

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 9 月 3 日 (03.09.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/173065 A1

(51) 国际专利分类号:
G02F 1/157 (2006.01) **G02F 1/15** (2019.01)

国江苏省苏州市苏州工业园区若水路
398号, Jiangsu 215123 (CN)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/103280

(22) 国际申请日: 2019 年 8 月 29 日 (29.08.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201910146293.7 2019年2月27日 (27.02.2019) CN

201910594031.7 2019年7月3日 (03.07.2019) CN

201910594037.4 2019年7月3日 (03.07.2019) CN

201910594027.0 2019年7月3日 (03.07.2019) CN

(71) 申请人: 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所 (SUZHOU INSTITUTE OF NANO-TECH AND NANO-BIONICS (SINANO), CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中

(72) 发明人: 赵志刚(ZHAO, Zhigang); 中国江苏省苏州市苏州工业园区若水路398号, Jiangsu 215123 (CN)。 陈健(CHEN, Jian); 中国江苏省苏州市苏州工业园区若水路398号, Jiangsu 215123 (CN)。 王振(WANG, Zhen); 中国江苏省苏州市苏州工业园区若水路398号, Jiangsu 215123 (CN)。 丛杉(ONG, Shan); 中国江苏省苏州市苏州工业园区若水路398号, Jiangsu 215123 (CN)。

(74) 代理人: 南京利丰知识产权代理事务所(普通合伙)(NANJING LI&FENG INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY (SPECIAL GENERAL PARTNERSHIP)); 中国江苏省南京市秦淮区中华路50号江苏国际经贸大厦1801室王锋, Jiangsu 211100 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,

(54) Title: OPTICAL FILM STRUCTURE, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 光学薄膜结构及其制备方法与应用

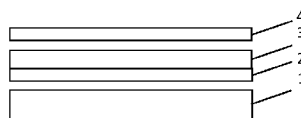


图1

(57) Abstract: Disclosed are an optical film structure, and a manufacturing method therefor and the use thereof. The optical film structure comprises a first optical structure layer (4) and a second optical structure layer (2) that are arranged in parallel; the first optical structure layer (4) and the second optical structure layer (2) are optically reflective and/or transmissive; a dielectric layer (3) is arranged between the first optical structure layer (4) and the second optical structure layer (2); the bonding interfaces between the dielectric layer (3) and the first optical structure layer (4) and between the dielectric layer (3) and the second optical structure layer (2) are a first surface and a second surface of the dielectric layer (3) respectively; and the first surface, the second surface and the dielectric layer (3) define an optical cavity. The optical film structure shows colorful reflection/transmission colors, and particularly when an electrochromic material is used to form the dielectric layer (3), adjusting the magnitude of the voltage applied to the dielectric layer (3) also can realize fusion of the structural color and electrochromism of the optical film structure, so that the optical film structure shows more colorful color changes, and therefore can be widely applied in multiple fields.

(57) 摘要: 一种光学薄膜结构及其制备方法与应用。光学薄膜结构包括平行设置的第一、第二光学结构层(4、2), 第一、第二光学结构层(4、2)是光学反射和/或透射性的, 第一、第二光学结构层(4、2)之间设置有介质层(3), 介质层(3)与第一光学结构层(4)、第二光学结构层(2)的结合界面分别为介质层(3)的第一表面、第二表面, 第一表面、第二表面与介质层(3)组成光学腔。光学薄膜结构显现出丰富多彩的反射/透射颜色, 特别是在采用电致变色材料形成介质层(3)时, 通过调整施加在介质层(3)上的电压大小等, 还可实现该光学薄膜结构的结构色与电致变色的融合, 使其显现出更为丰富多彩的颜色变化, 从而可以在多个领域广泛应用。

BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

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

根据细则4.17的声明:

- 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

光学薄膜结构及其制备方法与应用

技术领域

本申请涉及一种光学薄膜，特别涉及一种具有反射/透射双模式的光学薄膜结构及其制备方法与应用，属于光学或光电技术领域。

背景技术

光电信息产业中最有发展前景的通讯、显示和存储三大类产品都离不开光学薄膜结构，如投影机、背投影电视机、数码照相机、摄像机、DVD，以及光通讯中的 DWDM、GFF 滤光片等，光学薄膜结构的性能在很大程度上决定了这些产品的最终性能。光学薄膜结构正在突破传统的范畴，越来越广泛地渗透到光电器件、空间探测器、集成电路、生物芯片、激光器件、液晶显示、集成光学等各学科领域中，对科学技术的进步和全球经济的发展都起着重要的作用。随着现代科学技术的快速发展，除了要求光学薄膜结构产品具有实用多功能性，以适应光电信息产业，能源产业等领域的营业需求之外，对于其美学多功能性也有亟待解决的需求，以期待应用于建筑、汽车、艺术装饰、和防伪领域。这促使了一系列新型光学薄膜结构及其制备技术的发展。但目前许多光学薄膜结构功能单一，结构复杂，制备技术繁琐，不能满足多功能需求，限制了光电，能源，艺术装饰，防伪，传感，通信等产业的进一步发展。

申请内容

本申请的主要目的在于提供一种光学薄膜结构及其制备方法与应用，以克服现有技术中的不足。

为实现前述申请目的，本申请采用的技术方案包括：

本申请实施例提供了一种光学薄膜结构，包括平行设置的第一光学结构层和第二光学结构层，所述第一光学结构层、第二光学结构层是光学反射性和/或光学透射性的，所述第一光学结构层和第二光学结构层之间设置有介质层，所述介质层与第一光学结构层、第二光学结构层的

结合界面分别为所述介质层的第一表面、第二表面，所述第一表面、第二表面与介质层组成光学腔；在入射光从第一光学结构层或第二光学结构层入射所述光学腔时，于所述第一表面形成的反射光和于所述第二表面形成的反射光的相移 $\delta = (2\pi/\lambda) n_1 d \cos \theta_1$ ，d 为所述介质层的厚度， n_1 为所述介质层的折射率， λ 为所述入射光的波长， θ_1 为所述入射光在透过所述第一表面或第二表面时的折射角。

进一步地，所述光学薄膜结构具有光学透射工作模式、光学反射工作模式或者光学透射及反射工作模式。

本申请实施例还提供了所述光学薄膜结构的应用，例如在制备光学器件、光电器件、电子器件等设备内的应用。

例如，本申请实施例提供了一种器件，包括相互配合的工作电极及对电极，所述工作电极包括前述的任意一种光学薄膜结构，所述光学薄膜结构内的介质层主要由电致变色材料组成。所述器件可以是光学器件、电子器件或光电器件等，且不限于此。

进一步的，所述器件还包括电解质，所述电解质分布于所述工作电极与对电极之间。

本申请实施例提供了一种所述器件的调控方法，其包括：

将工作电极、对电极与电源连接形成工作电路；

调整工作电极与对电极之间的电势差，以至少使介质层内电致变色材料的折射率变化，从而调控所述器件的颜色。

本申请实施例还提供了一种装置，其包括所述的器件。

与现有技术相比，本申请的优点在于：

1) 本申请实施例通过调节光学薄膜结构中各光学结构层、介质层的材质和/或厚度等，即可得到丰富多彩的反射/透射结构色，其中更令人感兴趣的是，所述光学薄膜结构从其相互背对的两侧观察，具有截然不同的反射结构色，且还同时存在透射结构色。

2) 优选的，本申请实施例的光学薄膜结构采用电致变色材料形成介质层，通过对介质层施加电压，引起电致变色材料折射率的变化，进而改变介质层的光学参数，最终导致光学薄膜结构颜色的改变，这种结构色和电致变色的融合能实现具有丰富颜色变化的反射/透射双模式的多彩电致变色结构。

3) 本申请实施例提供的光学薄膜结构制备工艺简单, 成本低廉, 仅需调控各光学结构层、介质层的材质和/或厚度, 即可控制其颜色, 反射率和透过率, 适于规模化生产和多功能应用, 在机械、光电、能源、交通、建筑等领域有广泛应用前景。

附图说明

图 1 是本申请一典型实施方案中一种新型薄膜结构示意图;

图 2a 是本申请一典型实施方案中一种新型反射/透射双模式多彩电致变色结构的示意图;

图 2b 是图 2a 中电致变色工作电极的结构示意图;

图 3 是本申请一典型实施方案中一种高精度图案化多彩薄膜的制作工艺示意图;

图 4 是本申请实施例 1 中一种新型光学薄膜结构的结构示意图;

图 5 是本申请实施例 1 中不同氧化钨厚度下新型光学薄膜结构的从第一光学结构一侧看到的反射颜色的照片;

图 6 为本申请实施例 1 中不同氧化钨厚度下新型光学薄膜结构的从 PET 基底方向看到的反射颜色的照片;

图 7 为本申请实施例 1 中不同氧化钨厚度下新型光学薄膜结构的透射颜色的照片;

图 8 为本申请实施例 3 中一种新型光学薄膜结构的结构示意图;

图 9 为本申请实施例 3 中不同氧化钨厚度下新型光学薄膜结构的从第一光学结构一侧看到的反射颜色的照片;

图 10 是本申请实施例 3 中不同氧化钨厚度下新型光学薄膜结构的从 PET 基底方向看到的反射颜色的照片;

图 11 是本申请实施例 3 中不同氧化钨厚度下新型光学薄膜结构的透射颜色的照片;

图 12 是本申请实施例 7 中一种新型反射/透射双模式多彩电致变色器件的工作电极的结构示意图;

图 13 是本申请实施例 7 中不同氧化钨厚度多彩电致变色器件中工作电极 (从第一光学结构和基底两侧方向拍摄) 在不同电压下的照片;

图 14 是本申请实施例 15 的一种手机的结构示意图;

图 15 是形成图 14 中 Logo 的多彩薄膜的结构示意图。

具体实施方式

鉴于现有技术中的不足，本案申请人经长期研究和大量实践，得以提出本申请的技术方案。如下将对该技术方案、其实施过程及原理等作进一步的解释说明。

为了更清楚地说明本申请实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本申请中记载的一些实施方案，而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例，都属于本申请保护的范围。以下实施例中采用的实施条件可以根据实际需要而做进一步调整，未注明的实施条件通常为常规实验中的条件。

又及，需要说明的是，在本说明书中，诸如第一和第二等之类的关系术语仅仅用来将一个实体或者操作与另一个实体或操作区分开来，而不一定要求或者暗示这些实体或操作之间存在任何这种实际的关系或者顺序。而且，术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含，从而使得包括一系列要素的过程、方法、物品或者设备不仅包括那些要素，而且还包括没有明确列出的其他要素，或者是还包括为这种过程、方法、物品或者设备所固有的要素。在没有更多限制的情况下，由语句“包括一个……”限定的要素，并不排除在包括所述要素的过程、方法、物品或者设备中还存在另外的相同要素。

本申请实施例的一个方面提供的一种光学薄膜结构包括平行设置的第一光学结构层和第二光学结构层，所述第一光学结构层、第二光学结构层是光学反射性和/或光学透射性的，所述第一光学结构层和第二光学结构层之间设置有介质层，所述介质层与第一光学结构层、第二光学结构层的结合界面分别为所述介质层的第一表面、第二表面，所述第一表面、第二表面与介质层组成光学腔。

进一步地，对于所述光学薄膜结构而言，由从第一光学结构层入射的入射光在所述第一表面形成的反射光与由透过所述介质层的入射光在第二表面形成的反射光干涉叠加。反之亦然，即，由从第二光学结构层入射的入射光在所述第二表面形成的反射光与由透过所述介质层的入射光在第一表面形成的反射光干涉叠加。

进一步地，在入射光从第一光学结构层或第二光学结构层入射所述光学腔时，于所述第一表面形成的反射光和于所述第二表面形成的反射光的相移 $\tilde{\delta} = (2\pi/\lambda) \tilde{n}_1 d \cos \tilde{\theta}_1$ ，d 为所述介质

层的厚度, $\tilde{n}_1$ 为所述介质层的折射率, λ 为所述入射光的波长, $\tilde{\theta}_1$ 为所述入射光在透过所述第一表面或第二表面时的折射角。

在一些实施方案中, 若定义所述第一光学结构层的折射率为 $\tilde{n}_0$, 则所述第一表面的反射系数 $\tilde{r}_{01} = (\tilde{n}_0 \cos \tilde{\theta}_0 - \tilde{n}_1 \cos \tilde{\theta}_1) / (\tilde{n}_0 \cos \tilde{\theta}_0 + \tilde{n}_1 \cos \tilde{\theta}_1)$, 其中 $\tilde{\theta}_0$ 为入射光于第一表面的入射角。

在一些实施方案中, 若定义所述第二光学结构层的折射率为 $\tilde{n}_2$, 则所述第二表面的反射系数 $\tilde{r}_{12} = (\tilde{n}_1 \cos \tilde{\theta}_1 - \tilde{n}_2 \cos \tilde{\theta}_2) / (\tilde{n}_1 \cos \tilde{\theta}_1 + \tilde{n}_2 \cos \tilde{\theta}_2)$, 其中 $\tilde{\theta}_2$ 为入射光在透过第二表面时的折射角。

在一些实施方案中, 所述光学薄膜结构的反射系数表示为:
$$\tilde{r} = \frac{\tilde{r}_{01} + \tilde{r}_{12} e^{2i\beta}}{1 + \tilde{r}_{01} \tilde{r}_{12} e^{2i\beta}}$$
, 反射率表示为:
$$R = |\tilde{r}|^2 = \frac{\tilde{r}_{01}^2 + \tilde{r}_{12}^2 + 2\tilde{r}_{01} \tilde{r}_{12} \cos 2\beta}{1 + \tilde{r}_{01}^2 \tilde{r}_{12}^2 + 2\tilde{r}_{01} \tilde{r}_{12} \cos 2\beta}.$$

进一步的, 所述光学薄膜结构的反射系数、反射率同样适用于入射光从第二光学结构层入射所述光学腔的情况。

在一些实施方案中, 若定义所述第一光学结构层的折射率为 $\tilde{n}_0$, 则所述第一光学结构层的透射系数 $\tilde{t}_{01} = 2\tilde{n}_0 \cos \tilde{\theta}_0 / (\tilde{n}_0 \cos \tilde{\theta}_0 + \tilde{n}_1 \cos \tilde{\theta}_1)$, 其中 $\tilde{\theta}_0$ 为入射光于第一表面的入射角。

在一些实施方案中, 若定义所述第二光学结构层的折射率为 $\tilde{n}_2$, 则所述第二光学结构层的透射系数 $\tilde{t}_{12} = 2\tilde{n}_1 \cos \tilde{\theta}_1 / (\tilde{n}_1 \cos \tilde{\theta}_1 + \tilde{n}_2 \cos \tilde{\theta}_2)$, 其中 $\tilde{\theta}_2$ 为入射光在透过第二表面时的折射角。

在一些实施方案中, 所述光学薄膜结构的透射系数表示为:
$$\tilde{t} = \frac{\tilde{t}_{01} \tilde{t}_{12} e^{i(\frac{2\pi}{\lambda})(\tilde{n}_1 \cos \tilde{\theta}_1 - \tilde{n}_2 \cos \tilde{\theta}_2)d}}{1 + \tilde{r}_{01} \tilde{r}_{12} e^{2i\beta}},$$
 透过率表示为:
$$T = (\tilde{n}_2 \cos \tilde{\theta}_2 / \tilde{n}_0 \cos \tilde{\theta}_0) |\tilde{t}|^2.$$

