

## 显示屏超硬减反射膜的研究

付秀华<sup>1</sup>, 檀承启<sup>1\*</sup>, 张功<sup>1</sup>, 陈星聿<sup>1</sup>, 任仲举<sup>1</sup>, 汪洋<sup>2</sup>, 李爽<sup>2</sup><sup>1</sup>长春理工大学光电工程学院, 吉林 长春 130022;<sup>2</sup>光驰科技(上海)有限公司, 上海 200444

**摘要** 为了提高电子产品显示屏幕的耐用性, 研制了可见光波段的硬质减反射薄膜。使用新材料 SiAlON 代替常用低折射率材料 SiO<sub>2</sub>, 依据 Clausius-Mossotti 方程式对其等效介电常数进行了理论计算, 并进行了实验验证。经测试, 基于 SiAlON 与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 制备的硬质减反射薄膜的平均硬度达到 1773.9 HV, 可见光波段的平均反射率为 0.489%。所提方法在保证薄膜减反射效果的同时提升了薄膜硬度, 所研制的薄膜对电子产品的显示屏起到了更好的保护作用。研究结果对在低反射和高硬度方面具有较高要求的光学组件具有重要意义。

**关键词** 薄膜; 光学薄膜; 减反射膜; SiAlON; 硬度

中图分类号 O484

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202249.0603002

## 1 引言

减反射膜可以降低光入射介质材料的光能损失, 被广泛地应用于智能手机、智能平板等电子产品的显示屏幕上<sup>[1-3]</sup>。随着电子产品的不断升级, 人们对屏幕的耐用性也提出了更高要求。在日常生活中, 电子产品的损坏大部分都是掉落、磕碰等意外情况所导致的屏幕碎裂。因此, 提高减反射膜的硬度, 使其在满足光谱性能的同时具有保护屏幕的功能<sup>[4-5]</sup>, 是目前减反射膜的主要研究方向。

国内外针对减反射保护膜的研究主要集中于红外光波段, 日本光驰科技有限公司、长春理工大学、哈尔滨工业大学、中国科学院长春光学精密机械与物理研究所、武汉军械士官学校光电技术研究所<sup>[6-10]</sup>等均发表过大量的相关论文。对于可见光波段, 由于基板的硬度通常较高, 因此非特殊环境下的保护膜研究较少, 刘冬梅等<sup>[11]</sup>选用 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiO<sub>2</sub> 作为高、低折射率材料, 研制出了在可见光波段范围内光谱平均反射率为 0.58%、硬度达到 1631.63 HV 的硬质减反射膜。

在可见光波段, 目前主要采用 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 提高膜层硬度, 其硬度可达到 2000 HV, 该材料的折射率约为 2.043, 通常作为高折射率材料与 SiO<sub>2</sub> 组合使

用。SiO<sub>2</sub> 材料的折射率约为 1.484, 能够很好地与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的折射率匹配<sup>[12]</sup>, 以实现宽带减反射膜的设计, 但其硬度仅为 900 HV。而 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等材料虽然硬度高, 但其折射率过高, 无法与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 进行折射率匹配。因此, 研究硬质低折射率材料是进一步提高减反射膜硬度的关键。

## 2 超硬材料研究

## 2.1 混合材料的光学常数计算

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中的 Si—N 被 Al—O 等量置换可形成混合材料 SiAlON, 该材料与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 有着相似的晶体结构, 具有很高的耐磨性能<sup>[13]</sup>。混合材料 SiAlON 的折射率与其各元素组分占比密切相关, 作为低折射率材料, 需要通过理论计算求出其折射率最适合与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 折射率匹配时各元素组分的占比。根据 Clausius-Mossotti 方程式<sup>[14]</sup>对混合材料的光学常数进行理论计算。混合材料的等效相对介电常数  $\epsilon$  满足

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = f_a \frac{\epsilon_a - 1}{\epsilon_a + 2} + f_b \frac{\epsilon_b - 1}{\epsilon_b + 2}, \quad (1)$$

式中: a、b 分别表示组成混合材料的两种材料;  $\epsilon_a$ 、 $\epsilon_b$  表示两种材料的介电常数;  $f_a$ 、 $f_b$  表示两种材料的

