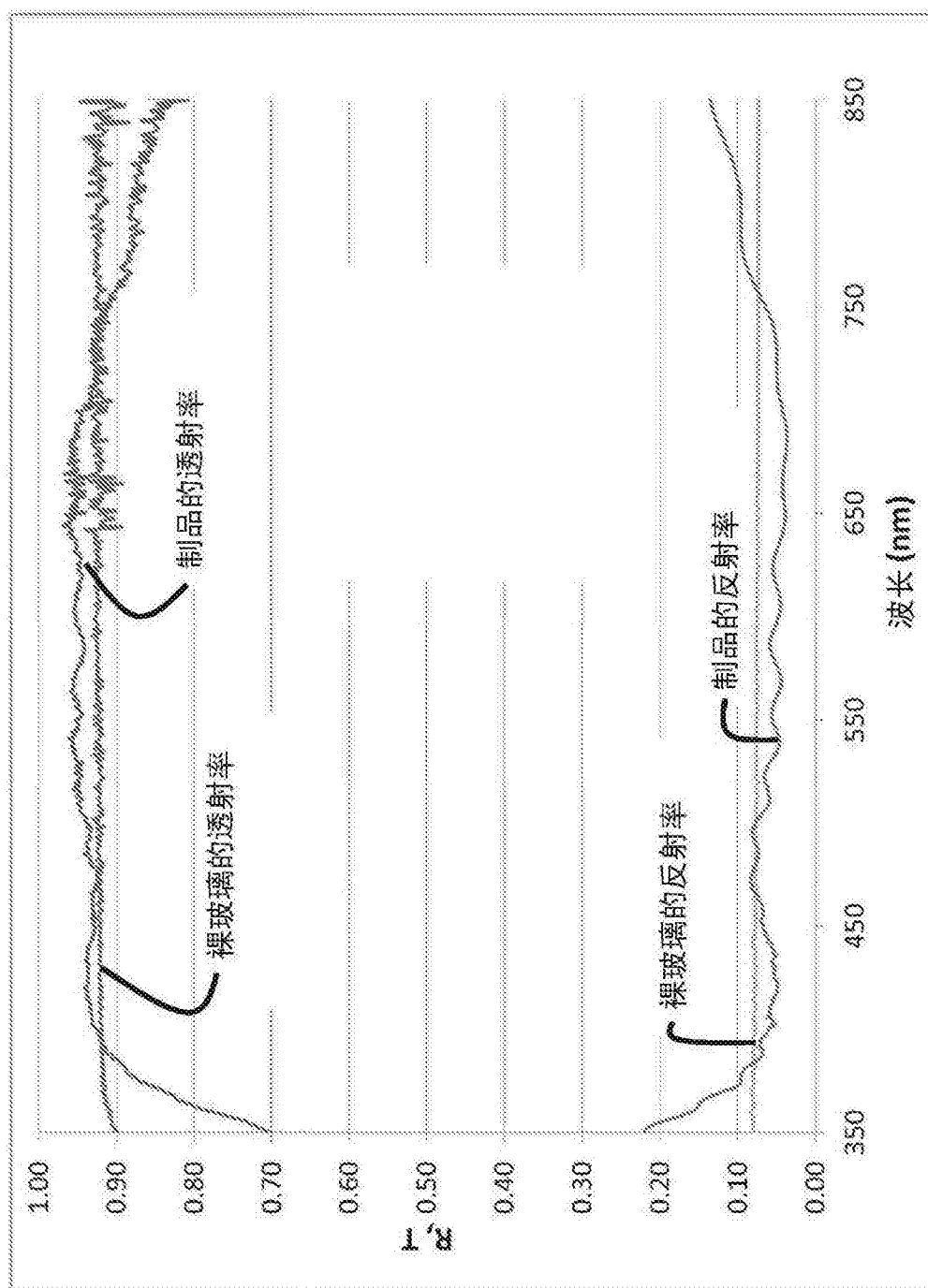


图21

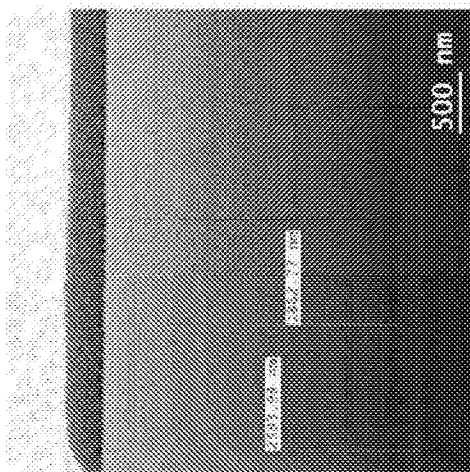