进一步的, 所述光学薄膜结构的透射系数、透过率同样适用于入射光从第二光学结构层入射所述光学腔的情况。

进一步地, 所述光学薄膜结构具有光学透射工作模式、光学反射工作模式或者光学透射及反射工作模式。

其中, 在所述光学反射工作模式下, 所述光学薄膜结构具有双面不对称结构色。

其中, 在所述光学透射工作模式下, 所述光学薄膜结构具有透明结构色。

在一些实施方案中，所述光学薄膜结构包括一个或多个第一光学结构层、一个或多个介质层和一个或多个第二光学结构层。

在一些实施方案中，所述光学薄膜结构包括多个第一光学结构层和/或多个第二光学结构层以及多个介质层。

在一些实施方案中，所述第一光学结构层和第二光学结构层中至少一者的材质包括金属材料。

在一些实施方案中，所述第一光学结构层或第二光学结构层为金属层。

在一些实施方案中，所述第一光学结构层和第二光学结构层均为金属层。

在一些实施方案中，所述第一光学结构层或第二光学结构层直接为空气。

在一些实施方案中，所述第一光学结构层或第二光学结构层不存在。

进一步的，所述金属材料包括钨，金，银，铜，钛，铝，铬，铁，钴，镍，铂，锆，钼等，但不限于此。

进一步的，所述第一光学结构层或第二光学结构层的厚度优选为 0~20 nm，优选为大于 0 而小于 20nm，或者，所述第一光学结构层和第二光学结构层中至少一者的厚度在 20 nm 以上；优选的，所述第一光学结构层和第二光学结构层中至少一者的厚度为 50~3000 nm。

在一些实施方案中，所述介质层的材质选自有机材料或无机材料。

进一步的，所述无机材料包括金属单质或非金属单质、无机盐、氧化物中任意一种或多种的组合，但不限于此。

进一步的，所述非金属单质包括单晶硅、多晶硅、金刚石中任意一种或多种的组合，但不限于此。

进一步的，所述无机盐包括氟化物、硫化物、硒化物、氯化物、溴化物、碘化物、砷化物或碲化物中任意一种或多种的组合，但不限于此。

进一步的，所述氧化物包括 WO_3 、 NiO 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 Fe_2O_3 、 V_2O_5 、 Co_2O_3 、 Y_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 ZnO 、 MnO_2 、 CaO 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 Er_2O_3 、 IrO_2 中任意一种或多种的组合，但不限于此。

更优选的，所述氟化物包括 MgF_2 、 CaF_2 、 GeF_2 、 YbF_3 、 YF_3 、 Na_3AlF_6 、 AlF_3 、 NdF_3 、 LaF_3 、 LiF 、 NaF 、 BaF_2 、 SrF_2 中任意一种或多种的组合，但不限于此。

进一步的,所述硫化物包括 ZnS 、 GeS 、 MoS_2 、 Bi_2S_3 中任意一种或多种的组合,但不限于此。

进一步的,所述硒化物包括 ZnSe 、 GeSe 、 MoSe_2 、 PbSe 、 Ag_2Se 中任意一种或多种的组合,但不限于此。

进一步的,所述氯化物包括 AgCl 、 NaCl 、 KCl 中任意一种或多种的组合,但不限于此。

进一步的,所述溴化物包括 AgBr 、 NaBr 、 KBr 、 TlBr 、 CsBr 中任意一种或多种的组合,但不限于此。

进一步的,所述碘化物包括 AgI 、 NaI 、 KI 、 RbI 、 CsI 中任意一种或多种的组合,但不限于此。

进一步的,所述砷化物包括 GaAs 等,但不限于此。

进一步的,所述锑化物包括 GdTe 等,但不限于此。

进一步的,所述介质层的材质包括 SrTiO_3 、 $\text{Ba}_3\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_2$ 、 CaCO_3 、 CaWO_4 、 CaMnO_4 、 LiNbO_4 、普鲁士蓝、普鲁士黑、普鲁士白、普鲁士绿中任意一种或多种的组合,但不限于此。

进一步的,所述介质层的材质包括液晶材料或 MOF 材料,但不限于此。

进一步的,所述有机材料包括有机小分子化合物和/或聚合物,但不限于此。

进一步的,所述有机材料包括紫罗精、聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩、聚卟啉、酞菁、对苯二甲脂、二甲基联二苯胺、四噻富烯、烷基联吡啶、吩噻啉、聚酰胺、环氧树脂、聚二炔中任意一种或多种的组合,但不限于此。

在一些实施方案中,所述介质层可以主要由电致变色材料组成。所述的电致变色材料可以选自无机、有机材料或者液晶材料和 MOF 材料等。例如,所述无机材料可以包括 WO_3 、 NiO 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 Fe_2O_3 、 V_2O_5 、 Co_2O_3 、 Y_2O_3 、 MoO_3 、 IrO_2 、普鲁士蓝、普鲁士黑、普鲁士白、普鲁士绿等,且不限于此。所述有机材料可以包括紫罗精、聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩、聚卟啉、酞菁、对苯二甲脂、二甲基联二苯胺、四噻富烯、烷基联吡啶、吩噻啉、聚二炔等,但不限于此。

在一些实施方案中,所述介质层厚度为大于 0 而小于或等于 2000nm,优选为 50~2000nm,更优选为 100~500nm,以使所述光学薄膜结构的颜色饱和度更高。

进一步的，还可以在所述第一光学结构层或第二光学结构层与介质层之间增加优化介质层，以优化所述光学薄膜结构的颜色。

进一步的，还可以在所述第一光学结构层或第二光学结构层上增加优化介质层，或者，也可以将所述第一光学结构层或第二光学结构层设置在优化介质层上，以优化所述光学薄膜结构的颜色。

在一些实施方案中，所述第一光学结构层或第二光学结构层与基底结合。

进一步的，所述基底为透明或半透明的。相应的，所述基底的材质可以是透明或半透明的，例如可以选自玻璃、有机玻璃、PET、PES、PEN、PC、PMMA、PDMS 等材料中的任意一种或多种的组合，但不限于此。

进一步的，前述优化介质层可以设置在所述第一光学结构层或第二光学结构层与基底之间。

进一步的，所述优化介质层的材质包括但不限于 WO_3 、 NiO 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 Fe_2O_3 、 V_2O_5 、 Co_2O_3 、 Y_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 ZnO 、 MnO_2 、 CaO 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 Er_2O_3 、 ZnS 、 MgF_2 、 SiN_x （氮化硅）等，但不限于此。

进一步的，所述优化介质层的厚度优选为 0~2000 nm，优选为 100~500 nm。

在一个较为典型的实施方案中，请参阅图 1 所示，一种光学薄膜结构包括设置在基底 1 上的第二光学结构层 2、介质层 3 和第一光学结构层 4。该第一光学结构层 4、第二光学结构层 2 为反射/透射层，其可以是金属材质的。

其中，第一光学结构层 4 也可以直接为空气。

其中，第二光学结构层 2 也可以不存在。

该典型实施方案中，第一光学结构层、第二光学结构层、介质层的材质、厚度等可以如前文所述。并且，通过调整第一光学结构层 4、第二光学结构层 2、介质层 3 的材质以及厚度等，可以改变光学薄膜结构的反射/透射结构色，反射率和透过率。

本申请实施例的另一个方面还提供了一种制备所述光学薄膜结构的方法，其可以包括：

通过物理或化学沉积方式，例如涂布、印刷、铸膜等方式或者磁控溅射、电子束蒸发、热蒸发、电化学沉积、化学气相沉积、原子力沉积、溶胶凝胶技术等形成所述第一光学结构层或第二光学结构层、介质层等，且不限于此。

在一些实施方案中，所述第一光或第二光学结构层、介质层可以依次形成在基底上。

进一步的，由电致变色材料做成的电致变色器件已经广泛应用于智能窗、智能指示器、成像设备等。电致变色的原理是在外加电场或者电流的作用下无机或有机的电致变色材料的电子结构和光学属性（反射率、透过率、吸收率等）发生稳定、可逆的变化的现象，在其外观上表现为颜色和透明度的可逆变化。传统的电致变色可分为两种模型，透过型电致变色器件和反射型电致变色器件，并且，电致变色器件的颜色仅仅只由电致变色本身的电子结构和光学属性决定。因此，电致变色的单一模式和单调颜色调制也成为了限制其应用范围的瓶颈。

在一些实施方案中，可以在所述制备方法进行的过程中，调整所述第一光学结构层或第二光学结构层、介质层的厚度和/或材质等，从而调整所述光学薄膜结构的反射/透射结构色。

本申请实施例的另一个方面还提供了一种器件，包括相互配合的工作电极及对电极，所述工作电极包括前述的任意一种光学薄膜结构，所述光学薄膜结构内的介质层主要由电致变色材料组成。

在一些实施方案中，所述器件还包括电解质，所述电解质分布于所述工作电极与对电极之间。

进一步的，在本申请的前述实施例中，所述电解质的类型没有特别限制，可以使用液体电解质、凝胶聚合物电解质或无机固体电解质。在一些实施方案中，所述电解质与介质层接触，并提供用于使电致变色材料变色或脱色的离子，例如氢离子或锂离子的移动环境材料。

在一些实施方案中，所述电解质可以包含一种或更多种化合物，例如含有 H^+ 、 Li^+ 、 Al^{3+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 或 Cs^+ 的化合物。在一个实施案例中，电解质层可以包含锂盐化合物，例如 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 或 $LiPF_6$ 。包含在电解质中的离子可以在根据施加的电压的极性被嵌入或移出介质层时对器件的变色或光透射率变化发挥作用。在一些实施方案中，所采用的电解质包含混合的多种离子，其较之单一离子，可以使器件的颜色变化更为丰富饱满。

在一些实施方案中，所述电解质可以是液态电解质，例如水系的 $LiCl$ 、 $AlCl_3$ 、 HCl 、 H_2SO_4 水溶液等。

在一些实施方案中，所述电解质还可以包含碳酸酯化合物。由于基于碳酸酯的化合物具有高的介电常数，可以增加由锂盐提供的离子导电率。作为基于碳酸酯的化合物，可以使用以下的至少一种：PC(碳酸亚丙酯)、EC(碳酸亚乙酯)、DMC(碳酸二甲酯)、DEC(碳酸二乙酯)和EMC(碳酸乙基甲酯)。例如可以采用有机系的 $LiClO_4$ 、 $Na(ClO_4)_3$ 的碳酸丙烯酯电解液等。

在一些实施方案中，所述电解质可以是凝胶电解质，例如 PMMA-PEG-LiClO₄，PVDF-PC-LiPF₆，LiCl/PVA，H₂SO₄/PVA 等，但不限于此。

在一些优选的实施方案中，当使用无机固体电解质作为所述电解质时，电解质可以包含 LiPON 或 Ta₂O₅。例如，所述电解质可以但不限于为含 Li 的金属氧化物薄膜，比如 LiTaO 或 LiPO 等薄膜。此外，无机固体电解质可以为其中 LiPON 或 Ta₂O₅ 被添加有诸如 B、S 和 W 等组分的电解质，例如可以是 LiBO₂+Li₂SO₄、LiAlF₄、LiNbO₃、Li₂O-B₂O₃ 等。

优选的，所述器件还包括离子存储层。

进一步的，所述离子存储层与所述电解质接触。

在一些实施方案中，所述第一光学结构层或第二光学结构层还与基底结合。

例如，所述工作电极可以包括基底。

例如，所述对电极可以包括基底、透明导电层和离子存储层；所述基底的材质可如前文所述，此处不再赘述。

进一步的，所述离子存储层的材质可以选自但不限于 NiO、Fe₂O₃、TiO₂、普鲁士蓝、IrO₂ 等。

在一些实施方案中，所述基底上还设置有导电层。其中，所述导电层包括 FTO、ITO、Ag 纳米线、Ag 纳米网栅、碳纳米管、石墨烯中的任意一种或多种的组合，且不限于此。

在一些实施方案中，所述对电极为透明或半透明的。

本申请实施例还提供了所述器件的制备方法，其包括：

采用前文所述的方法制作第一光学结构层、第二光学结构层及介质层等，形成工作电极；

以及，将工作电极、电解质与对电极组装形成器件。

请参阅图 2a 示出了本申请一典型实施方案中一种器件，其包括工作电极 5、对电极 7 及电解质层 6，电解质层 6 设置于工作电极 5 及对电极 7 之间。

其中，所述电解质层 6 可以选用合适的水相电解液，有机相电解液，凝胶电解质或是固体电解质，优选的 LiCl、AlCl₃、HCl、H₂SO₄ 水溶液，LiClO₄ 的碳酸丙烯酯电解液，LiCl/PVA、H₂SO₄/PVA 凝胶电解质等，且不限于此。

再请参阅图 2b 所示，所述工作电极 5 可以包括光学薄膜结构，所述光学薄膜结构可以包括导电基底 10、作为第二光学结构层的金属反射/透射层 11 和介质层 12，而介质层 12 上方的空

气层可以作为第一光学结构层，所述介质层 12 由电致变色材料组成。优选的，前述第二光学结构层的厚度大于 0 而小于 20nm。

其中，参阅前文内容，通过调整金属反射/透射层、介质层的材质和厚度等，可以改变光学薄膜结构的反射/透射结构色。而且，通过调整施加在电致变色材料上的电压、电流等，还可使介质层的颜色变化。如此，可以实现器件（特别是光学器件）固有的光学结构色和电致变色的融合，更为简单、可控的实现丰富的颜色变化。

本申请实施例的另一个方面还提供了所述器件的调控方法，其包括：

将工作电极、对电极与电源连接形成工作电路；

调整工作电极与对电极之间的电势差，以至少使介质层内电致变色材料的折射率变化，从而调控所述器件的颜色。

其中，所述器件的工作电压可以依据实际情况而调整，例如可以是 -4 V~4 V，但不限于此。

在本申请的前述实施方案中，所述器件将多彩的反射/透射结构色与电致变色融合，丰富电致变色器件的颜色调制，实现多彩色的动态调控。具体而言，可以通过调整光学薄膜结构中第一光学结构层、第二光学结构层及介质层等的厚度、材质等得到丰富多彩的结构色。同时，将所述光学薄膜结构用作工作电极，通过施加电压，使介质层中的电致变色材料折射率的变化（可以是因电解质层中的离子插入或脱出电致变色材料而引起），导致介质层的光学参数改变，带来颜色的改变，最终能实现电致变色的反射/透射双模式和绚丽丰富的颜色调制，将极大促进电致变色技术发展以及其在多个领域的应用。

本申请实施例还提供了所述光学薄膜结构或所述器件的用途，例如在电致变色、光致变色、建筑、汽车、艺术装饰、滤光片、防伪、太阳能电池、显示器、LED 屏、通信、传感、照明等领域的应用。

本申请实施例的另一个方面还提供了一种装置，其包括所述的器件。

优选的，所述装置还包括电源，所述电源能与所述器件电连接形成工作回路。

在一些实施方案中，所述装置还可包括附加的封装结构、控制模块、电源模块等组件，这些附件组件可以常规方式与所述光学薄膜结构结合。

所述装置包括但不限于机械设备、光电设备、电子设备、建筑物、交通工具以及户外广告牌等，且不限于此。

在一些实施方案中,所述装置为消费电子产品或家用电器,所述光学薄膜结构连接和/或一体形成在所述装置的壳体和/或显示屏上。

在一些实施方案中,所述消费电子产品包括手机、手环、平板电脑或笔记本电脑等;或者,所述家用电器包括电视机、电冰箱、电风扇或空调等。

在一些实施方案中,所述装置为建筑物,所述建筑物的内墙、外墙、窗户中的任一者上连接和/或一体形成有所述光学薄膜结构;或者,所述装置为交通工具,所述交通工具的外壳、内壁、窗户中的任一者上连接和/或一体形成有所述光学薄膜结构;或者,所述装置为鞋、帽或服饰,所述装置的表面连接和/或一体形成有所述光学薄膜结构。

在一些实施方案中,所述光学薄膜结构呈现为设定的图文结构。

本申请实施例的另一个方面还提供了一种包含多彩薄膜结构的装置,包括基体,所述基体上连接有或一体形成有多彩薄膜结构,所述多彩薄膜结构包括至少一个介质层,其中的每一介质层与一第一反射面和一第二反射面配合形成一光学腔,所述第一反射面为介质层的第一表面,所述第二反射面为介质层的第二表面与一第二光学结构层的结合界面,所述第一表面与第二表面相背对设置;

在入射光入射所述光学腔时,于所述第一反射面形成的反射光和于所述第二反射面形成的反射光的相移 $\delta = (2\pi/\lambda)n_1 d \cos \theta_1$, d 为所述介质层的厚度, n_1 为所述介质层的折射率, λ 为所述入射光的波长, θ_1 为所述入射光在透过第一反射面时的折射角。