收稿日期: 2021-07-13; 修回日期: 2021-08-04; 录用日期: 2021-08-16

通信作者: \*TanCQFilm@outlook.com

摩尔分数。根据(1)式,可将此混合材料用等效介质来表示。若混合材料为分散颗粒结构,即材料 a 以圆粒子的方式散布在主体材料 b 中,则此种等效介质称为麦克斯韦-加内特型等效介质(Maxwell-Garnett effective medium),其等效相对介电常数  $\epsilon$  满足

$$\frac{\epsilon - \epsilon_b}{\epsilon + 2\epsilon_b} = f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon_b}{\epsilon_a + 2\epsilon_b} \quad (2)$$

低折射率材料 SiAlON 可视为由 SiON、AlON 混合制得,其中 SiON 与 AlON 的等效介电常数分

表 1 不同充气条件下 SiON 和 AlON 的等效介电常数与折射率

Table 1 Equivalent dielectric constants and refractive indexes of SiON and AlON under different gas-filling conditions

Flow of O <sub>2</sub> / ( mL·min <sup>-1</sup> )	Flow of N <sub>2</sub> / ( mL·min <sup>-1</sup> )	f <sub>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></sub> / %	ε <sub>SiON</sub>	n <sub>SiON</sub>	f <sub>AlON</sub> / %	ε <sub>AlON</sub>	n <sub>AlON</sub>
0	140	100.0	4.080	2.020	100.0	4.326	2.080
45	110	55.0	3.111	1.764	88.0	4.107	2.027
90	80	30.8	2.675	1.636	72.7	3.842	1.960
135	50	15.6	2.428	1.558	52.6	3.514	1.875
180	20	5.3	2.269	1.506	25.0	3.099	1.760
225	0	0	2.190	1.480	0	2.756	1.660

当充入 O<sub>2</sub> 的流量为 180 mL/min、N<sub>2</sub> 的流量为 20 mL/min 时, SiON 的折射率较低,为 1.506。在此充气条件下对 SiAlON 的等效相对介电常数进行理论计算。SiAlON 可视为向 SiON 中掺入 AlON 制得的混合材料。为了与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的折射率进行匹配,需要 SiAlON 的折射率应尽可能小。SiAlON 的折射率随着 AlON 占比的降低而减小,当 AlON 的摩尔分数为 5% 时,其折射率约为 1.518,适合作为低折射率材料与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 进行匹配。继续降低 AlON 的占比, SiAlON 的折射率变化较小,而掺入适量的 AlON,则可以增加材料的硬度。故接下来依照上述计算结果进行实验工艺的探究。

## 2.2 超硬低折射率材料的研究

根据 Bai 等<sup>[15]</sup>对薄膜性能进行的分析研究,薄膜的应力可以有效反映出薄膜的硬度。采用磁控溅

射方法沉积薄膜时,靶材充气量、等离子体源(ICP)功率、沉积温度等是影响应力的重要因素。减小靶材的充气量可以降低气体对溅射膜料的干扰,使薄膜材料的分子平均自由程增加,从而提升薄膜的应力。ICP 轰击会使薄膜密度增加,并提高膜料与基底的结合力。故硬质薄膜制备时应尽量减小靶材充气量,提高 ICP 功率。

由多次实验结果可知,为了保持 Si 靶材放电正常,每对靶材(TG)的最小充气流量为 60 mL/min,所以镀制 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 单层膜选用的工艺参数如表 2 所示。其中, TG2-Al 表示使用了一对高纯度铝靶, TG3/4-Si 表示使用了两对高纯度硅靶, 20 mL/min \* 3 代表对靶材进行上中下三段式充气,每段充气流量为 20 mL/min, ICP×2 表示机器配有两个 ICP 同时辅助沉积。同时,为了降低温度的影响,每炉镀完后选择整炉搬送。

表 2 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的工艺参数

Table 2 Process parameters of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Material	TG2-Al		TG3/4-Si		ICP×2			
	TG power / kW	Flow of Ar / (mL·min <sup>-1</sup> )	TG power / kW	Flow of Ar / (mL·min <sup>-1</sup> )	ICP power / kW	Flow of Ar / (mL·min <sup>-1</sup> )	Flow of O <sub>2</sub> / (mL·min <sup>-1</sup> )	Flow of N <sub>2</sub> / (mL·min <sup>-1</sup> )
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	-	20 * 3	10	20 * 3	4	80	-	140

将制备的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 单层膜的光谱数据导入 OptiLayer 软件中进行光学常数拟合计算,制得的