图22A

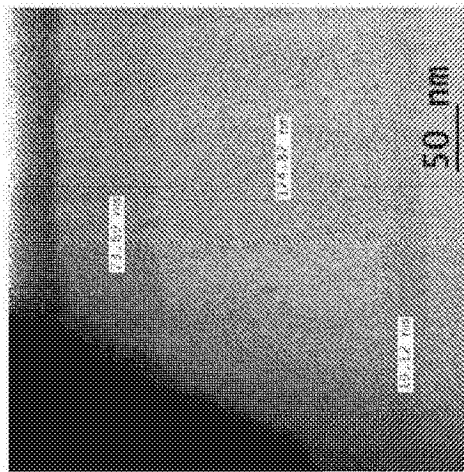


图22B

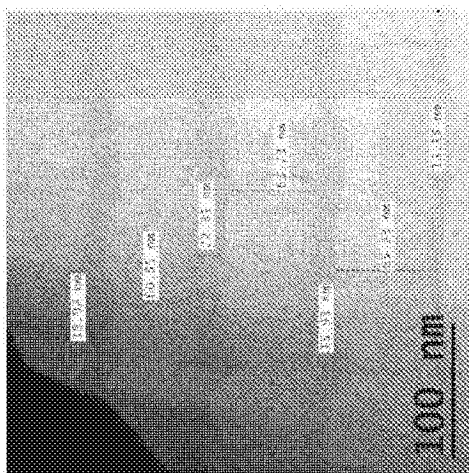