进一步的,若定义所述介质层第一表面上的媒介材料的折射率为 n_0 ,则所述第一反射面的反射系数 $r_{01} = (n_0 \cos \theta_0 - n_1 \cos \theta_1)/(n_0 \cos \theta_0 + n_1 \cos \theta_1)$, 其中 θ_0 为入射光的入射角;以及,若定义所述介质层第二表面上的媒介材料的折射率为 n_2 ,则所述第二反射面的反射系数 $r_{12} = (n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2)/(n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2)$, 其中 θ_2 为入射光在透过第二反射面时的折射角;主要由所述介质层和第二光学结构层组成的多彩薄膜结构的反射系数表示

为: $\bar{r} = \frac{r_{01} + r_{12} e^{2i\delta}}{1 + r_{01} r_{12} e^{2i\delta}}$, 反射率表示为: $R = |\bar{r}|^2 = \frac{r_{01}^2 + r_{12}^2 + 2r_{01} r_{12} \cos 2\delta}{1 + r_{01}^2 r_{12}^2 + 2r_{01} r_{12} \cos 2\delta}$ 。

在一些实施方式中,所述第二光学结构层采用厚度在 20nm 以上的金属材料层,优选的,所述金属反射层的厚度为 50~3000nm。即,所述第二光学结构层可以被认为是金属反射层。此

时, 由入射光在介质层第一表面(即, 第一反射面)形成的反射光与由透过所述介质层的入射光在金属层表面(即, 第二反射面)形成的反射光干涉叠加。

进一步的, 所述金属反射层的材质可以选自非活泼金属, 例如铬、金、银、铜、钨、钛或其合金等, 且不限于此。

在一些实施方案中, 若所述多彩薄膜结构中介质层是电致变色材料形成, 使得所述多彩薄膜结构为电致变色结构, 则所述金属反射层还作为所述介质层的集流体。因此, 所述金属反射层可以优选由具有高导电率的金属材料形成, 例如可以由具有高导电率的材料例如银(Ag)或铜(Cu)形成。

在一些实施方式中, 所述第二光学结构层采用厚度大于 0 而小于 20nm 的金属材料层。

在一些实施方式中, 所述第一反射面为介质层的第一表面与第一光学结构层的接合面, 所述第一光学结构层的折射率为 $\tilde{n}_0$, 所述第二光学结构层的折射率为 $\tilde{n}_2$ 。

进一步的, 所述多彩薄膜结构的反射系数、反射率同样适用于入射光从第二光学结构层入射所述光学腔的情况。

进一步的, 所述第一光学结构层、第二光学结构层是平行设置的, 并具有光学反射性和/或光学透射性。

进一步地, 对于所述多彩薄膜结构而言, 由从第一光学结构层入射的入射光在所述第一表面形成的反射光与由透过所述介质层的入射光在第二表面形成的反射光干涉叠加。反之亦然, 即, 由从第二光学结构层入射的入射光在所述第二表面形成的反射光与由透过所述介质层的入射光在第一表面形成的反射光干涉叠加。

具体的, 所述第一光学结构层的透射系数 $\tilde{t}_{01} = 2\tilde{n}_0 \cos \tilde{\theta}_0 / (\tilde{n}_0 \cos \tilde{\theta}_0 + \tilde{n}_1 \cos \tilde{\theta}_1)$, 其中 $\tilde{\theta}_0$ 为入射光于第一表面的入射角, 所述第二光学结构层的透射系数 $\tilde{t}_{12} = 2\tilde{n}_1 \cos \tilde{\theta}_1 / (\tilde{n}_1 \cos \tilde{\theta}_1 + \tilde{n}_2 \cos \tilde{\theta}_2)$, 其中 $\tilde{\theta}_2$ 为入射光在透过第二表面时的折射角, 主要由所述第一光学结构层、介质层和第二光学结构层组成的多彩薄膜结构的透射系数表示为:

$$\tilde{t} = \frac{\tilde{t}_{01}\tilde{t}_{12}e^{i(\frac{2\pi}{\lambda})(\tilde{n}_1 \cos \tilde{\theta}_1 - \tilde{n}_2 \cos \tilde{\theta}_2)d}}{1 + r_{01}r_{12}e^{2i\beta}}, \text{ 透过率表示为: } T = (\tilde{n}_2 \cos \tilde{\theta}_2 / \tilde{n}_0 \cos \tilde{\theta}_0) |\tilde{t}|^2.$$

进一步的, 所述多彩薄膜结构的透射系数、透过率同样适用于入射光从第二光学结构层入射所述光学腔的情况。

在一些实施方案中，所述多彩薄膜结构包括一个或多个第一光学结构层、一个或多个介质层和一个或多个第二光学结构层。

在一些实施方案中，所述多彩薄膜结构包括多个第一光学结构层和/或多个第二光学结构层以及多个介质层。

在一些实施方案中，所述第一光学结构层为金属材料层或者由气体组成。

进一步的，所述第一光学结构层的厚度优选为 0~20 nm，优选为大于 0 而小于 20nm。

在一些实施方案中，所述第一光学结构层为金属层。

在一些实施方案中，所述第一光学结构层为空气形成。

在一些实施方案中，所述第一光学结构层或第二光学结构层不存在。

进一步的，所述金属材料层的材质包括钨、金、银、铜、钛、铝、铬、铁、钴、镍、铂、锆、钼中的任意一种或多种的组合，但不限于此。

进一步的，还可以在所述第一光学结构层或第二光学结构层与介质层之间增加优化介质层，以优化所述多彩薄膜结构的颜色。

进一步的，还可以在所述第一光学结构层或第二光学结构层上增加优化介质层，或者，也可以将所述第一光学结构层或第二光学结构层设置在优化介质层上，以优化所述多彩薄膜结构的颜色。

进一步的，所述优化介质层的材质包括但不限于 WO_3 、 NiO 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 Fe_2O_3 、 V_2O_5 、 Co_2O_3 、 Y_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 ZnO 、 MnO_2 、 CaO 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 Er_2O_3 、 ZnS 、 MgF_2 、 SiN_x （氮化硅）等，但不限于此。

例如，对于本申请实施例一些特定的材料或者厚度的多彩薄膜，增加合适厚度的半导体材料，可以提高反射率曲线的强度差，进而提高颜色的饱和度。

进一步的，所述优化介质层的厚度优选为 0~2000 nm，优选为 0~500 nm，优选为 0~300 nm，尤其优选为 1~100 nm。

进一步地，所述多彩薄膜结构具有光学透射工作模式、光学反射工作模式或者光学透射及反射工作模式。

其中，在所述光学反射工作模式下，所述多彩薄膜结构具有双面不对称结构色。而在所述光学透射工作模式下，所述多彩薄膜结构具有透明结构色。

在一些实施方案中，所述介质层厚度为大于 0 而小于或等于 2000nm，优选为 50～2000nm，更优选为 100～500nm，以使所述多彩薄膜结构的颜色饱和度更高。

在一些实施方案中，所述介质层的材质选自有机材料或无机材料。

进一步的，所述无机材料包括金属单质或非金属单质、无机盐、氧化物中任意一种或多种的组合，但不限于此。

进一步的，所述非金属单质包括单晶硅、多晶硅、金刚石中任意一种或多种的组合，但不限于此。

进一步的，所述无机盐包括氟化物、硫化物、硒化物、氯化物、溴化物、碘化物、砷化物或碲化物中任意一种或多种的组合，但不限于此。

进一步的，所述氧化物包括 WO_3 、 NiO 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 Fe_2O_3 、 V_2O_5 、 Co_2O_3 、 Y_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 ZnO 、 MnO_2 、 CaO 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 Er_2O_3 、 IrO_2 中任意一种或多种的组合，但不限于此。

进一步的，所述硫化物包括 ZnS 、 GeS 、 MoS_2 、 Bi_2S_3 中任意一种或多种的组合，但不限于此。

进一步的，所述硒化物包括 ZnSe 、 GeSe 、 MoSe_2 、 PbSe 、 Ag_2Se 中任意一种或多种的组合，但不限于此。

进一步的，所述氯化物包括 AgCl 等，但不限于此。

进一步的，所述溴化物包括 AgBr 、 TlBr 中任意一种或多种的组合，但不限于此。

进一步的，所述碘化物包括 AgI 、等，但不限于此。

进一步的，所述砷化物包括 GaAs 等，但不限于此。

进一步的，所述碲化物包括 GdTe 等，但不限于此。

进一步的，所述介质层的材质包括 SrTiO_3 、 $\text{Ba}_3\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_2$ 、 CaCO_3 、 CaWO_4 、 CaMnO_4 、 LiNbO_4 、普鲁士蓝、普鲁士黑、普鲁士白、普鲁士绿中任意一种或多种的组合，但不限于此。

进一步的，所述介质层的材质包括液晶材料或 MOF 材料，但不限于此。

进一步的，所述有机材料包括有机小分子化合物和/或聚合物，但不限于此。

进一步的,所述有机材料包括紫罗精、聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩、聚呋唑、酞菁、对苯二甲脂、二甲基联二苯胺、四噻富烯、烷基联吡啶、吩噻唑、聚酰胺、环氧树脂、聚二炔中任何一种或多种的组合,但不限于此。

在一些实施方案中,所述介质层可以主要由电致变色材料组成。所述的电致变色材料可以选自无机、有机材料或者液晶材料和 MOF 材料等。例如,所述无机材料可以包括 WO_3 、 NiO 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 Fe_2O_3 、 V_2O_5 、 Co_2O_3 、 Y_2O_3 、 MoO_3 、 IrO_2 、普鲁士蓝、普鲁士黑、普鲁士白、普鲁士绿等,且不限于此。所述有机材料可以包括紫罗精、聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩、聚呋唑、酞菁、对苯二甲脂、二甲基联二苯胺、四噻富烯、烷基联吡啶、吩噻唑、聚二炔等,但不限于此。

在一些实施方案中,也可以调整第一光学结构层、第二光学结构层、介质层的厚度和/或材质等,从而调整所述多彩薄膜结构的颜色。

在一些实施方式中,所述多彩薄膜结构包括工作电极、对电极和分布于工作电极与对电极之间的电解质,所述工作电极包括由电致变色材料形成的介质层。

进一步的,所述电致变色材料可以选自有机电致变色材料或无机电致变色材料。其中,无机电致变色材料可以是 Co、Rh、Ir、Ni、Cr、Mn、Fe、Ti、V、Nb、Ta、Mo、W 的氧化物,例如 LiNiO_2 (镍酸锂)、 IrO_2 、 NiO 、 V_2O_5 、 Li_xCoO_2 (钴酸锂)、 Rh_2O_3 、 CrO_3 、 WO_3 、 MoO_3 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 或 TiO_2 等,且不限于此。其中,有机电致变色材料可以是有机聚合物、有机小分子、金属超分子聚合物、金属有机化合物等,例如如甲基紫精,紫罗精、聚苯胺,聚噻吩,聚吡咯、普鲁士蓝、金属有机螯合物(例如钛菁类化合物)、聚二炔等,且不限于此。

进一步的,所述电解质的类型没有特别限制,可以使用液体电解质、凝胶聚合物电解质或无机固体电解质。

在一些实施方案中,所述电解质与介质层接触,并提供用于使电致变色材料变色或脱色的离子,例如氢离子或锂离子的移动环境的材料。

在一些实施方案中,所述电解质可以包含一种或更多种化合物,例如含有 H^+ 、 Li^+ 、 Al^{3+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 或 Cs^+ 的化合物。在一个实施案例中,电解质层可以包含锂盐化合物,例如 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 或 LiPF_6 。包含在电解质中的离子可以在根据施加的电压的极性被嵌入或移出介质层时对器件的变色或光透射率变化发挥作用。

在一些实施方案中，所述电解质可以是混合电解质，例如水系的 LiCl、AlCl₃、HCl、MgCl₂、ZnCl₂ 等盐中两种或两种以上盐组成的混合电解质。在采用包含两种或更多种离子的电解液时，相比于采用仅含单种离子的电解液的情形，可以使得本申请前述实施例的多彩薄膜结构的颜色变化更为丰富，颜色饱和度更高。

在一些实施方案中，所述电解质可以是液态电解质，例如水系的 LiCl、AlCl₃、HCl、H₂SO₄ 水溶液等。

在一些实施方案中，所述电解质还可以包含碳酸酯化合物。由于基于碳酸酯的化合物具有高的介电常数，可以增加由锂盐提供的离子导电率。作为基于碳酸酯的化合物，可以使用以下的至少一种：PC(碳酸亚丙酯)、EC(碳酸亚乙酯)、DMC(碳酸二甲酯)、DEC(碳酸二乙酯)和 EMC(碳酸乙基甲酯)。例如可以采用有机系的 LiClO₄、Na(ClO₄)₃ 的碳酸丙烯酯电解液等。

在一些实施方案中，所述电解质可以是凝胶电解质，例如 PMMA-PEG-LiClO₄，PVDF-PC-LiPF₆，LiCl/PVA，H₂SO₄/PVA 等，但不限于此。

在一些优选的实施方案中，当使用无机固体电解质作为所述电解质时，电解质可以包含 LiPON 或 Ta₂O₅。例如，所述电解质可以但不限于为含 Li 的金属氧化物薄膜，比如 LiTaO 或 LiPO 等薄膜。此外，无机固体电解质可以为其中 LiPON 或 Ta₂O₅ 被添加有诸如 B、S 和 W 等组分的电解质，例如可以是 LiBO₂+Li₂SO₄、LiAlF₄、LiNbO₃、Li₂O-B₂O₃ 等。

优选的，所述器件还包括离子存储层。

进一步的，所述离子存储层与所述电解质接触。

进一步的，所述对电极可以包括基底、透明导电层和离子存储层。

进一步的，所述离子存储层的材质可以选自但不限于 NiO、Fe₂O₃、TiO₂、普鲁士蓝、IrO₂ 等。

在一些实施方案中，所述对电极为透明或半透明的。

在一些实施方案中，所述工作电极内也可以包含透明导电电极等。所述透明导电电极可以通过包含具有高光透射率、低薄层电阻等特性的材料来形成，例如可以通过包含以下任一种来形成：选自 ITO(铟锡氧化物)、FTO(氟掺杂的锡氧化物)、AZO(铝掺杂的锌氧化物)、GZO(镓掺杂的锌氧化物)、ATO(锑掺杂的锡氧化物)、IZO(铟掺杂的锌氧化物)、NTO(铌掺杂的钛氧化物)、ZnO、OMO(氧化物/金属/氧化物)和 CTO 的透明导电氧化物；银(Ag)纳米线；金属网；或 OMO(氧化物金属氧化物)。

形成所述透明导电电极或透明导电层的方法没有特别限制，可以使用任何已知的方法而没有限制。例如，可以通过诸如溅射或印刷(丝网印刷、凹版印刷、喷墨印刷等)的方法在玻璃基础层上形成包含透明导电氧化物颗粒的薄膜电极层。在真空方法的情况下，由此制备的电极层的厚度可以在 10 nm 至 500 nm 的范围内，而在印刷方法的情况下，厚度可以在 0.1 μm 至 20 μm 的范围内。在一个实例中，所述透明导电电极层的可见光透射率可以为 70% 至 95%。

在一些优选的实施例中，所述电解质采用全固态的电解质，其可以配合为呈现为固态的介质层、第一光学结构层、第二光学结构层、对电极等组成形成全固态的多彩薄膜结构。例如，所述全固态多彩薄膜结构内的全固态电解质可以呈现为固态离子导电层的形式。此类全固态多彩薄膜结构的变色原理为：金属反射层与其他层材料构成金属-介质结构，并可还可以包括其他层，例如离子导电层、离子储存层和透明导电层等，通过调节其中各层材料的厚度至合适范围，可以制备出带有结构色的电致变色结构，进一步的，通过施加电压，可以调节电致变色材料的折射率，还可进一步调节全固态多彩薄膜结构的颜色。