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在 550 nm 处的折射率为 2.03,拟合结果如图 1 所示,拟合函数的误差值 D=0.203。

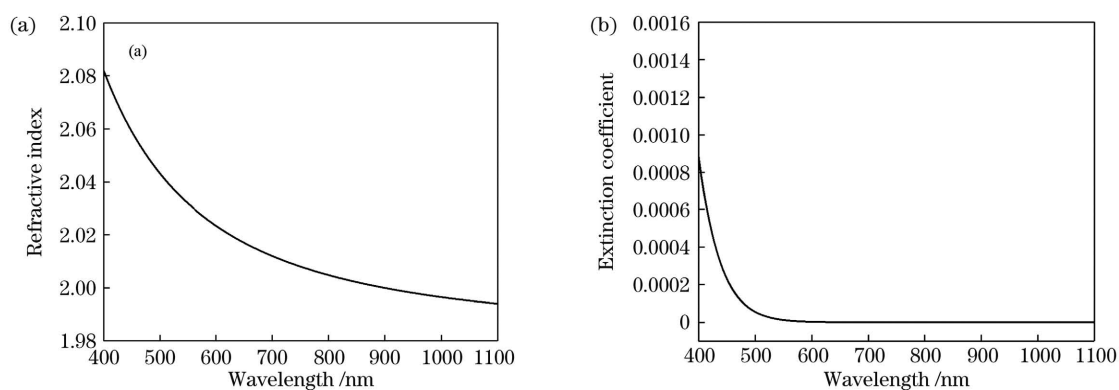


图 1  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的光学常数。(a) 折射率; (b) 消光系数

Fig. 1 Optical constants of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . (a) Refractive index; (b) extinction coefficient

在  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的工艺基础上进一步研究  $\text{SiON}$  薄膜的沉积工艺。经过测试发现,当靶材功率相同时,同样充气流量的氧气电离所产生的电流要小于氮气电离产生的电流,而在靶材氩气充气流量为  $20 \text{ mL}/\text{min} \times 3$  的条件下,靶材电压已经接近电源上限,降低电流会使靶材功率达不到设定值,故为了维持靶材溅射稳定性,应当适当增加氧气的流量。依据理论计算,对 ICP 充气量进行梯度测试,结果如图 2 所示。

为了使材料的折射率尽可能低,应选择  $\text{N}_2$  的流量为  $20 \text{ mL}/\text{min}$ 、 $\text{O}_2$  的流量为  $180 \text{ mL}/\text{min}$ ,此

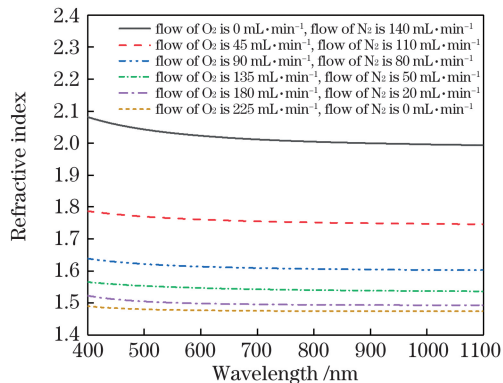


图 2 不同 ICP 充气条件下  $\text{SiON}$  的折射率

Fig. 2 Refractive indexes of  $\text{SiON}$  under different ICP gas-filling conditions

时  $550 \text{ nm}$  处  $\text{SiON}$  的折射率为  $1.498$ 。在此充气条件下同时溅射  $\text{Si}$  靶与  $\text{Al}$  靶以制备  $\text{SiAlON}$ 。在两对  $\text{Si}$  靶功率均为  $10 \text{ kW}$  时,对  $\text{Al}$  靶进行  $1, 4, 7, 10 \text{ kW}$  的溅射沉积,并测量所得  $\text{SiAlON}$  的折射率,结果如图 3 所示。

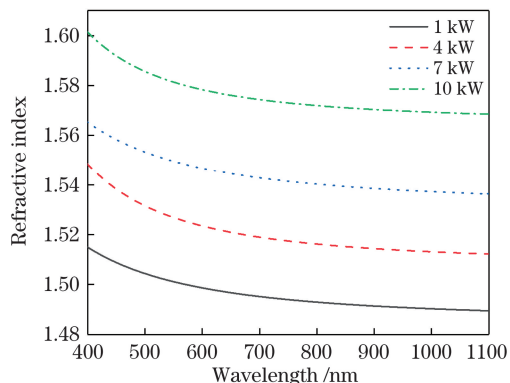


图 3  $\text{Al}$  靶材不同溅射功率下  $\text{SiAlON}$  的折射率

Fig. 3 Refractive indexes of  $\text{SiAlON}$  under different sputtering powers of  $\text{Al}$  target