图22C

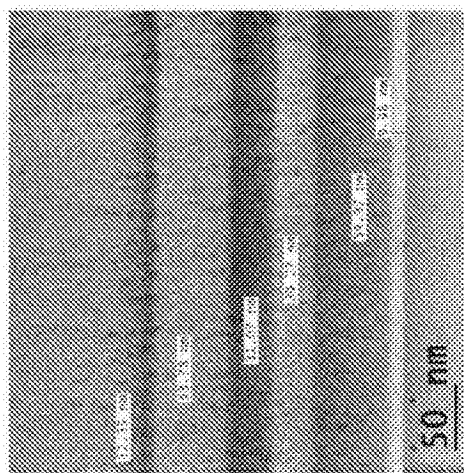


图22D

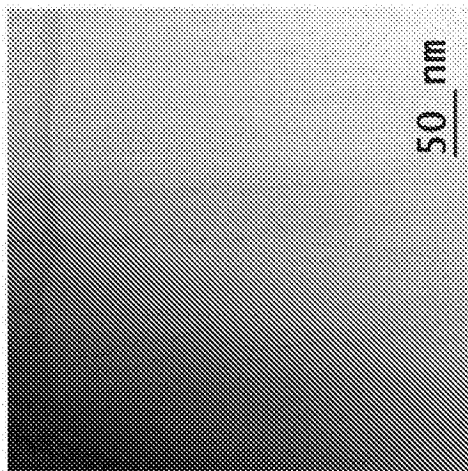


图22E

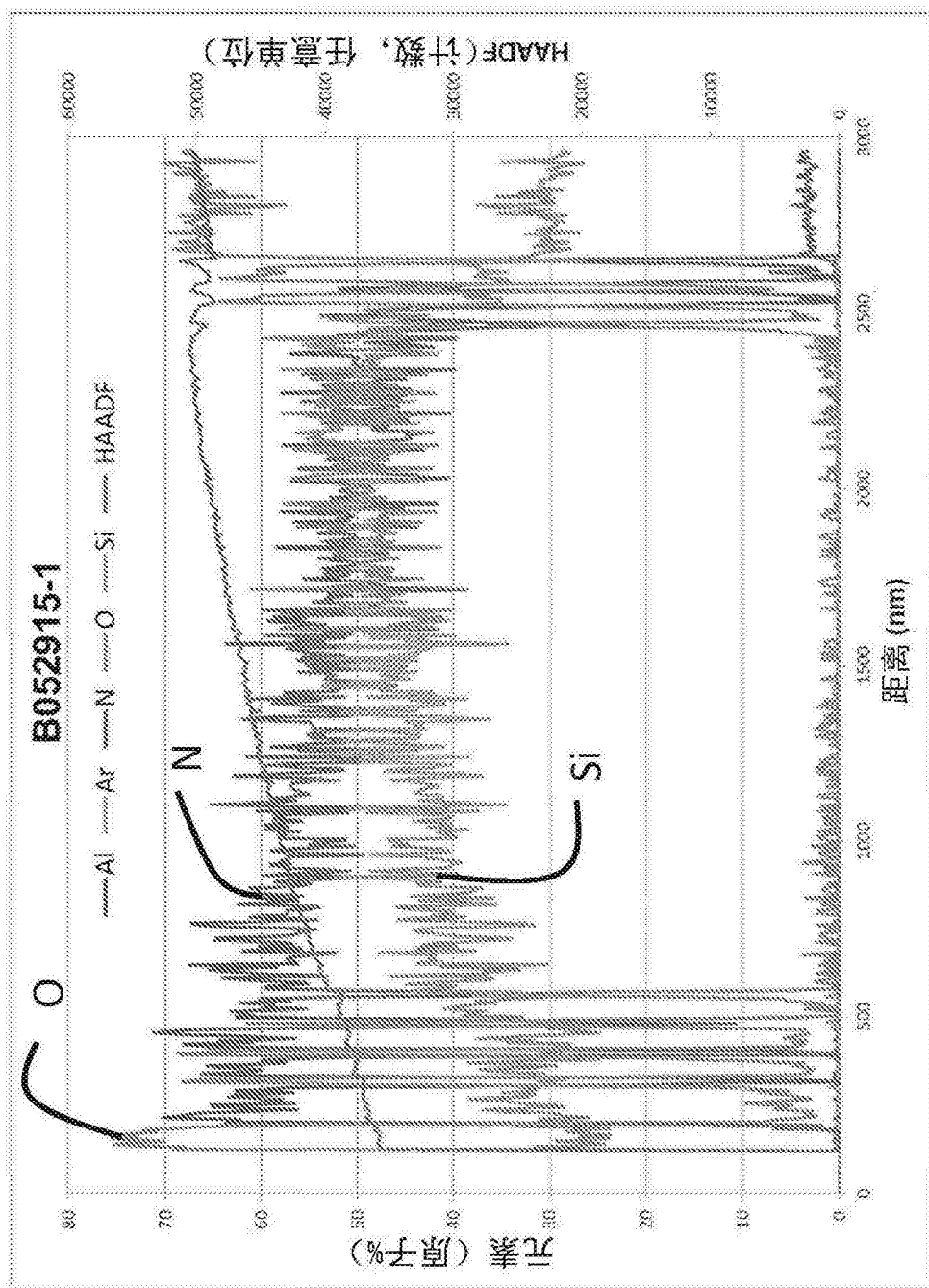


图23