在一些实施方案中，除了通过调整第一光学结构层、第二光学结构层、介质层的厚度和/或材质等，从而调整所述多彩薄膜结构的颜色（结构色）之外，还可以通过调整施加在前述工作电极与对电极之间的电势差，以至少使介质层内电致变色材料的折射率变化，从而调控所述多彩薄膜结构的颜色。这个调控过程可以是动态的，如此实现了多彩的结构色与电致变色的融合，极大丰富了多彩薄膜结构的颜色调制。

当然，所述装置还可包括配合所述多彩薄膜结构的控制模块、电源模块等组件，这些附件组件可以是所述装置自带的或者另外增设的。

在本申请的一些实施方案中，至少可以采用磁控溅射、离子镀、电子束蒸发、热蒸发、化学气相沉积、电化学沉积中的任一种方式制作形成前述的第一光学结构层、第二光学结构层、介质层等。

更为具体地，可以由磁控溅射、离子镀、电子束蒸发、热蒸发、化学气相沉积、电化学沉积等方式制备介质层，但不限于此。例如，可以采用激光直写、化学腐蚀等方式对金属材料等进行处理，从而形成所述介质层。

更为具体地，可以由磁控溅射、离子镀、电子束蒸发、热蒸发、化学气相沉积等方式制备作为第一光学结构层、第二光学结构层等。

此外，也可以通过涂布、印刷、铸膜、原子力沉积、溶胶凝胶技术等形成所述第一光学结构层或第二光学结构层、介质层等，且不限于此。

本申请实施例还提供了一种图案化多彩薄膜的制作方法包括：

提供一金属层；

使所述一金属层的至少两个图形区域被原位氧化，从而在所述的至少两个图形区域内形成至少两个能呈现出不同颜色的介质层，其中每一介质层与一第一反射面和一第二反射面配合形成一光学腔，进而制得图案化多彩薄膜。

在一些实施方式中，所述的制作方法包括：在含氧气氛中，采用激光直写方式使所述至少一金属层的至少两个区域被原位氧化而形成至少两个不同介质层。

其中，所述的含氧气氛可以是氧气气氛，也可以是由氧气与其它非活泼气体（例如氮气、惰性气体等）的混合气氛，例如可以优选为空气气氛。

在一些实施方式中，所述的制作方法还可包括：在激光直写过程中，至少通过调控激光功率和/或激光照射时间，使不同介质层的厚度和/或材质不同。

请参阅图3所示，在本申请的一个典型实施案例中，一种图案化多彩薄膜的制作方法可以包括如下步骤：

提供一金属层，该金属层120设置在一基底110上，该金属层可以通过物理/化学沉积方式（例如磁控溅射、电镀等）形成在基底表面，也可以是将自支撑的金属薄膜转移到基底表面形成；以及

提供激光直写设备，在含氧气氛中，使激光直写设备的激光头20发射的激光光束照射金属层上的预定区域（也可称为像素区域130），在此过程中，可以使激光头与金属层相对运动，其运动轨迹可以是线性的、二维的，也可以是三维的，从而将金属层上的各像素区域被原位氧化，从而形成图形化的介质层。

其中，激光光束在金属层上形成的激光光斑可以是控制在微米级或亚微米级的。而激光光斑的形状可以是任意的，例如圆形、矩形，等等。

其中，激光的功率、照射的时间、激光头与金属层的相对运动速度等均可以是依据实际应用的需求而适当调整的。例如，可以将相应的工艺条件控制在如下范围内：激光头与金属层的相对运动速度控制为2mm/s-20mm/s，连续激光功率为50W-500W，激光矩形光斑尺寸为

0.5mm×1mm-4mm×5mm，激光作用时间为 1s-5s，离焦量为 0.01mm-10mm，光斑搭接率 10%-50%。

前述激光直写过程可以在一个封闭容器中进行，也可以在空气中进行。

本申请实施例的另一个方面提供一种图案化多彩薄膜包括：

由一金属层的至少两个图形区域被原位氧化形成的至少两个不同介质层；

其中，每一介质层与一第一反射面和一第二反射面配合形成一光学腔，所述第一反射面为介质层的第一表面，所述第二反射面为介质层的第二表面与一第二光学结构层的结合界面，所述第一表面与第二表面相背对设置；

在入射光入射所述光学腔时，于所述第一反射面形成的反射光和于所述第二反射面形成的反射光的相移 $\delta = (2\pi/\lambda) \tilde{n}_2 d \cos \theta_2$ ， d 为所述介质层的厚度， $\tilde{n}_2$ 为所述介质层的折射率， λ 为所述入射光的波长， θ_2 为所述入射光在透过第一反射面时的折射角。

进一步的，所述金属层的至少两个图形区域是通过激光直写方式被原位氧化而形成介质层的。

在本申请的前述实施例中，在进行激光直写的过程中，由于激光的光-热-化学效应，使金属层的各个图形区域被氧化，生成不同种类与不同厚度的金属氧化物薄膜，通过金属氧化物本身的颜色等，可以使不同介质层呈现出不同的颜色效果。

进一步的，前述图形区域可以是文字、连续或不连续的图案等等，且不限于此。

进一步的，所述的介质层可以由一种金属氧化物组成的薄膜结构，也可以是由多种金属氧化物复合形成的薄膜结构。

在本申请实施例的一些实施方式中，可以在前述激光直写的过程中，通过调整激光光斑与金属层的相对移动速度，从而使金属层的不同图形区域被原位氧化的程度不同，进而使不同介质层的厚度和/或材质不同。

进一步，在前述激光直写的过程中，激光光斑的大小也是可以调整的，例如可以控制在亚微米级，从而使金属层上形成的图案像素可达到亚微米级，精度高，且可以避免出现杂色。

而且，采用前述激光直写方式的优点还在于，其对于金属层的形态几乎是没有限制的，例如，所述金属层可以是连续的平面、曲面或其它不规则面。这使得最终形成的图案化多彩薄膜可以满足多种场景的应用需求。

在一些实施方式中，基于其中两个不同介质层的两个不同光学腔呈现的颜色不同。

在一些实施方式中，基于其中两个不同介质层的两个不同光学腔呈现的颜色也可以是相同的。

在一些实施方式中，其中两个不同介质层之间彼此间隔设置或者相互邻接。

在一些实施方式中，所述第二光学结构层采用厚度在 20nm 以上的金属材料层，优选的，所述金属反射层的厚度为 50~3000nm。

进一步的，本申请前述实施例提供的图案化多彩薄膜中，由入射光在第一反射面形成的反射光与由透过所述介质层的入射光在第二反射面形成的反射光干涉叠加。

更进一步的，在一些实施方式中，若定义所述介质层第一表面上的媒介材料的折射率为 $\tilde{n}_0$ ，则所述第一反射面的反射系数 $r_{01} = (\tilde{n}_0 \cos \tilde{\theta}_0 - \tilde{n}_1 \cos \tilde{\theta}_1) / (\tilde{n}_0 \cos \tilde{\theta}_0 + \tilde{n}_1 \cos \tilde{\theta}_1)$ ，其中 $\tilde{\theta}_0$ 为入射光的入射角；以及，若定义所述介质层第二表面上的媒介材料的折射率为 $\tilde{n}_2$ ，则所述第二反射面的反射系数 $r_{12} = (\tilde{n}_1 \cos \tilde{\theta}_1 - \tilde{n}_2 \cos \tilde{\theta}_2) / (\tilde{n}_1 \cos \tilde{\theta}_1 + \tilde{n}_2 \cos \tilde{\theta}_2)$ ，其中 $\tilde{\theta}_2$ 为入射光在透过第二反射面时的折射角；主要由所述介质层和第二光学结构层组成的光学膜结构的反射系数表示为：

$$r = \frac{r_{01} + r_{12} e^{2i\tilde{\beta}}}{1 + r_{01} r_{12} e^{2i\tilde{\beta}}}, \text{ 反射率表示为: } R = |r|^2 = \frac{r_{01}^2 + r_{12}^2 + 2r_{01} r_{12} \cos 2\tilde{\beta}}{1 + r_{01}^2 r_{12}^2 + 2r_{01} r_{12} \cos 2\tilde{\beta}}.$$

进一步的，所述金属层的材质包括过渡金属，例如可以选自但不限于 W、Ni、Ti、Nb、Fe、Co、Mo 元素中的任意一种或多种的组合。

在一些实施方式中，所述第一反射面为介质层的第一表面与第一光学结构层的接合面，所述第一光学结构层的折射率为 $\tilde{n}_0$ ，所述第二光学结构层的折射率为 $\tilde{n}_2$ 。

在一些实施方式中，所述第二光学结构层采用厚度大于 0 而小于 20nm 的金属材料层。

进一步地，由从第一光学结构层入射的入射光在所述第一表面形成的反射光与由透过所述介质层的入射光在第二表面形成的反射光干涉叠加。反之亦然，即，由从第二光学结构层入射的入射光在所述第二表面形成的反射光与由透过所述介质层的入射光在第一表面形成的反射光干涉叠加。

更进一步的，所述第一光学结构层的透射系数 $\tilde{t}_{01} = 2\tilde{n}_0 \cos \tilde{\theta}_0 / (\tilde{n}_0 \cos \tilde{\theta}_0 + \tilde{n}_1 \cos \tilde{\theta}_1)$ ，其中 $\tilde{\theta}_0$ 为入射光于第一表面的入射角，所述第二光学结构层的透射系数

$\tilde{r}_{12} = 2\tilde{n}_1 \cos \tilde{\theta}_1 / (\tilde{n}_1 \cos \tilde{\theta}_1 + \tilde{n}_2 \cos \tilde{\theta}_2)$, 其中 $\tilde{\theta}_2$ 为入射光在透过第二表面时的折射角, 主要由所述第一光学结构层、介质层和第二光学结构层组成的光学膜结构的透射系数表示为:

$$\tilde{r} = \frac{\tilde{r}_{01}\tilde{r}_{12}e^{i\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)(\tilde{n}_1 \cos \tilde{\theta}_1 - \tilde{n}_2 \cos \tilde{\theta}_2)d}}{1 + \tilde{r}_{01}\tilde{r}_{12}e^{2i\delta}}, \text{ 透过率表示为: } T = (\tilde{n}_2 \cos \tilde{\theta}_2 / \tilde{n}_0 \cos \tilde{\theta}_0) |\tilde{t}|^2.$$

进一步的, 所述光学膜结构的透射系数、透过率同样适用于入射光从第二光学结构层入射所述光学腔情况。

在一些实施方式中, 所述第一光学结构层为金属材料层或者由气体组成。

在一些实施方式中, 所述第一光学结构层的厚度优选为 0~20nm。

进一步的, 前述金属材料层的材质包括但不限于钨、金、银、铜、钛、铝、铬、铁、钴、镍、铂、锆、钇中的任意一种或多种的组合。

在一些实施方式中, 主要由所述第一光学结构层、介质层和第二光学结构层组成的光学膜结构具有光学透射工作模式、光学反射工作模式或者光学透射及反射工作模式; 其中, 在所述光学反射工作模式下, 所述光学膜结构具有双面不对称结构色, 而在所述光学透射工作模式下, 所述光学膜结构具有透明结构色。

在一些实施方式中, 所述介质层厚度为大于 0 而小于或等于 2000nm, 优选为 50~2000nm, 更优选为 100~500nm, 以使所述光学薄膜结构的颜色饱和度更高。

进一步的, 还可以在所述第一光学结构层或第二光学结构层与介质层之间增加优化介质层, 以优化所述光学薄膜结构的颜色。

在一些实施方式中, 还可以在所述介质层上增加薄层金属以优化图案化多彩薄膜的颜色。具体而言, 对于某些材料或者合适厚度的图案化多彩薄膜, 增加合适厚度的金属材料, 可以提高反射率曲线的强度差, 进而提高颜色的饱和度。其中, 所述薄层金属的材质可以选自 Ag、Al、Cu、Ni 等, 但不限于此。所述金属层的厚度可以优选为 0~30 nm, 尤其优选为 1~10 nm。

在一些实施方式中, 还可以在介质层上增加半导体材料优化图案化多彩薄膜的颜色。对于一些特定的材料或者厚度的图案化多彩薄膜, 增加合适厚度的半导体材料, 可以提高反射率曲线的强度差, 进而提高颜色的饱和度。其中, 所述半导体可以选自 Al₂O₃、SiO₂、ZnS、MgF₂、氮化硅等, 但不限于此。所述半导体的厚度可以优选为 0~300 nm, 尤其优选为 1~100 nm。

进一步的，还可以在所述第一光学结构层或第二光学结构层上增加优化介质层，或者，也可以将所述第一光学结构层或第二光学结构层设置在优化介质层上，以优化所述图案化多彩薄膜的颜色。

在一些实施方式中，所述第一光学结构层或第二光学结构层还与基底结合。

进一步的，前述优化介质层可以设置在所述第一光学结构层或第二光学结构层与基底之间。

进一步的，所述优化介质层的材质包括但不限于 WO_3 、 NiO 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 Fe_2O_3 、 V_2O_5 、 Co_2O_3 、 Y_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 ZnO 、 MnO_2 、 CaO 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 Er_2O_3 、 ZnS 、 MgF_2 、 SiN_x （氮化硅）等，但不限于此。

进一步的，所述优化介质层的厚度优选为 0~2000 nm，优选为 100~500 nm。

其中，所述基底为透明或半透明的。

进一步的，所述基底的材质包括但不限于金属、玻璃、有机玻璃、PET、PES、PEN、PC、PMMA、PDMS 中的任意一种或多种的组合。

在一些实施方案中，所述基底上还设置有导电层。其中，所述导电层包括 FTO、ITO、Ag 纳米线、Ag 纳米网栅、碳纳米管、石墨烯中的任意一种或多种的组合，且不限于此。

在一些实施方式中，所述第一光学结构层与基底一体设置。

本申请实施例的另一个方面提供的一种多彩电致变色结构包含工作电极、电解质和对电极，所述工作电极包括前述的任一种图案化多彩薄膜。

进一步的，所述电解质的类型没有特别限制，可以使用液体电解质、凝胶聚合物电解质或无机固体电解质。在一些实施方式中，所述电解质与介质层接触，并提供用于使作为电致变色材料的金属氧化物变色或脱色的离子，例如氢离子或锂离子的移动环境材料。

在一些实施例，所述电解质可以包含一种或更多种化合物，例如含有 H^+ 、 Li^+ 、 Al^{3+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 或 Cs^+ 的化合物。在一个实例中，电解质层可以包含锂盐化合物，例如 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 或 LiPF_6 。包含在电解质中的离子可以在根据施加的电压的极性被嵌入或移出介质层时对装置的变色或光透射率变化发挥作用。

在一些实施例，所述电解质可以是液态电解质，例如水系的 LiCl 、 AlCl_3 、 HCl 、 H_2SO_4 水溶液等。

在一些实施例，所述电解质可以是混合电解质，例如水系的 LiCl 、 AlCl_3 、 HCl 、 MgCl_2 、 ZnCl_2 等盐中两种或两种以上盐组成的混合电解质。在采用包含两种或更多种离子的电

解液时，相比于采用仅含单种离子的电解液的情形，可以使得本申请前述实施例的电致变色结构的颜色变化更为丰富，颜色饱和度更高。

在一些实施例中，所述电解质还可以包含碳酸酯化合物基电解质。基于碳酸酯的化合物具有高的介电常数，可以增加由锂盐提供的离子导电率。作为碳酸酯的化合物，可以使用以下的至少一种：PC(碳酸亚丙酯)、EC(碳酸亚乙酯)、DMC(碳酸二甲酯)、DEC(碳酸二乙酯)和EMC(碳酸乙基甲酯)。例如可以采用有机系的 LiClO_4 、 $\text{Na}(\text{ClO}_4)_3$ 的碳酸丙烯酯电解液等。