当  $\text{Al}$  靶材功率为  $1 \text{ kW}$  时,制备的  $\text{SiAlON}$  在  $550 \text{ nm}$  处的折射率为  $1.501$ ,与理论计算得到的结果相符,在此工艺条件下所得的  $\text{SiAlON}$  的光学常数如图 4 所示。

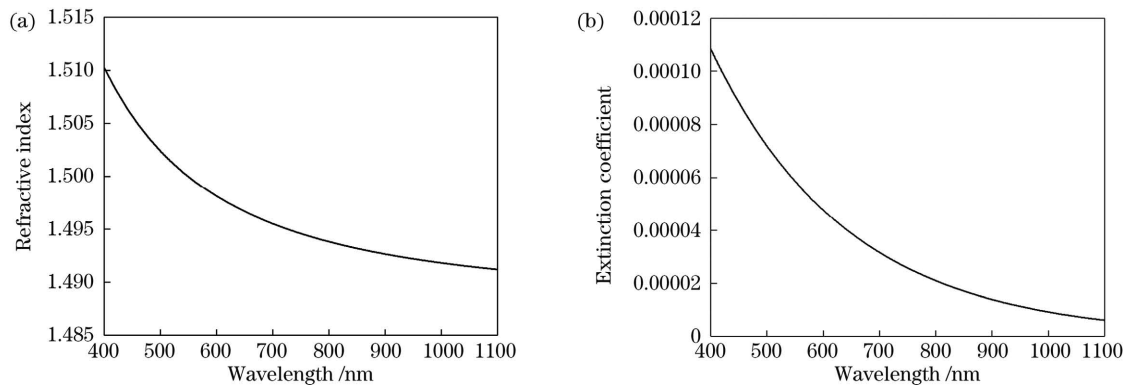


图 4  $\text{SiAlON}$  的光学常数。(a) 折射率; (b) 消光系数

Fig. 4 Optical constants of  $\text{SiAlON}$ . (a) Refractive index; (b) extinction coefficient

SiAlON 的折射率接近 SiO<sub>2</sub>, 适合作为低折射率材料与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 匹配。所以最终选定的 SiAlON 薄

膜的制备工艺参数如表 3 所示。

表 3 SiAlON 的制备工艺参数

Table 3 Process parameters of SiAlON

Material	TG2-Al		TG3/4-Si		ICP×2			
	TG power / kW	Flow of Ar / (mL·min <sup>-1</sup> )	TG power / kW	Flow of Ar / (mL·min <sup>-1</sup> )	ICP power / kW	Flow of Ar / (mL·min <sup>-1</sup> )	Flow of O <sub>2</sub> / (mL·min <sup>-1</sup> )	Flow of N <sub>2</sub> / (mL·min <sup>-1</sup> )
SiAlON	1	20 * 3	10	20 * 3	4	80	180	20

分别在石英基板上镀制厚度为 500 nm 的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 SiAlON 单层膜, 并使用纳米压痕仪进行维氏硬度的测量。为了使测量结果精准, 每片选择两个测量点 (Measuring position) 进行测量, 结果如表 4 所示。

表 4 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 SiAlON 单层膜的维氏硬度

Table 4 Vickers hardnesses of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> single layer film and SiAlON single layer film

Material	Measuring position	Microhardness /HV
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1	2047.1
	2	2028.5
SiAlON	1	1458.6
	2	1513.2

高折射率材料 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的硬度在 2000 HV 以上, 低折射率材料 SiAlON 的硬度约为 1500 HV, 远超常用材料 SiO<sub>2</sub> 的硬度, 故选择表 3 所示的工艺参数。

### 3 多层硬质减反射膜的设计与研制

使用膜系设计软件 Essential Macleod 进行辅助优化设计, 设定中心波长为 550 nm, 由于高、低折射率材料的折射率相差较小, 故应适当增加膜系层