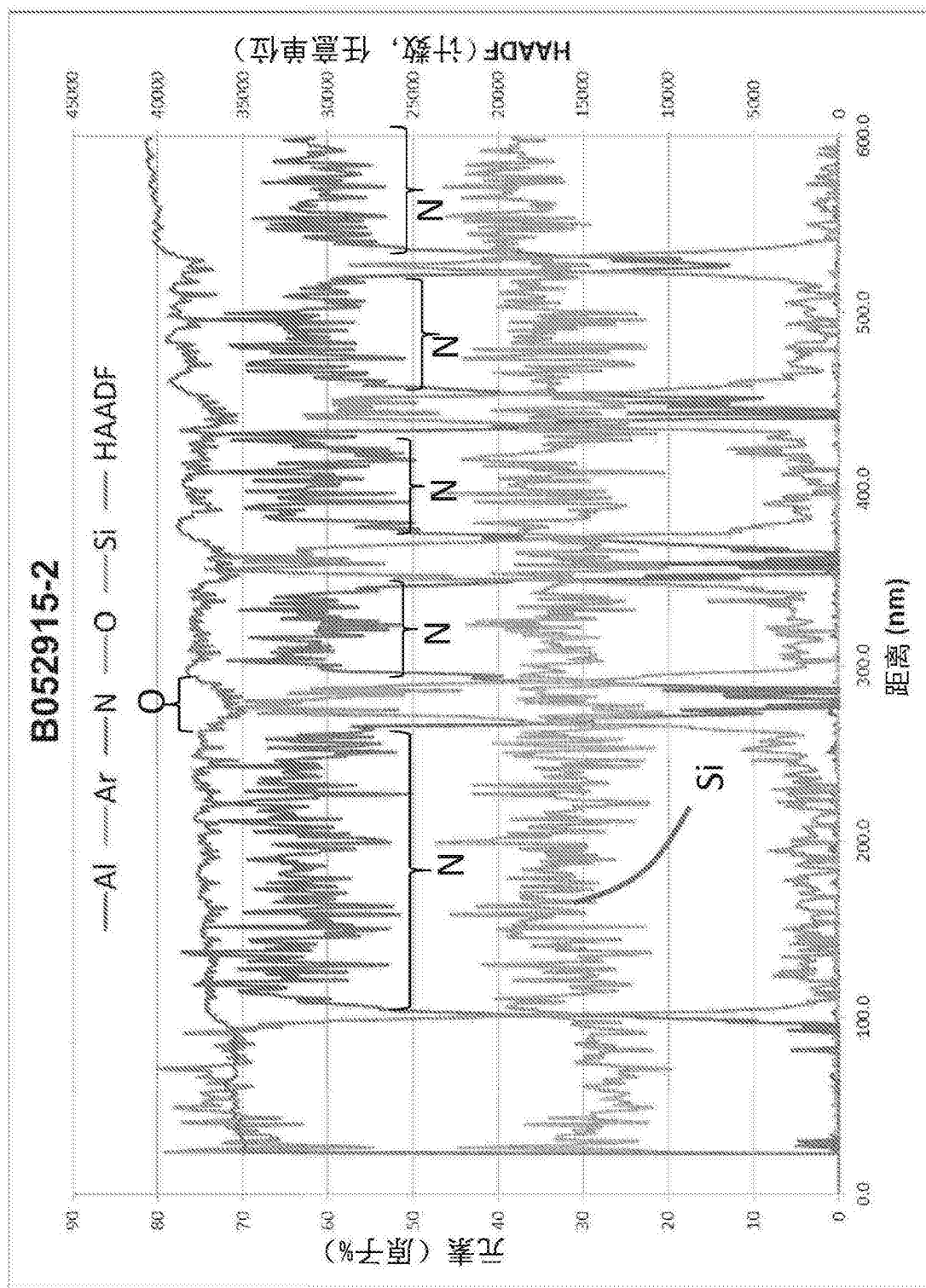


图24

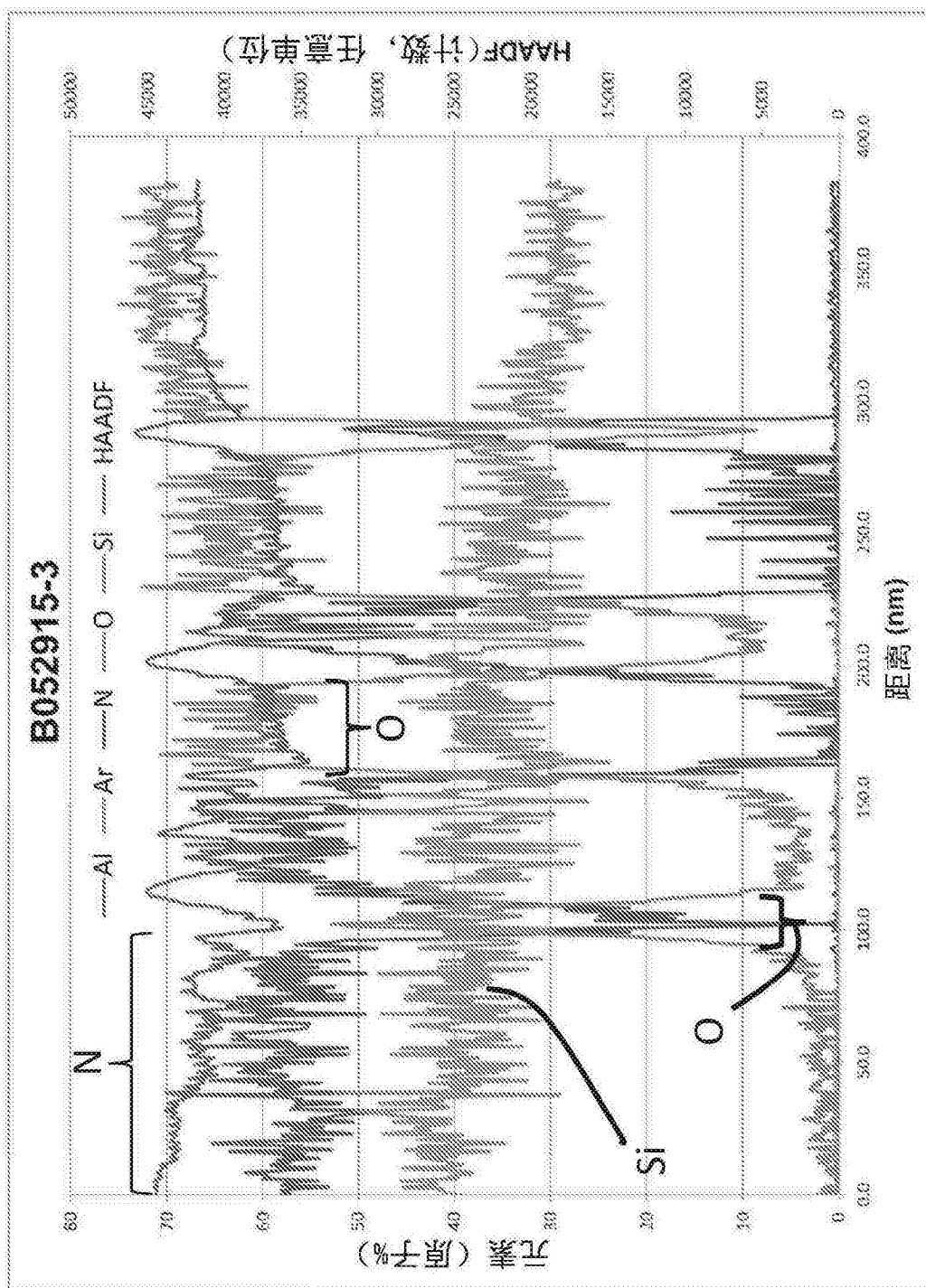


图25