在一些实施方式中，所述电解质可以是凝胶电解质，例如PMMA-PEG- LiClO_4 ，PVDF-PC- LiPF_6 等，但不限于此。

在一些优选的实施方式中，当使用无机固体电解质作为所述电解质时，电解质可以包含LiPON或 Ta_2O_5 。例如，所述电解质可以但不限于为含Li的金属氧化物薄膜，比如 LiTaO 或 LiPO 等薄膜。此外，无机固体电解质可以为其中LiPON或 Ta_2O_5 被添加有诸如B、S和W等组分的电解质，例如可以是 $\text{LiBO}_2+\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 LiAlF_4 、 LiNbO_3 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 等。

在一些优选的实施例中，所述电解质采用全固态的电解质，其可以配合为呈现为固态的图案化多彩薄膜、对电极等组成形成全固态的多彩电致变色结构。

在一些实施方式中，作为第一光学结构层的金属材料层还可以还作为所述介质层的集流体。因此，所述金属材料层可以优选由具有高导电率的金属材料形成，例如可以由具有高导电率的材料例如银(Ag)或铜(Cu)形成。

在一些实施方式中，所述对电极与介质层之间还设有离子存储层，其材质可以选自但不限于 NiO 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 等。所述离子存储层与所述电解质接触。

在一些实施方式中，所述对电极可以采用透明导电电极，其可以通过包含具有高光透射率、低薄层电阻等特性的材料形成，例如可以通过包含以下任一种来形成：选自ITO(铟锡氧化物)、FTO(氟掺杂的锡氧化物)、AZO(铝掺杂的锌氧化物)、GZO(镓掺杂的锌氧化物)、ATO(锑掺杂的锡氧化物)、IZO(铟掺杂的锌氧化物)、NTO(铌掺杂的钛氧化物)、 ZnO 、OMO(氧化物/金属/氧化物)和CTO的透明导电氧化物；银(Ag)纳米线；金属网；或OMO(氧化物金属氧化物)。

形成所述透明导电电极的方法没有特别限制，可以使用任何已知的方法而没有限制。例如，可以通过诸如溅射或印刷(丝网印刷、凹版印刷、喷墨印刷等)的方法在玻璃基础层上形成包含透明导电氧化物颗粒的薄膜电极层。在真空方法的情况下，由此制备的电极层的厚度可以

在 10 nm 至 500 nm 的范围内，而在印刷方法的情况下，厚度可以在 0.1 μm 至 20 μm 的范围内。在一个实例中，所述透明导电电极层的可见光透射率可以为 70% 至 95%。

本申请实施例的另一个方面还提供了所述多彩电致变色结构的调控方法，其包括：

将工作电极、对电极与电源连接形成工作电路；

调整工作电极与对电极之间的电势差，以至少使介质层内作为电致变色材料的金属氧化物的折射率变化，从而调控所述多彩电致变色结构的颜色。

其中，所述多彩电致变色结构的工作电压可以依据实际情况而调整，例如可以是 -4 V ~ 4 V，但不限于此。

在本申请的前述实施方式中，所述多彩电致变色结构将图案化多彩薄膜的结构色与电致变色融合，丰富电致变色结构的颜色调制，实现多彩色的动态调控。具体而言，可以通过调整图案化多彩薄膜中第一光学结构层、第二光学结构层及介质层等的厚度、材质等得到丰富多彩的结构色。同时，将所述图案化多彩薄膜用作工作电极，通过施加电压，使介质层中作为电致变色材料的金属氧化物的折射率变化（可以是因电解质层中的离子插入或脱出电致变色材料而引起），导致介质层的光学参数改变，带来颜色的改变，最终能实现电致变色的多种工作模式（例如前述的反射/透射双模式）和绚丽丰富的颜色调制。

本申请实施例还提供了所述图案化多彩薄膜或所述多彩电致变色结构的用途，例如在电子设备、光学设备、建筑、汽车、艺术装饰、滤光片、防伪、太阳能电池、显示器、LED 屏、通信、传感、照明等领域的应用。

本申请实施例的另一个方面还提供了一种装置，其包括所述的多彩电致变色结构。进一步的，所述装置还包括电源，所述电源能与所述多彩电致变色结构电连接形成工作回路。

在一些实施方案中，所述的装置还可包括附加的封装结构、控制模块、电源模块等组件，这些附件组件可以常规方式与所述多彩电致变色结构结合。

所述装置包括但不限于机械设备、光电设备、电子设备、建筑物、交通工具以及户外广告牌等，且不限于此。

以下通过若干实施例并结合附图进一步详细说明本申请的技术方案。然而，所选的实施例仅用于说明本申请，而不限制本申请的范围。

实施例 1：

该实施例提供的一种光学薄膜结构包括第一光学结构层、第二光学结构层、介质层和基层，其可以参阅图 1 所示。

其中，第一光学结构层为空气，第二光学结构为金属钨（W）层，介质层由氧化钨形成，而基层可以是 PET 膜。

该光学薄膜结构的制备方法如下：在干净的 PET 衬底上，先通过磁控溅射方法溅射一层钨膜，优选的，钨膜的厚度选择溅射为约 10nm。之后在钨膜上再通过磁控溅射溅射一层氧化钨层。优选的，氧化钨层的厚度设置在 100nm~400nm。

当然，前述的钨膜也可以采用电子束蒸发、热蒸发等业界已知的方式制备。前述的氧化钨层可以采用电子束蒸发、热蒸发、电化学沉积、溶胶凝胶技术等业界已知的方式制备。

参阅图 3 所示，控制氧化钨层的厚度不同，从第一光学结构层一侧方向看，可以得到反射丰富绚丽颜色的光学薄膜结构。

参阅图 4 所示，不同氧化钨厚度下（图 3 中），从基层方向看，其对应反射颜色也呈现丰富绚丽的颜色，且这种颜色与从第一光学结构层方向看得到的颜色截然不同。

参阅图 5 所示，图 3 所示不同氧化钨厚度下，透过本实施例光学薄膜结构，可以得到透射结构色，所述的透射结构色同样呈现出丰富绚丽的颜色。因此，本实施例光学薄膜结构的透射颜色的透过率由金属钨层和氧化钨层厚度决定。

对照例 1:

该对照例提供的一种光学薄膜结构包括第一光学结构层、第二光学结构层、介质层和基层。

其中，第一光学结构层为空气，第二光学结构不存在（无钨膜），介质层由氧化钨形成，而基层可以是 PET 膜。

该光学薄膜结构的制备方法如下：在干净的 PET 衬底上，通过磁控溅射溅射一层氧化钨层，优选的，氧化钨层的厚度设置在 100nm~400nm。

控制氧化钨层的厚度不同，从第一光学结构层一侧方向看，得到的是透明无颜色的光学薄膜结构。

不同氧化钨厚度下，从基层方向看，其对应颜色也为透明无颜色，且这种颜色与从第一光学结构层方向看得到的颜色完全相同。

不同氧化钨厚度下，透过本对照例光学薄膜结构，得到的仍是透明无颜色的光学薄膜结构。

对照例 2:

该对照例提供的一种光学薄膜结构包括第一光学结构层、第二光学结构层、介质层和基层层。

其中，第一光学结构层为空气，第二光学结构为金属钨（W）层，介质层由氧化钨形成，而基层层可以是 PET 膜。

该光学薄膜结构的制备方法如下：在干净的 PET 衬底上，先通过磁控溅射方法溅射一层钨膜，优选的，钨膜的厚度选择溅射为约 100 nm。之后在钨膜上再通过磁控溅射溅射一层氧化钨层，优选的，氧化钨层的厚度设置在 100nm~400nm。

当然，前述的钨膜也可以采用电子束蒸发、热蒸发等业界已知的方式制备。前述的氧化钨层可以采用电子束蒸发、热蒸发、电化学沉积、溶胶凝胶技术等业界已知的方式制备。

控制氧化钨层的厚度不同，从第一光学结构层一侧方向看，可以得到反射丰富绚丽颜色的光学薄膜结构。

不同氧化钨厚度下，从基层层方向看，其对应反射颜色仅呈现出金属钨膜的颜色（银白色）。

不同氧化钨厚度下，透过本对照例光学薄膜结构，发现无透过性。

实施例 2:

该实施例提供的一种光学薄膜结构包括第一光学结构层、第二光学结构层、介质层和基层层，其可以参阅图 1 所示。

其中，第一光学结构层为空气，第二光学结构为金属银（Ag）层，介质层由二氧化钛形成，而基层层可以是 PET 膜。

该光学薄膜结构的制备方法如下：在干净的 PET 衬底上，先通过磁控溅射方法溅射一层银膜，优选的，银膜的厚度选择溅射为约 2nm。之后在银膜上再通过磁控溅射溅射一层二氧化钛层，优选的，二氧化钛层的厚度设置在 100nm~400nm。

当然，前述的银膜也可以采用电子束蒸发、热蒸发等业界已知的方式制备。前述的二氧化钛层可以采用电子束蒸发、热蒸发、电化学沉积、溶胶凝胶技术等业界已知的方式制备。

本实施例光学薄膜结构展示出与实施例 1 光学薄膜结构类似的性质，即，从两侧面观察，呈现出不同的颜色。另外还具有透射结构色。

实施例 3:

该实施例提供的一种光学薄膜结构包括依次在基底上形成的第一介质层、第二光学结构层、第二介质层、第一光学结构层。

其中，增加的第二介质层可提高颜色亮度与饱和度。

参见图 6 所示，所述光学薄膜结构的第一光学结构层为空气，第二光学结构层为金属钨（W），第一、第二介质层由氧化钨形成，而基底层可以是 PET 膜。

该光学薄膜结构的制备方法如下：在干净的 PET 衬底上，先通过磁控溅射方法溅射一层氧化钨层，优选的，氧化钨层的厚度设置在 1nm~400 nm。然后再通过磁控溅射方法溅射一层钨膜，优选的，钨膜的厚度为约 10nm。之后在钨膜上再通过磁控溅射溅射一层氧化钨层，优选的，氧化钨层的厚度设置在 100 nm~400 nm。

当然，前述的钨膜也可以采用电子束蒸发、热蒸发等业界已知的方式制备。前述的氧化钨层可以采用电子束蒸发、热蒸发、电化学沉积、溶胶凝胶技术等业界已知的方式制备。

参阅图 7 所示，控制钨层和 PET 基底之间的氧化钨层的厚度不同，从第一光学结构层一侧方向看，可以得到反射丰富绚丽颜色的光学薄膜结构。

参阅图 8 所示，在图 7 所示的不同氧化钨厚度下，从基底层一侧方向看，其对应反射颜色也呈现丰富绚丽的颜色，且这种颜色与从薄膜方向看得到的颜色截然不同。

再请参阅图 9 所示，在图 7 所示的不同氧化钨厚度下，透过所述光学薄膜结构，可以得到透射结构色，所述的透射结构色同样呈现出丰富绚丽的颜色，所述光学薄膜结构的透射颜色的透过率由金属钨层和氧化钨层厚度决定。

实施例 4:

该实施例提供的一种光学薄膜结构包括依次在基底上形成的第二光学结构层、介质层、第一光学结构层。

其中，第一光学结构层为金属钨（W）膜，第二光学结构层为金属铝（Al）膜，介质层由硫化锌（ZnS）形成，而基底层可以是 PET 膜。

该光学薄膜结构的制备方法如下：在干净的 PET 衬底上，先通过磁控溅射方法溅射一层金属铝膜，优选的，铝膜的厚度设置在 15nm。然后再通过磁控溅射方法溅射一层硫化锌层，优选

的，硫化锌的厚度选择溅射为 100 nm~400 nm。之后在硫化锌层上再通过磁控溅射溅射一层钨膜层，优选的，钨膜层的厚度设置在 0~50nm。

当然，前述的钨膜和铝膜也可以采用电子束蒸发、热蒸发等业界已知的方式制备。前述的硫化锌层可以采用电子束蒸发、热蒸发、电化学沉积、溶胶凝胶技术等业界已知的方式制备。

本实施例光学薄膜结构从两侧面观察会呈现出不同的颜色，另外还具有透射结构色。

实施例 5:

该实施例提供的一种光学薄膜结构包括依次在基底上形成的第二光学结构层、介质层、第一光学结构层。

其中，第一光学结构层为空气，第二光学结构层为金属铝（Al）膜，介质层由硅单质形成，而基底层可以是 PET 膜。

该光学薄膜结构的制备方法如下：在干净的 PET 衬底上，先通过磁控溅射方法溅射一层金属铝膜，优选的，铝膜的厚度设置在 5 nm。然后再通过磁控溅射方法沉积一层硅膜层，优选的，硅膜层的厚度选择溅射为 100 nm~400 nm。

当然，前述的铝膜和硅膜也可以采用电子束蒸发、热蒸发等业界已知的方式制备。本实施例光学薄膜结构从两侧面观察会呈现出不同的颜色，另外还具有透射结构色。

实施例 6:

该实施例提供的一种光学薄膜结构包括依次在基底上形成的第二光学结构层、介质层、第一光学结构层。

其中，第一光学结构层为金属银（Ag）膜，第二光学结构层为金属铝（Al）膜，介质层由普鲁士蓝形成，而基底层可以是 PET/ITO 膜。

该光学薄膜结构的制备方法如下：在干净的 PET/ITO 衬底上，先通过磁控溅射方法溅射一层金属铝膜，优选的，铝膜的厚度设置在 10nm。然后再通过电沉积方法沉积一层普鲁士蓝层，优选的，普鲁士蓝的厚度选择为 100 nm~2000 nm。之后在普鲁士蓝层上再通过磁控溅射溅射一层银膜层，优选的，银膜层的厚度设置在 0~50nm。

当然，前述的银膜和铝膜也可以采用电子束蒸发、热蒸发等业界已知的方式制备。前述的普鲁士蓝层可以采用电化学沉积、溶胶凝胶技术等业界已知的方式制备。

本实施例光学薄膜结构从两侧面观察会呈现出不同的颜色，另外还具有透射结构色。

实施例 7:

本实施例提供了一种器件，其可以被认为是一种反射/透射双模式多彩电致变色器件，包括工作电极、电解质层和对电极，电解质层设于工作电极和对电极之间。

参见图 12 所示，该工作电极包括设置在导电基底上的光学薄膜结构，该光学薄膜结构包括第一、二光学结构层和介质层，其中空气作为第一光学结构层，第二光学结构层由金属钨（W）形成，介质层由氧化钨形成。而基底可以是 PET/ITO 等。

该工作电极的其制备方法如下：在干净的 PET/ITO 膜上，先通过磁控溅射方法溅射一层钨膜，优选的，钨膜的厚度选择溅射为约 10nm。之后在钨膜上再磁控溅射溅射一层氧化钨层，优选的，氧化钨层的厚度设置为 100 nm~400 nm。

当然，前述的钨膜也可以采用电子束蒸发、热蒸发等业界已知的方式制备。前述的氧化钨层可以采用电子束蒸发、热蒸发、电化学沉积等业界已知的方式制备。

本实施例的工作电极从两侧面观察会呈现出不同的颜色，另外还具有透射结构色。

再将前述的工作电极与一对电极（例如 NiO 对电极）配合，并在两者之间封装 AlCl_3 电解液，之后引出导线，即可制备出本实施例的多彩电致变色器件。通过向该多彩电致变色器件加载电压，还可对工作电极的颜色进行进一步调制，使其在更多种颜色之间变换，特别是工作电极两侧的颜色变化还不完全相同，具体参见图 13 所示。

实施例 8:

本实施例提供了一种光学器件，其可以被认为是一种反射/透射双模式多彩电致变色器件，包括工作电极、电解质层和对电极，电解质层设于工作电极和对电极之间。

该工作电极包括设置在导电基底上的光学薄膜结构，该光学薄膜结构包括第一、二光学结构层和介质层，其中第一光学结构层由金属钨（W）形成，第二光学结构层由金属银（Ag）形成，介质层由二氧化钛（ TiO_2 ）形成。而基底可以是 PET/AgNWs。

该工作电极的其制备方法如下：在干净的 PET/AgNWs 膜上，先通过磁控溅射方法溅射一层银膜，优选的，银膜的厚度选择溅射为约 10 nm。之后在银膜上再磁控溅射溅射一层氧化钛层，优选的，二氧化钛层的厚度设置为 100 nm~400 nm。然后在二氧化钛层上再磁控溅射溅射一层钨膜，优选的，钨膜的厚度选择溅射为约 5 nm。