数。输入基础膜系 (HL)<sup>7</sup>, 其中数字“7”表示高低折射率材料反复堆叠 7 次。以可见光波段内反射率为 0、误差 0.01 为目标进行优化, 得到优化后的膜系结构为 Sub | 0.36H 0.34L 1.21H 0.24L 0.75H 0.35L 2.43H 0.2L 0.18H 0.3L 0.59H 0.22L 1.24H 1.02L | Air。其中 Sub 代表基板即出射介质, 本基底材料使用美国康宁公司生产的环保型铝钢化玻璃, 型号为 7418, 尺寸为 715 mm × 1467 mm; Air 代表空气即入射介质; H、L 分别代表光学厚度为 λ/4 的高、低折射率材料 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 SiAlON (λ 为中心波长)。设计膜系在 400~700 nm 波段的平均反射率约为 0.44%。

本实验采用光驰科技 (上海) 有限公司生产的 NSC-15 TLB 型磁控溅射机进行镀膜, 该机型配有四个分子泵, 两个机械罗茨泵, 两个等离子体源, 一个制冷机 (Polycold), 一对高纯度铝靶 (TG2) 和两对高纯度硅靶 (TG3/4), 靶基距约为 55 mm。

当真空度达到 5.0 × 10<sup>-4</sup> Pa 时, 打开 ICP 对基板表面进行持续 1 min 的轰击, 起到活化与清洁基板表面的作用。清洗完成后, 打开靶材电源, 开始自动成膜。实验的具体工艺参数如表 5 所示。

表 5 硬质多层减反射膜的工艺参数

Table 5 Process parameters of hard multilayer anti-reflection film

Material	TG2-Al		TG3/4-Si		ICP×2			
	TG power / kW	Flow of Ar / (mL·min <sup>-1</sup> )	TG power / kW	Flow of Ar / (mL·min <sup>-1</sup> )	ICP power / kW	Flow of Ar / (mL·min <sup>-1</sup> )	Flow of O <sub>2</sub> / (mL·min <sup>-1</sup> )	Flow of N <sub>2</sub> / (mL·min <sup>-1</sup> )
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	-	20 * 3	10	20 * 3	4	80	-	140
SiAlON	1	20 * 3	10	20 * 3	4	80	180	20

在此工艺参数下在石英基板上制备多层硬质减反射膜, 使用安东帕公司生产的 UNHT<sup>3</sup> 高精度超纳米压痕测试仪对薄膜进行维氏硬度的多点测量, 压头以 10 nm/s 的速率接近样品, 施加最大载荷为 4 mN, 维持时间为 30 s, 样品上所施加的力与压入深度随时间的变化如图 5 所示。

取最大负载时的硬度与杨氏模量 (E), 如表 6 所示。

多层硬质减反射膜的平均硬度为 1773.9 HV。以相同膜系结构, 将低折射率材料分别改变为 SiO<sub>2</sub>、SiON, 与低折射率材料为 SiAlON 的膜系进行硬度对比, 实验结果如表 7 所示。

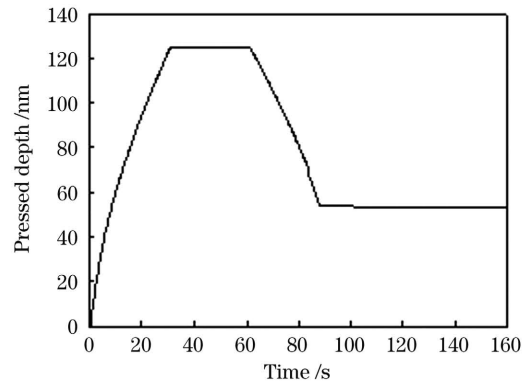
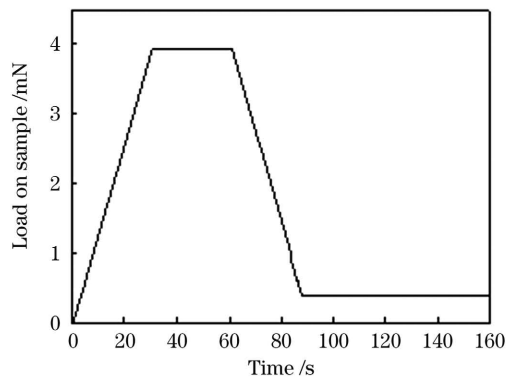


图 5 维氏硬度的测量条件。(a)施加压力随时间的变化;(b)压入深度随时间的变化

Fig. 5 Vickers hardness measuring conditions. (a) Load on sample versus time; (b) displacement into surface versus time

表 6 多层硬质减反射膜的杨氏模量与维氏硬度

Table 6 Young's modulus and Vickers hardness of multilayer hard anti-reflection coating

Measuring position	$E$ /GPa	Microhardness /HV
1	179.16	1799.8
2	172.55	1756.2
3	178.39	1775.7

表 7 不同低折射率材料下的膜系硬度

Table 7 Film hardnesses of different low refractive index materials

Material	Film microhardness /HV
SiO <sub>2</sub>	1234
SiON	1583
SiAlON	1774

可以看出,使用新材料 SiAlON 可使薄膜硬度得到显著提升,其平均硬度达到 1773.9 HV,薄膜硬度符合要求。

为了避免显示屏过大时超硬薄膜应力导致的膜裂,选取基板的四角及中心,使用台阶仪对其应力进行测试,薄膜厚度约为 646 nm,测得应力分别为 -990.11, -986.98, -982.96, -987.29, -991.46 MPa,应力分布均匀,并未出现膜裂现象。

## 4 测试与分析

### 4.1 光谱测试与分析

使用 Lambda Vision 公司生产的 LRMS-600P1 显微分光仪测试 400~700 nm 波段硬质膜的反射率光谱曲线,测试曲线与设计曲线如图 6 所示。

样品在可见波段的平均反射率为 0.513%,为了获得最佳的光谱性能,使用 Essential Macleod 软件对测试结果进行逆向反演分析,以降低膜系的反

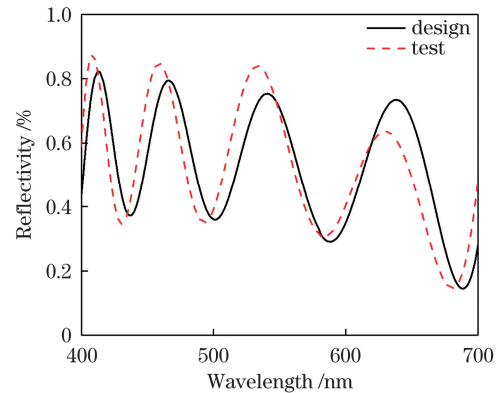


图 6 样品光谱的测试曲线与设计曲线

Fig. 6 Test and design curves of sample spectrum

射率。将两个薄膜材料 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiAlON 分别设置为组 1 与组 2,将厚度远高于其他层的 3、7、13 层 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 分为组 3,对各组进行修正值调试,以实际镀制光谱曲线为目标调整各膜层的厚度,使设计曲线与实际光谱吻合,此时各膜层厚度即为实际镀制的膜厚,实际膜厚与设计膜厚的比值即为此膜层的修正值。最终所得组 2 的修正值为 0.99,组 3 的修正值为 0.98,组 1 不变。各层设计膜厚除以其修正值即为调整后该层的厚度。调整后的膜系为 Sub | 0.36H0.34L1.23H0.24L0.75H0.35L2.46H0.2L0.18H0.3L0.59H0.23L1.26H1.03L | Air。在相同的工艺参数下镀制此膜系,并测量光谱曲线与硬度,测量所得的光谱与设计光谱的对比如图 7 所示。

测试曲线与设计曲线基本相符,平均反射率为 0.489%,最高反射率为 0.848%。与调整前的光谱曲线相比,反射率降低了 0.024%,薄膜硬度不变,约为 1771.6 HV。

从光谱曲线可以看出,实际镀制的光谱曲线与设计曲线仍有差距。这是由于此工艺参数下的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 仍然存在少量的吸收,且膜系中 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 所占的比例较大,因此薄膜整体的吸收偏大,减反射的效