该光学器件可以参阅实施例 7 的方式组装形成。

当然，前述的银膜和钨膜也可以采用电子束蒸发、热蒸发等业界已知的方式制备。前述的氧化钛层可以采用电子束蒸发、热蒸发、电化学沉积等业界已知的方式制备。

本实施例的工作电极从两侧面观察会呈现出不同的颜色，另外还具有透射结构色。

再将前述的工作电极与一对电极（例如 NiO 对电极）配合，并在两者之间设置 LiCl/PVA 凝胶电解质，之后引出导线，即可制备出本实施例的多彩电致变色器件。通过向该多彩电致变色器件加载电压，通过调整电压范围，还可对工作电极的颜色进行进一步调制，使其在更多种颜色之间变换，特别是工作电极两侧的颜色变化还不完全相同。本实施例的多彩电致变色器件加载电压导致颜色变化展示出与实施例 7 颜色变化类似的性质。

实施例 9:

本实施例提供了一种光学器件，其可以被认为是一种反射/透射双模式多彩电致变色器件，包括工作电极、电解质层和对电极，电解质层设于工作电极和对电极之间。

该工作电极包括设置在导电基底上的光学薄膜结构，该光学薄膜结构包括第一、二光学结构层和介质层，其中第一光学结构层为空气，第二光学结构为金属铜（Cu）层，介质层由氧化钒（ V_2O_5 ）形成，而基底层可以是 PET/ITO。

该光学薄膜结构的制备方法如下：在干净的 PET 衬底上，先通过磁控溅射方法溅射一层铜膜，优选的，铜膜的厚度选择溅射为约 15nm。之后在铜膜上再通过磁控溅射溅射一层氧化钒层，优选的，氧化钒层的厚度设置在 100nm~400nm。

当然，前述的铜膜也可以采用电子束蒸发、热蒸发等业界已知的方式制备。前述的氧化钒层可以采用电子束蒸发、热蒸发、电化学沉积、溶胶凝胶技术等业界已知的方式制备。

本实施例的工作电极从两侧面观察会呈现出不同的颜色，另外还具有透射结构色。

该光学器件可以参阅实施例 7 的方式组装形成。

再将前述的工作电极与一对电极（例如 NiO 对电极）配合，并在两者之间设置 LiCl/HCl/ $AlCl_3$ /NaCl/PVA 混合离子凝胶电解质。通过向该多彩电致变色器件加载电压，通过调整电压范围，还可对工作电极的颜色进行进一步调制，使其在更多种颜色之间变换，特别是工作电极两侧的颜色变化还不完全相同。本实施例的多彩电致变色器件加载电压导致颜色变化展示出与实施例 7 颜色变化类似的性质。

实施例 10:

本实施例提供了一种光学器件，其可以被认为是一种反射/透射双模式多彩电致变色器件，包括工作电极、电解质层和对电极，电解质层设于工作电极和对电极之间。

该工作电极包括设置在导电基底上的光学薄膜结构，该光学薄膜结构包括第一、二光学结构层和介质层，其中空气作为第一光学结构层，第二光学结构层由金属钨（W）形成，介质层由氧化钨（ WO_3 ）形成。而基底可以是 PET/ITO。

该工作电极的其制备方法如下：在干净的 PET/ITO 膜上，先通过磁控溅射方法溅射一层银膜，优选的，钨膜的厚度选择溅射为约 10 nm。之后在银膜上再磁控溅射溅射一层氧化钨层，优选的，氧化钨层的厚度设置为 100 nm~400 nm。

当然，前述的钨膜也可以采用电子束蒸发、热蒸发等业界已知的方式制备。前述的氧化钨层可以采用电子束蒸发、热蒸发、电化学沉积等业界已知的方式制备。

本实施例的工作电极从两侧面观察会呈现出不同的颜色，另外还具有透射结构色。

在前述的工作电极上通过磁控溅射方法溅射一层钛酸镧锂薄膜作为固态电解质，优选的钛酸镧锂薄膜的厚度为 500 nm。

再将该工作电极及固态电解质与一对电极（例如 IrO_2 对电极）配合，之后引出导线，即可制备出本实施例的多彩电致变色器件。通过向该多彩电致变色器件加载电压，还可对工作电极的颜色进行进一步调制，使其在更多种颜色之间变换，特别是工作电极两侧的颜色变化还不完全相同。本实施例的多彩电致变色器件加载电压导致颜色变化展示出与实施例 7 颜色变化类似的性质。

此外，本申请的申请人还以本说明书列出的其他介质材料、金属反射材料、基底材料等替代前述实施例中的相应材料进行了试验，发现所获的光学薄膜结构均具有相似的优点。

实施例 11

参见图 3 所示，该高精度图案化多彩薄膜包括基底和设置在基底上的金属层，其中，于金属层上分布有通过激光直写方式形成的多个连续或间隔分布的介质层，介质层的厚度可以为 10 nm-300 nm，其中每一介质层由原位生成的金属氧化物形成。其中，基底可以采用 PET 塑料板。金属层可以是沉积在基底上的钨膜，其厚度可以为约 500nm。

具体的，一种制作该图案化多彩薄膜的方法可以包括：在一块干净的、尺寸大小为 3 cm * 3 cm 的 PET 塑料板上，先磁控溅射溅射一层钨膜，优选的，钨膜的厚度选择溅射为约 500 nm。之后用激光直写方法依次在钨膜上的各个像素点（即图形区域）激光氧化出不同所需厚度的氧化钨层。其中，钨膜可以放置在以 X-Y 计算机控制的工作台上，其移动速度为 15mm/s，连续激光功率为 200W，激光矩形光斑尺寸为 1.4mm×1.4mm，离焦量 5mm，光斑搭接率

40%，激光作用时间为 6.5 s 时，获得介质层厚度为 163 nm,该区域表现为粉红色，激光作用时间为 8 s 时，获得介质层厚度为 200 nm,该区域表现为蓝色。

当然，前述的钨膜也可以采用电子束蒸发、热蒸发等业界已知的方式制备。

将上述制备的彩色膜用作为电致变色层，另外制备一对电极，例如 NiO 对电极层，两者之间封装 LiClO₄-PC 电解液后引出导线，则可以制备出多彩电致变色器件。通过对该多彩电致变色器件加载电压，可以对其颜色进行进一步调制。在接通电压为-2.5 V~+2.5 V 的电源时，该工作电极的红色区域将在红色、橙色、黄色之间实时变换；蓝色区域将在蓝色、紫色、红色之间实时变换。

实施例 12

参见图 3 所示，该高精度图案化多彩薄膜包括基底和设置在基底上的金属层，其中，于金属层上分布有通过激光直写方式形成的多个连续或间隔分布的介质层，介质层的厚度可以为 10 nm-300 nm，其中每一介质层由原位生成的金属氧化物形成。其中，基底可以采用 PET 塑料板。金属层可以是沉积在基底上的钛膜，其厚度可以为约 500nm。

具体的，一种制作该图案化多彩薄膜的方法可以包括：在一块干净的、尺寸大小为 3 cm * 3 cm 的 PET 塑料板上，先磁控溅射溅射一层钛膜，优选的，钛膜的厚度选择溅射为约 500 nm。之后用激光直写方法依次在钛膜上的各个像素点（即图形区域）激光氧化出不同所需厚度的氧化钛层。其中，以 X-Y 计算机控制的工作台移动速度为 15mm/s，连续激光功率为 300W，激光矩形光斑尺寸为 1.4mm×1.4mm，离焦量 5mm，光斑搭接率 40%，激光作用时间为 3-10 s。

当然，前述的钛膜也可以采用电子束蒸发、热蒸发等业界已知的方式制备。

实施例 13

请参见图 3 所示，该高精度图案化多彩薄膜包括基底和设置在基底上的金属层，其中，于金属层上分布有通过激光直写方式形成的多个连续或间隔分布的介质层，介质层厚度为 0-20 nm，其中每一介质层由原位生成的金属氧化物形成。其中，基底可以采用 PET 塑料板。金属层可以是沉积在基底上的铜膜，其厚度可以为约 0-20nm。

具体的，一种制作该图案化多彩薄膜的方法可以包括：在一块干净的、尺寸大小为 3 cm * 3 cm 的 PET 塑料板上，先磁控溅射溅射一层铜膜，优选的，铜膜的厚度选择溅射为约 15 nm。之后用激光直写方法依次在铜膜上的各个像素点（即图形区域）激光氧化出不同所需厚度的氧

化铜层。其中，以 X-Y 计算机控制的工作台移动速度为 15mm/s，连续激光功率为 100W，激光矩形光斑尺寸为 1.4mm×1.4mm，离焦量 5mm，光斑搭接率 40%，激光作用时间为 0-5 s。

实施例 14

请参见图 3 所示，该高精度图案化多彩薄膜包括基底和设置在基底上的金属层，其中，于金属层上分布有通过激光直写方式形成的多个连续或间隔分布的介质层，介质层的厚度可以为 10 nm-300 nm，其中每一介质层由原位生成的金属氧化物形成。其中，基底可以采用 PET 塑料板。金属层可以是沉积在基底上的钨膜，其厚度可以为约 500nm。

具体的，一种制作该图案化多彩薄膜的方法可以包括：在一块干净的、尺寸大小为 3 cm * 3 cm 的 PET 塑料板上，先磁控溅射一层钨膜，优选的，钨膜的厚度选择溅射为约 500 nm。之后用激光直写方法依次在钨膜上的各个像素点（即图形区域）激光氧化出不同所需厚度的氧化钨层。其中，以 X-Y 计算机控制的工作台移动速度为 15mm/s，连续激光功率为 200W，激光矩形光斑尺寸为 1.4mm×1.4mm，离焦量 5mm，光斑搭接率 40%，激光作用时间为 6 s 时，获得介质层厚度为 150 nm,该区域表现为黄色，激光作用时间为 10 s 时，获得介质层厚度约为 250 nm,该区域表现为绿色。

当然，前述的钨膜也可以采用电子束蒸发、热蒸发等业界已知的方式制备。

将上述制备的彩色膜用作为电致变色层，另外制备一对电极，例如 NiO 对电极层，两者之间封装 PMMA-PEG-LiPF6 凝胶电解质后引出导线，则可以制备出高精度图案化多彩电致变色器件。通过对高精度图案化多彩电致变色器件加载电压，可以对其颜色进行进一步调制。在接通电压为-2.5 V~+2.5 V 的电源时，该工作电极的黄色区域将在黄色、绿色、蓝色之间实时变换；绿色区域将在绿色、青色、蓝色之间实时变换。

实施例 15

参阅图 14-图 15 所示，本实施例公开了一种手机，包括手机本体 200 和手机壳 300，其包括壳体 210，所述壳体上一体设置有由多彩薄膜结构形成的 Logo 400。该多彩薄膜结构是全固态电致变色结构，其包括工作电极、电解质层和对电极，电解质层设于工作电极和对电极之间。该工作电极包括通过磁控溅射方式依次沉积在手机壳壳体上的厚度约 100 nm 的金属钨层 210 和厚度约 150 nm~400 nm 的氧化钨介质层 220。该电解质 230 采用厚度约 600nm 的 LiNbO₃。该对电极 250 采用厚度约 200 nm 的 ITO。对电极与电解质之间设置厚度约 200 nm 的

离子存储层 NiO 240。当然，前述的钨膜、氧化钨层也可以采用电子束蒸发、热蒸发、离子镀膜等业界已知的方式制备。

该 Logo 在未通电时，呈现为单一色彩，而在接通电源（手机电源）后，通过调整电压大小（可以通过手机自带的电压调控功能实现或者也可以增设电压调控元件），该 Logo 的颜色可以随电压的变化而在多种颜色之间转换，例如可以由红色调为黄色，再由黄色调为绿色，亦可以呈现为蓝色、紫色等，且色调、饱和度、亮度等都是可以实时调整的。

实施例 16

本实施例公开了一种电冰箱面板，其包括覆设在电冰箱前侧箱体上的透明盖板，所述透明盖板内壁上覆设有多彩薄膜结构。该多彩薄膜结构是全固态电致变色结构，其包括工作电极、电解质层和对电极，电解质层设于工作电极和对电极之间。该工作电极包括通过磁控溅射方式依次沉积在手机壳壳体上的厚度约 50 nm 的金属 Cr 层，该金属 Cr 层上通过电化学沉积有厚度约 100 nm 的普鲁士蓝层。该普鲁士蓝层上磁控溅射有厚度约 1 nm~15 nm 的 ZnS 层。该 ZnS 层上形成有厚度约 300nm 的 LiAlF₄ 电解质层。该电解质层上形成有厚度约 100 nm 的 Fe₂O₃ 层。该 Fe₂O₃ 层上设置厚度约 80 nm 的 AZO 作为对电极。

该多彩薄膜结构在未通电时，呈现为单一色彩，而在接通电源（电冰箱的电源模块）后，通过调整电压大小（可以通过增设的电压调控元件），该多彩薄膜结构的颜色可以在红、黄、蓝三色之间任意切换。

实施例 17

本实施例公开了一种建筑物，该建筑物具有一个以上窗户，其中的一些窗户包括窗框和固定在窗框上的玻璃，所述玻璃上覆盖有多彩薄膜结构，该多彩薄膜结构包括依次在所述玻璃上形成的第一介质层、第二光学结构层、第二介质层、第一光学结构层。其中，第一光学结构层为空气，第二光学结构层为金属钨膜，第一、第二介质层由氧化钨层形成。

作为第一介质层的氧化钨层可以通过磁控溅射等方式形成，厚度为约 1nm~400 nm。该金属钨膜的厚度为约 10nm。作为第二介质层的氧化钨层的厚度为约 100 nm~400 nm，其可以是在该金属钨膜上通过磁控溅射形成。

从第一光学结构层一侧方向看，可以得到反射丰富绚丽颜色的多彩薄膜结构。而从玻璃一侧方向看，其对应反射颜色也呈现丰富绚丽的颜色，且这种颜色与从薄膜方向看得到的颜色截然不同。并且，透过所述多彩薄膜结构，可以得到透射结构色，所述的透射结构色同样呈现出

丰富绚丽的颜色，所述多彩薄膜结构的反射颜色及透射颜色的透过率由金属钨层和氧化钨层厚度决定。

实施例 18

本实施例公开了一种汽车，该汽车的车窗玻璃上共形覆盖有一种反射/透射双模式多彩薄膜结构，其包括工作电极、电解质层和对电极，电解质层设于工作电极和对电极之间。

该工作电极包括第一、二光学结构层和介质层，其中第一光学结构层为厚度约 5 nm 的钨膜，第二光学结构层为厚度约 10 nm 的银膜，介质层为厚度 100 nm~400 nm 的氧化钛层。该汽车的车窗玻璃上还形成有纳米银线形成的透明导电层，该第一或二光学结构层形成在该透明导电层上。

本实施例的车窗玻璃从两侧面观察会呈现出不同的颜色，另外还具有透射结构色。

再将前述的工作电极与一对电极（例如 NiO 对电极）配合，并在两者之间设置 LiCl/PVA 凝胶电解质，之后引出导线与汽车电源连接，通过向该多彩薄膜结构加载电压，通过调整电压范围，还可对该多彩薄膜结构的颜色进行进一步调制，使其在更多种颜色之间变换，特别是车窗玻璃两侧的颜色变化还不完全相同。

实施例 19

本实施例公开了一种遮阳帽，所述遮阳帽帽体的局部区域由 PET 薄膜制成，该 PET 薄膜上形成有具有多彩薄膜结构的多彩图案，该多彩薄膜结构包括工作电极、电解质层和对电极，电解质层设于工作电极和对电极之间。该工作电极、对电极还通过电压控制模块与设置在遮阳帽上的有机光伏电池电连接。