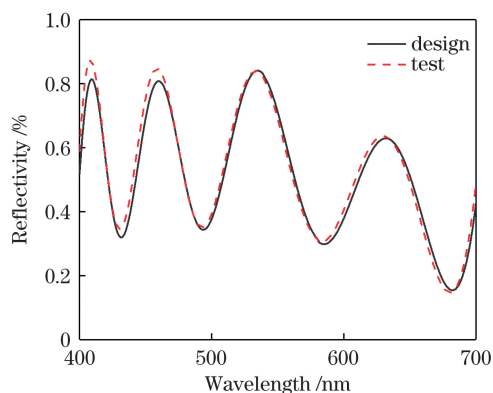


图 7 膜系优化后样品光谱的测试曲线与设计曲线

Fig. 7 Test and design curves of sample spectrum after film system optimization

果受到影响。同时,与普通减反射膜相比,本薄膜的层数较多,膜层之间的层间散射也会较多,这会影响光谱质量。

#### 4.2 环境测试

硬质减反射膜主要应用在需要随身携带的电子产品的屏幕上,需要具备较好的耐摩擦能力与牢固度,同时也要接受某些极端环境的测试。

将 3M 胶带粘在薄膜表面,用指腹用力压平并挤出气泡,提起胶带与膜面成  $45^\circ$  角,沿垂直膜面的方向用力快速拉起胶带,反复拉膜 5 次,未出现脱膜现象;使用粗棉布在镀膜表面沿直线每分钟进行 50 次摩擦,持续 60 min,在此过程中施加 4.5 N 压力,摩擦后表面无划痕;将薄膜放入恒温箱中,设置温度参数为  $27\sim 71^\circ\text{C}$ ,进行 2 h 冷热循环实验,未出现膜裂、脱膜等现象。上述测试说明该薄膜具有牢固度高、耐摩擦、耐温度冲击的特点,可应用的环境较广泛。

## 5 结 论

选择  $\text{Si}_3\text{N}_4$  与新材料 SiAlON 作为高、折射率材料,研制了一种可见光波段的硬质减反射膜,薄膜的减反射效果与硬度性能十分优异。利用软件 Macleod 与 OptiLayer 进行设计与计算,降低了薄膜的反射率;采用硬度更高的 SiAlON 替代常用的  $\text{SiO}_2$  作为低折射率材料,改善了薄膜的硬度。研制出的可见光波段的硬质减反射膜的平均硬度为 1773.9 HV,平均反射率为 0.489%。所设计的薄膜对电子产品显示屏有较好的保护效果,同时也可以作为其他光学元件的减反射保护膜。

#### 参 考 文 献

- [1] Wu J, Shen W D, Yuan W J, et al. Anti-ultraviolet radiation of antireflection coatings for display plastics [J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(2): 0231001.
- 武江, 沈伟东, 袁文佳, 等. 抗紫外辐射塑料显示面板的减反射膜 [J]. 光学学报, 2011, 31(2): 0231001.
- [2] Wu L L, Chen G P. Designs of antireflection films system for visual display terminal filter [J]. Journal of Electron Devices, 1999, 22(2): 99-103.
- 吴乐林, 陈国平. 视屏屏减反射膜系的设计 [J]. 电子器件, 1999, 22(2): 99-103.
- [3] Zhang W. Research of optical film to improve contrast ratio of display [D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2013.
- 张文. 用于改善图像显示对比度的光学薄膜特性研究 [D]. 成都: 电子科技大学, 2013.
- [4] Fu X H, Huang H Y, Zhang J, et al. Anti-reflection protective film of chalcogenide glass substrate and its environmental adaptability [J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(21): 2131002.
- 付秀华, 黄宏宇, 张静, 等. 硫系玻璃基底减反保护膜及其耐环境适应性的研究 [J]. 光学学报, 2020, 40(21): 2131002.
- [5] Liu W, Zhang S Y, Yan L Q, et al. Preparation and properties of hafnium oxynitride protective films and anti-reflection films on ZnS substrates [J]. Laser & Infrared, 2009, 39(5): 531-533.
- 刘伟, 张树玉, 闫兰琴, 等. ZnS 上 HfON 保护膜及增透膜系的制备和性能研究 [J]. 激光与红外, 2009, 39(5): 531-533.
- [6] Liu D M, Wei B Y, Fu X H, et al. Development of polycarbonate high strength ultra-low reflectivity film [J]. Acta Photonica Sinica, 2020, 49(12): 1231001.
- 刘冬梅, 魏博洋, 付秀华, 等. 聚碳酸酯高强度超低反射率薄膜的研制 [J]. 光子学报, 2020, 49(12): 1231001.
- [7] Fu X H, Yang J Y, Liu D M, et al. Design and preparation of anti-reflection and protective film in  $8\sim 11\ \mu\text{m}$  infrared detection system [J]. Infrared and Laser Engineering, 2014, 43(12): 3889-3893.
- 付秀华, 杨金也, 刘冬梅, 等. 基于  $8\sim 11\ \mu\text{m}$  红外窗口系统中减反射与保护膜的研制 [J]. 红外与激光工程, 2014, 43(12): 3889-3893.
- [8] Qin G S. Study of hafnium dioxide film as the interlayer of anti-reflective protection for sapphire infrared window application [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- 秦国双. 氧化铪为过渡层生长蓝宝石红外窗口增透保护膜的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- [9] Hu C Q, Wang X Y, Chen H, et al. Preparation and properties for germanium carbide double-layer films used as antireflection and protection coatings [J].