该工作电极包括磁控溅射在 PET 薄膜上的厚度约 500 nm 的钨膜，该钨膜的各个像素点（与多彩图案对应）被通过激光直写方式氧化形成不同厚度的氧化钨层作为介质层。该介质层厚度为约 0-300 nm。该激光直写的工艺条件包括：钨膜可以放置在以 X-Y 计算机控制的工作台上，其移动速度为 15mm/s，连续激光功率为 100W，激光矩形光斑尺寸为 1.4mm×1.4mm，离焦量 5mm，光斑搭接率 40%，激光作用时间为 0-5 s。前述对电极可以是 NiO 对电极层。工作电极与对电极之间封装 LiBO₂+Li₂SO₄ 固态电解质，之后引出导线。通过有机光伏电池对该多彩薄膜结构加载电压，可以对其颜色进行进一步调制。在电压为 -2.5 V~+2.5 V 时，该工作电极的红色区域将在红色、橙色、黄色之间实时变换；蓝色区域将在蓝色、紫色、红色之间实时变换。

应当理解，上述实施例仅为说明本申请的技术构思及特点，其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本申请的内容并据以实施，并不能以此限制本申请的保护范围。凡根据本申请精神实质所作的等效变化或修饰，都应涵盖在本申请的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1. 一种光学薄膜结构，其特征在于包括平行设置的第一光学结构层和第二光学结构层，所述第一光学结构层、第二光学结构层是光学反射性和/或光学透射性的，所述第一光学结构层和第二光学结构层之间设置有介质层，所述介质层与第一光学结构层、第二光学结构层的结合界面分别为所述介质层的第一表面、第二表面，所述第一表面、第二表面与介质层组成光学腔；

在入射光从第一光学结构层或第二光学结构层入射所述光学腔时，于所述第一表面形成的反射光和于所述第二表面形成的反射光的相移 $\beta = (2\pi/\lambda) \tilde{n}_1 d \cos \tilde{\theta}_1$ ， d 为所述介质层的厚度， $\tilde{n}_1$ 为所述介质层的折射率， λ 为所述入射光的波长， $\tilde{\theta}_1$ 为所述入射光在透过所述第一表面或第二表面时的折射角。

2. 根据权利要求1所述的光学薄膜结构，其特征在于：若定义所述第一光学结构层的折射率为 $\tilde{n}_0$ ，则所述第一表面的反射系数 $\tilde{r}_{01} = (\tilde{n}_0 \cos \tilde{\theta}_0 - \tilde{n}_1 \cos \tilde{\theta}_1) / (\tilde{n}_0 \cos \tilde{\theta}_0 + \tilde{n}_1 \cos \tilde{\theta}_1)$ ，其中 $\tilde{\theta}_0$ 为入射光于第一表面的入射角；

和/或，若定义所述第二光学结构层的折射率为 $\tilde{n}_2$ ，则所述第二表面的反射系数 $\tilde{r}_{12} = (\tilde{n}_1 \cos \tilde{\theta}_1 - \tilde{n}_2 \cos \tilde{\theta}_2) / (\tilde{n}_1 \cos \tilde{\theta}_1 + \tilde{n}_2 \cos \tilde{\theta}_2)$ ，其中 $\tilde{\theta}_2$ 为入射光在透过第二表面时的折射角。

3. 根据权利要求2所述的光学薄膜结构，其特征在于，所述光学薄膜结构的反射系数表示

为：
$$\tilde{r} = \frac{\tilde{r}_{01} + \tilde{r}_{12} e^{2i\beta}}{1 + \tilde{r}_{01} \tilde{r}_{12} e^{2i\beta}}$$
，反射率表示为：
$$R = |\tilde{r}|^2 = \frac{\tilde{r}_{01}^2 + \tilde{r}_{12}^2 + 2\tilde{r}_{01} \tilde{r}_{12} \cos 2\beta}{1 + \tilde{r}_{01}^2 \tilde{r}_{12}^2 + 2\tilde{r}_{01} \tilde{r}_{12} \cos 2\beta}。$$

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的光学薄膜结构，其特征在于：若定义所述第一光学结构层的折射率为 $\tilde{n}_0$ ，则所述第一光学结构层的透射系数 $\tilde{t}_{01} = 2\tilde{n}_0 \cos \tilde{\theta}_0 / (\tilde{n}_0 \cos \tilde{\theta}_0 + \tilde{n}_1 \cos \tilde{\theta}_1)$ ，其中 $\tilde{\theta}_0$ 为入射光于第一表面的入射角；

和/或，若定义所述第二光学结构层的折射率为 $\tilde{n}_2$ ，则所述第二光学结构层的透射系数 $\tilde{t}_{12} = 2\tilde{n}_1 \cos \tilde{\theta}_1 / (\tilde{n}_1 \cos \tilde{\theta}_1 + \tilde{n}_2 \cos \tilde{\theta}_2)$ ，其中 $\tilde{\theta}_2$ 为入射光在透过第二表面时的折射角。

5. 根据权利要求 4 所述的光学薄膜结构，其特征在于，所述光学薄膜结构的透射系数表示

为：
$$\frac{t_{01}t_{12}e^{i(\frac{2\pi}{\lambda})(\tilde{n}_1\cos\tilde{\theta}_1-\tilde{n}_2\cos\tilde{\theta}_2)d}}{1+\tilde{n}_{01}\tilde{n}_{12}e^{2i\tilde{\beta}}}$$
，透过率表示为： $T = (\tilde{n}_2\cos\tilde{\theta}_2/\tilde{n}_0\cos\tilde{\theta}_0)|\tilde{t}|^2$ 。

6. 根据权利要求 1 所述的光学薄膜结构，其特征在于：所述光学薄膜结构具有光学透射工作模式、光学反射工作模式或者光学透射及反射工作模式；优选的，在所述光学反射工作模式下，所述光学薄膜结构具有双面不对称结构色，而在所述光学透射工作模式下，所述光学薄膜结构具有透明结构色。

7. 根据权利要求 1 所述的光学薄膜结构，其特征在于：第一光学结构层、第二光学结构层中的任一者为金属层，另一者由气体组成，所述气体包括空气；或者，第一光学结构层、第二光学结构层均为金属层。

8. 根据权利要求 1 所述的光学薄膜结构，其特征在于：所述光学薄膜结构包括一个或多个第一光学结构层、一个或多个介质层和一个或多个第二光学结构层。

9. 根据权利要求 8 所述的光学薄膜结构，其特征在于：所述光学薄膜结构包括多个第一光学结构层和/或多个第二光学结构层以及多个介质层。

10. 根据权利要求 1 所述的光学薄膜结构，其特征在于：所述第一光学结构层和第二光学结构层中至少一者的材质包括金属材料；优选的，所述金属材料包括钨，金，银，铜，钛，铝，铬，铁，钴，镍，铂，锆，钇中的任意一种或多种的组合；和/或，所述第一光学结构层和第二光学结构层中至少一者的厚度为 0~20 nm；或者，所述第一光学结构层和第二光学结构层中至少一者的厚度在 20 nm 以上；优选的，所述第一光学结构层和第二光学结构层中至少一者的厚度为 50~3000 nm。

11. 根据权利要求 1 所述的光学薄膜结构，其特征在于：所述介质层的材质选自有机材料或无机材料；

优选的，所述无机材料包括金属单质或非金属单质、无机盐、氧化物中任意一种或多种的组合；

更有选的，所述非金属单质包括单晶硅、多晶硅、金刚石中任意一种或多种的组合；

更优选的，所述无机盐包括氟化物、硫化物、硒化物、氯化物、溴化物、碘化物、砷化物或碲化物中任意一种或多种的组合；

更优选的，所述氧化物包括 WO_3 、 NiO 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 Fe_2O_3 、 V_2O_5 、 Co_2O_3 、 Y_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 ZnO 、 MnO_2 、 CaO 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 Er_2O_3 、 IrO_2 中任意一种或多种的组合；

更优选的，所述氟化物包括 MgF_2 、 CaF_2 、 GeF_2 、 YbF_3 、 YF_3 、 Na_3AlF_6 、 AlF_3 、 NdF_3 、 LaF_3 、 LiF 、 NaF 、 BaF_2 、 SrF_2 中任意一种或多种的组合；

更优选的，所述硫化物包括 ZnS 、 GeS 、 MoS_2 、 Bi_2S_3 中任意一种或多种的组合；

更优选的，所述硒化物包括 ZnSe 、 GeSe 、 MoSe_2 、 PbSe 、 Ag_2Se 中任意一种或多种的组合；

更优选的，所述氯化物包括 AgCl 、 NaCl 、 KCl 中任意一种或多种的组合；

更优选的，所述溴化物包括 AgBr 、 NaBr 、 KBr 、 TlBr 、 CsBr 中任意一种或多种的组合；

更优选的，所述碘化物包括 AgI 、 NaI 、 KI 、 RbI 、 CsI 中任意一种或多种的组合；

更优选的，所述砷化物包括 GaAs ；

更优选的，所述锑化物包括 GdTe ；

优选的，所述介质层的材质包括 SrTiO_3 、 $\text{Ba}_3\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_2$ 、 CaCO_3 、 CaWO_4 、 CaMnO_4 、 LiNbO_4 、普鲁士蓝、普鲁士黑、普鲁士白、普鲁士绿中任意一种或多种的组合；

优选的，所述介质层的材质包括液晶材料或 MOF 材料；

优选的，所述有机材料包括有机小分子化合物和/或聚合物；

更优选的，所述有机材料包括紫罗精、聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩、聚呋唑、酞菁、对苯二甲脂、二甲基联二苯胺、四噻富烯、烷基联吡啶、吩噻唑、聚酰胺、环氧树脂、聚二炔中任意一种或多种的组合；

和/或，所述介质层厚度为大于 0 而小于或等于 2000nm，优选为 100~500nm；

更优选的，所述介质层的材质选自无机电致变色材料和/或有机电致变色材料。

12. 根据权利要求 1 所述的光学薄膜结构，其特征在于：所述介质层与第一光学结构层或第二光学结构层之间还分布有优化介质层；或者，所述第一光学结构层或第二光学结构层上设有优化介质层；

优选的，所述优化介质层的材质包括 WO_3 、 NiO 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 Fe_2O_3 、 V_2O_5 、 Co_2O_3 、 Y_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 ZnO 、 MnO_2 、 CaO 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 Er_2O_3 、 ZnS 、 MgF_2 、氮化硅中的任意一种或多种的组合；

优选的，所述优化介质层的厚度为 0~2000nm。

13. 根据权利要求 1 所述的光学薄膜结构，其特征在于：所述第一光学结构层或第二光学结构层还与基底结合；优选的，所述基底为透明或半透明的；更优选的，所述基底包括的材质包括玻璃、有机玻璃、PET、PES、PEN、PC、PMMA、PDMS 中的任意一种或多种的组合。

14. 一种器件，包括相互配合的工作电极及对电极，其特征在于：所述工作电极包括权利要求 1-13 中任一项所述的光学薄膜结构，所述光学薄膜结构内的介质层主要由电致变色材料组成。

15. 根据权利要求 14 的器件，其特征在于：所述器件还包括电解质，所述电解质分布于所述工作电极与对电极之间；优选的，所述电解质包括液态电解质、凝胶电解质或固态电解质；

优选的，所述器件还包括离子存储层，所述离子存储层与所述电解质接触；

优选的，所述第一光学结构层或第二光学结构层还与基底结合；优选的，所述基底为透明或半透明的；更优选的，所述基底包括的材质包括玻璃、有机玻璃、PET、PES、PEN、PC、PMMA、PDMS 中的任意一种或多种的组合；更优选的，所述基底上还设置有导电层；优选的，所述导电层包括 FTO、ITO、Ag 纳米线、Ag 纳米网栅、碳纳米管、石墨烯中的任意一种或多种的组合；和/或，所述对电极为透明或半透明的。

16. 如权利要求 14-15 中任一项所述器件的调控方法，其特征在于包括：将工作电极、对电极与电源连接形成工作电路；调整工作电极与对电极之间的电势差，以至少使介质层内电致变色材料的折射率变化，从而调控所述器件的颜色。

17. 一种装置，其特征在于包括权利要求 14-15 中任一项所述的器件；优选的，所述装置还包括电源，所述电源能与所述器件电连接形成工作回路。

18. 根据权利要求 17 所述的装置，其特征在于：所述装置为消费电子产品或家用电器，所述光学薄膜结构连接和/或一体形成在所述装置的壳体和/或显示屏上。

19. 根据权利要求 18 所述的装置，其特征在于：所述消费电子产品包括手机、手环、平板电脑或笔记本电脑；或者，所述家用电器包括电视机、电冰箱、电风扇或空调。

20. 根据权利要求 17 所述的装置，其特征在于：所述装置为建筑物，所述建筑物的内墙、外墙、窗户中的任一者上连接和/或一体形成有所述光学薄膜结构；或者，所述装置为交通工具，所述交通工具的外壳、内壁、窗户中的任一者上连接和/或一体形成有所述光学薄膜结构；或者，所述装置为鞋、帽或服饰，所述装置的表面连接和/或一体形成有所述光学薄膜结构。

21. 根据权利要求 17 所述的装置，其特征在于：所述光学薄膜结构呈现为设定的图文结构。

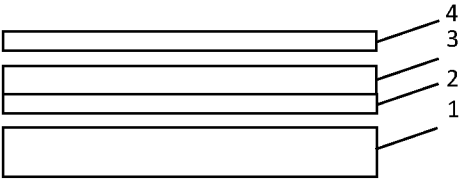


图 1

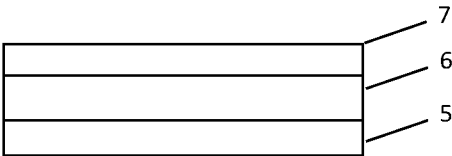


图 2a

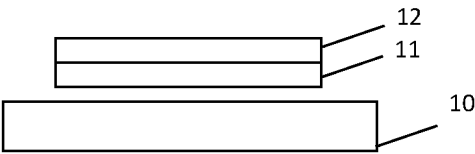


图 2b

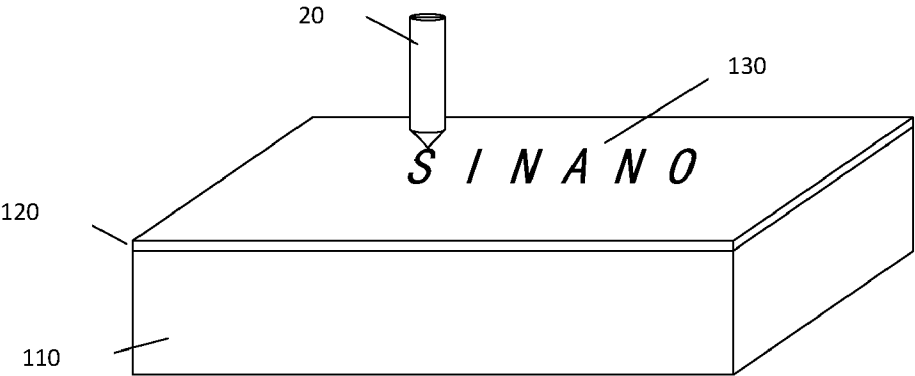


图 3



图 4

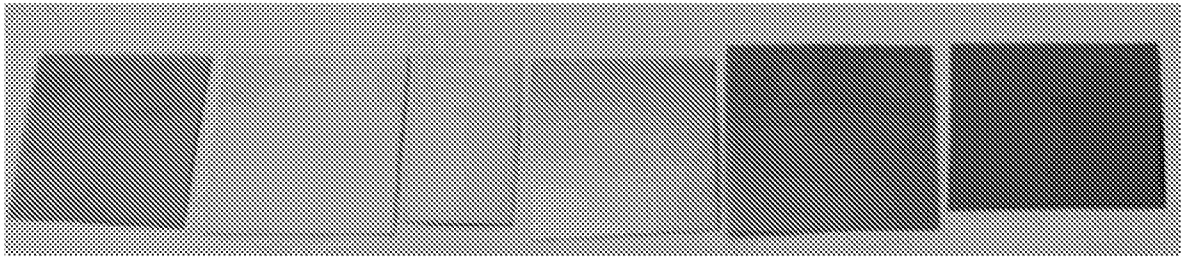


图 5

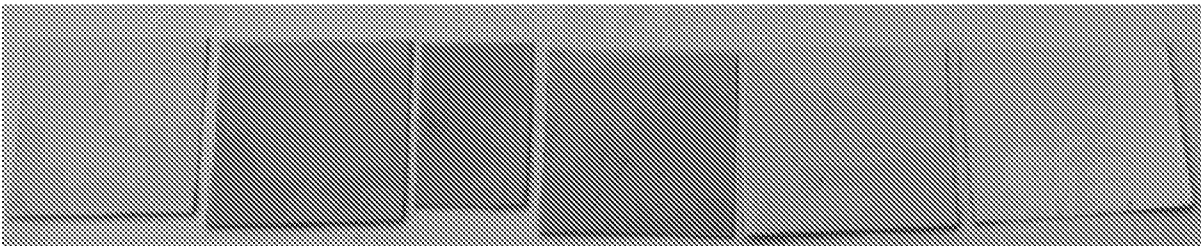


图 6

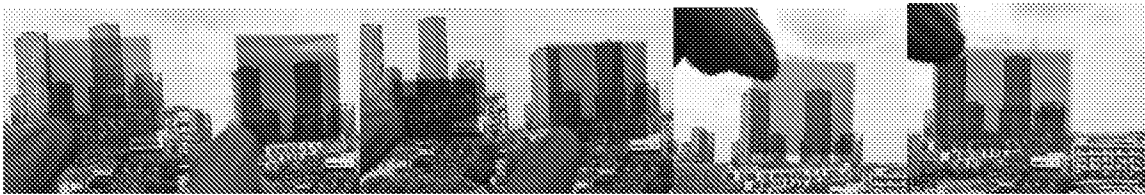


图 7

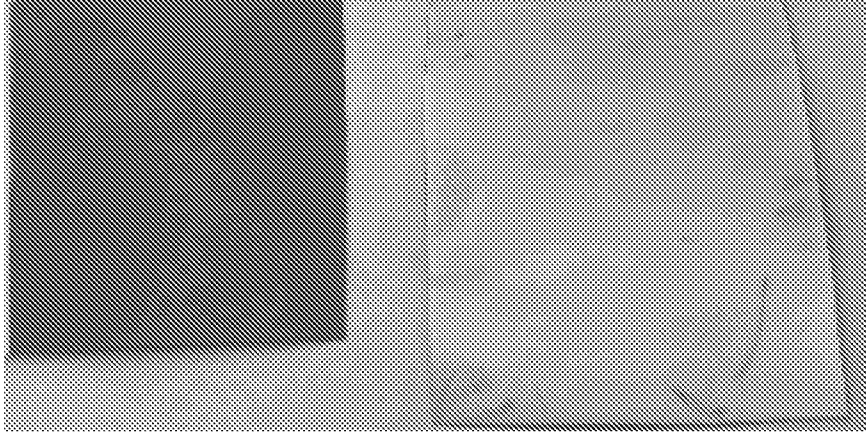


图 8

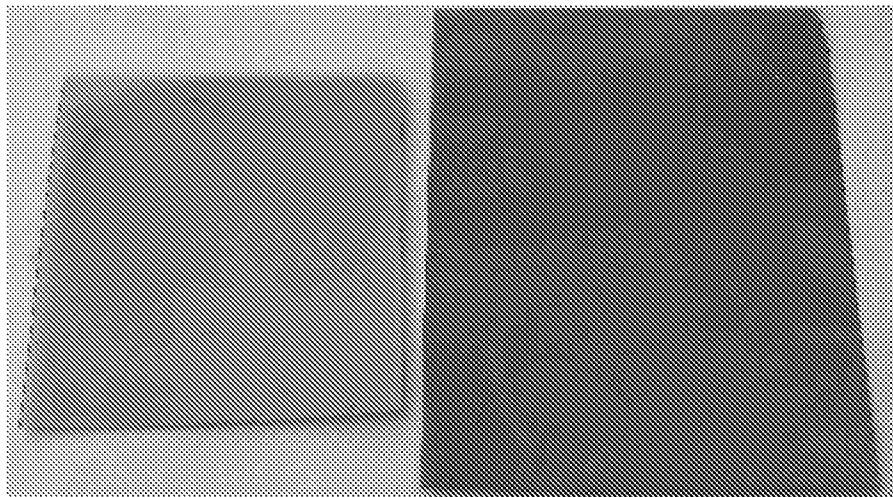


图 9



图 10

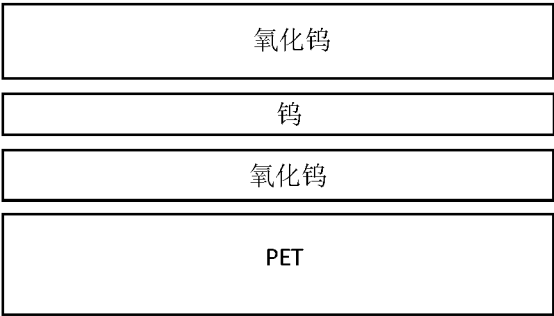


图 11



图 12

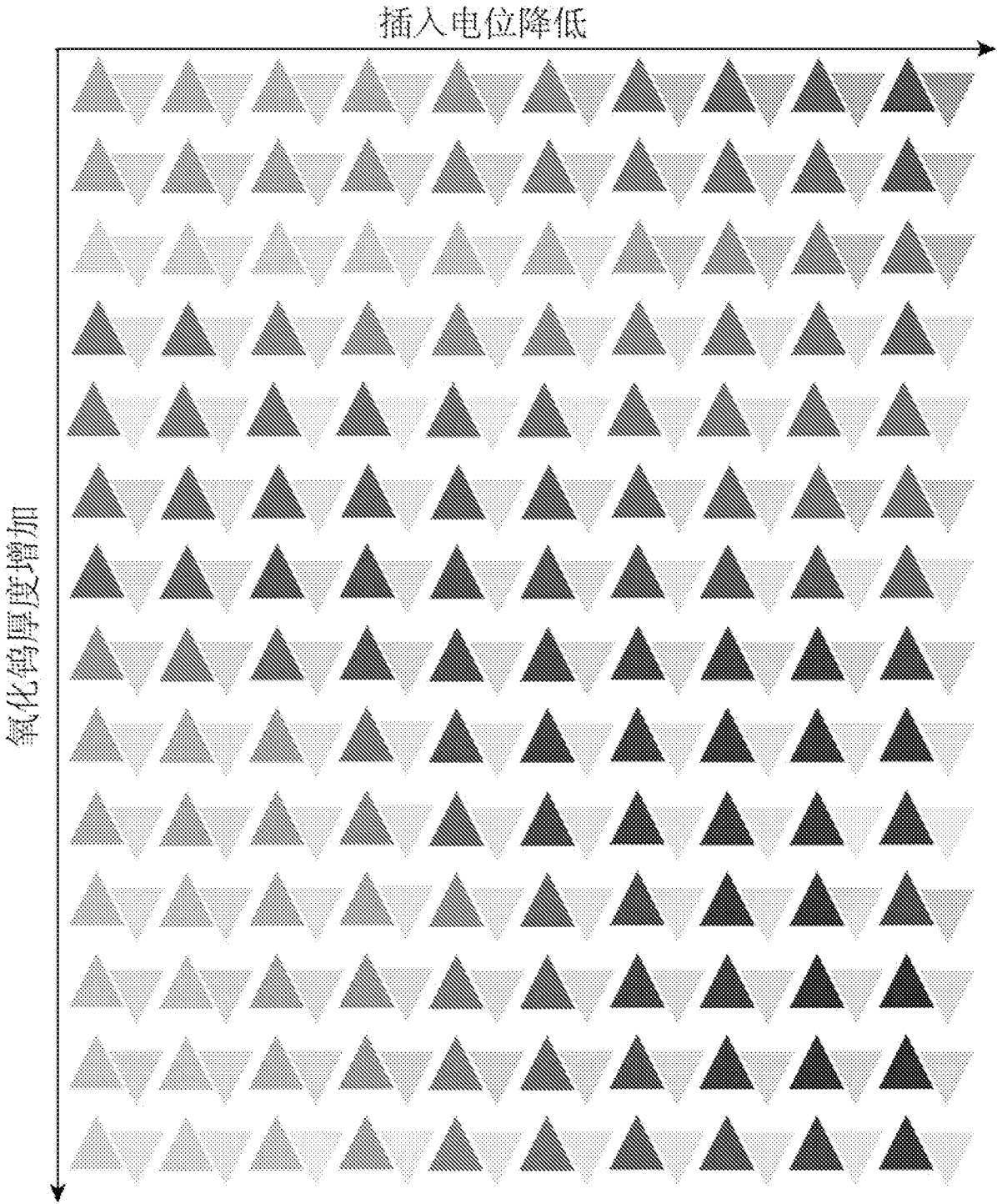


图 13

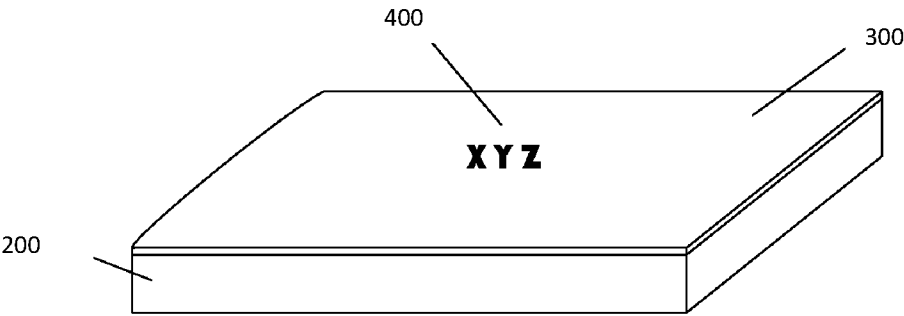


图 14

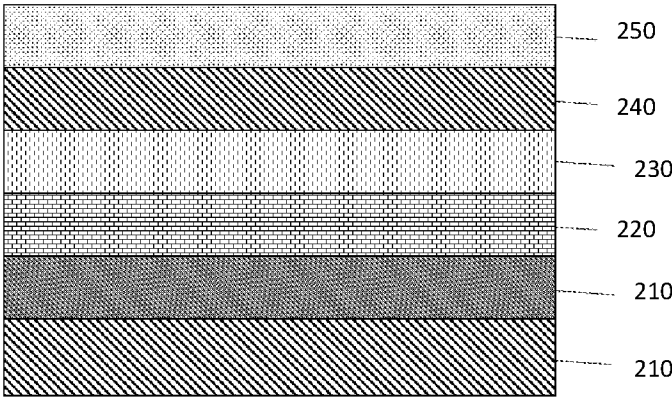


图 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/103280

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F 1/157(2006.01)i; G02F 1/15(2019.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02F1/-, H01S3/-, G02B3/-, C09K9/-, C23C14/-, G02B5/-

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

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

CNPAT, CNKI, EPODOC, WPI: 光学薄膜, 光膜, 光学膜, 介质层, 电介质, 介电膜, 金属层, 金属膜, 空气, 相移, 电致变色, 电解质, 透射, 反射, optical film, light film, dielectric film, dielectric layer, metal layer, metal film, gas, air, phase shift, electrochromism, electrolyte, transmit+, reflect+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101252250 A (SUN YAT-SEN UNIVERSITY) 27 August 2008 (2008-08-27) description, page 6, line 18 to page 7, line 7, and figure 6	1-21
A	CN 101349771 A (INSTITUTE OF OPTICS AND ELECTRONICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 21 January 2009 (2009-01-21) entire document	1-21
A	CN 1350048 A (ATOPHINA CHEMICALS CO., LTD.) 22 May 2002 (2002-05-22) entire document	1-21
A	CN 1132530 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 02 October 1996 (1996-10-02) entire document	1-21
A	CN 101478109 A (SHANGHAI INSTITUTE OF CERAMICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 08 July 2009 (2009-07-08) entire document	1-21
A	JP 2001337210 A (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) 07 December 2001 (2001-12-07) entire document	1-21



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 November 2019

Date of mailing of the international search report

26 November 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/103280

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 09265005 A (NIKON CORPORATION) 07 October 1997 (1997-10-07) entire document	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/103280

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	101252250	A	27 August 2008	None			
CN	101349771	A	21 January 2009	CN	101349771	B	08 December 2010
CN	1350048	A	22 May 2002	MX	PA01010745	A	24 May 2002
				JP	2002154185	A	28 May 2002
				US	6620342	B1	16 September 2003
				RU	2001128495	A	20 September 2003
				EP	1202609	A2	02 May 2002
				MX	2001010745	A1	01 June 2002
CN	1132530	A	02 October 1996	US	5660892	A	26 August 1997
				DE	69412603	T2	29 April 1999
				CA	2162473	A1	24 November 1994
				EP	0698129	B1	19 August 1998
				US	5506059	A	09 April 1996
				DE	69412603	D1	24 September 1998
				WO	9426950	A1	24 November 1994
				EP	0698129	A1	28 February 1996
				JP	H08510295	A	29 October 1996
CN	101478109	A	08 July 2009	None			
JP	2001337210	A	07 December 2001	None			
JP	09265005	A	07 October 1997	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/103280

A. 主题的分类 G02F 1/157(2006.01)i; G02F 1/15(2019.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) G02F1/-, H01S3/-, G02B3/-, C09K9/-, C23C14/-, G02B5/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNPAT, CNKI, EPDOC, WPI: 光学薄膜, 光膜, 光学膜, 介质层, 电介质, 介电膜, 金属层, 金属膜, 空气, 相移, 电致变色, 电解质, 透射, 反射, optical film, light film, dielectric film, dielectric layer, metal layer, metal film, gas, air, phase shift, electrochromism, electrolyte, transmit+, reflect+		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 101252250 A (中山大学) 2008年 8月 27日 (2008 - 08 - 27) 说明书第6页第18行至第7页第7行, 附图6	1-21
A	CN 101349771 A (中国科学院光电技术研究所) 2009年 1月 21日 (2009 - 01 - 21) 全文	1-21
A	CN 1350048 A (阿托费纳化学股份有限公司) 2002年 5月 22日 (2002 - 05 - 22) 全文	1-21
A	CN 1132530 A (美国3M公司) 1996年 10月 2日 (1996 - 10 - 02) 全文	1-21
A	CN 101478109 A (中国科学院上海硅酸盐研究所) 2009年 7月 8日 (2009 - 07 - 08) 全文	1-21
A	JP 2001337210 A (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) 2001年 12月 7日 (2001 - 12 - 07) 全文	1-21
A	JP 09265005 A (NIKON CORP.) 1997年 10月 7日 (1997 - 10 - 07) 全文	1-21
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期
2019年 11月 7日		2019年 11月 26日
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员
中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		黄金龙
传真号 (86-10)62019451		电话号码 86-(10)-53962393

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/103280

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	101252250	A	2008年 8月 27日	无			
CN	101349771	A	2009年 1月 21日	CN	101349771	B	2010年 12月 8日
CN	1350048	A	2002年 5月 22日	MX	PA01010745	A	2002年 5月 24日
				JP	2002154185	A	2002年 5月 28日
				US	6620342	B1	2003年 9月 16日
				RU	2001128495	A	2003年 9月 20日
				EP	1202609	A2	2002年 5月 2日
				MX	2001010745	A1	2002年 6月 1日
CN	1132530	A	1996年 10月 2日	US	5660892	A	1997年 8月 26日
				DE	69412603	T2	1999年 4月 29日
				CA	2162473	A1	1994年 11月 24日
				EP	0698129	B1	1998年 8月 19日
				US	5506059	A	1996年 4月 9日
				DE	69412603	D1	1998年 9月 24日
				WO	9426950	A1	1994年 11月 24日
				EP	0698129	A1	1996年 2月 28日
				JP	H08510295	A	1996年 10月 29日
CN	101478109	A	2009年 7月 8日	无			
JP	2001337210	A	2001年 12月 7日	无			
JP	09265005	A	1997年 10月 7日	无			