[1] Wu J, Shen W D, Yuan W J, et al. Anti-ultraviolet

- Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays, 2010, 25(3): 339-341.
- 胡超权, 王笑夷, 陈红, 等. 碳化锆双层膜作为增透保护膜的制备及性能[J]. 液晶与显示, 2010, 25(3): 339-341.
- [10] Wan Q, Lu Y M, Mi C W, et al. Research on anti-reflective and protective diamond-like carbon film deposited by 248 nm nanosecond laser[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(9): 093101.
- 万强, 陆益敏, 米朝伟, 等. 248 nm 纳秒激光沉积类金刚石增透保护膜的工艺研究[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(9): 093101.
- [11] Liu D M, Yue P F, Fu X H, et al. Preparation of  $\text{Si}_x\text{N}_y/\text{SiO}_2$  hard antireflection film in visible light band[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(15): 153101.
- 刘冬梅, 岳鹏飞, 付秀华, 等. 可见光波段  $\text{Si}_x\text{N}_y/\text{SiO}_2$  硬质增透膜的研制[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(15): 153101.
- [12] Lin Z W, Bao G H, Xie Y J, et al. Preparation of a novel wide band antireflection film[J/OL]. Laser & Optoelectronics Progress: 1-10 [2020-10-10]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1690.tn.20210120.1103.052.html>.
- 林兆文, 鲍刚华, 谢雨江, 等. 一种新型宽波段减反射膜的制备[J/OL]. 激光与光电子学进展: 1-10 [2020-10-10]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1690.tn.20210120.1103.052.html>.
- [13] Jiang T, Xue X X, Yang J D. Structures, properties and applications of Sialon ceramics[J]. Refractories, 2001, 35(4): 229-232.
- 姜涛, 薛向欣, 杨建东. Sialon 陶瓷材料的结构、性质及应用[J]. 耐火材料, 2001, 35(4): 229-232.
- [14] Li Z Z. Thin film optics and coating technology[M]. 9th ed. New Taipei City: Yi Hsien Publishing Co., Ltd., 2019.
- 李正中. 薄膜光学与镀膜技术[M]. 9 版. 新北市: 艺轩图书出版社, 2019.
- [15] Bai M W, Kato K, Umehara N, et al. Nanoindentation and FEM study of the effect of internal stress on micro/nano mechanical property of thin  $\text{CN}_x$  films[J]. Thin Solid Films, 2000, 377/378: 138-147.

## Research on Super-Hard Anti-Reflection Coatings for Screens

Fu Xiuhua<sup>1</sup>, Tan Chengqi<sup>1\*</sup>, Zhang Gong<sup>1</sup>, Chen Xingyu<sup>1</sup>, Ren Zhongju<sup>1</sup>,  
Wang Yang<sup>2</sup>, Li Shuang<sup>2</sup>

<sup>1</sup> School of Opto-Electronic Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China;

<sup>2</sup> Optorun (Shanghai) Co., Ltd., Shanghai 200444, China

### Abstract

**Objective** Anti-reflection coatings are now widely used in various industries and fields, including mobile phones, solar cells, photovoltaic glass, decoration and isolation coatings for medicines and food. With the continuous progress and development of science and technology, electronic products such as smart phones and tablet computers have gradually become irreplaceable tools in life and work. Among them, the display screens of smart phones and tablet computers apply the anti-reflection films. In order to effectively deal with accidents such as drops and bumps, people requirements for the protective effect of anti-reflection coatings are increasing. According to the data checked, there are many researches on anti-reflection protective films in the infrared band at home and abroad, and the technology is relatively mature. However, in the visible light band, the anti-reflection effect and hardness cannot usually be obtained simultaneously. Therefore, the development of hard anti-reflection coatings in the visible wavelength range is a key technology that needs to be solved urgently. In this paper, a new material SiAlON is selected as a low refractive index material instead of  $\text{SiO}_2$ , which is commonly used in the visible light band, to study the influence of different sputtering processes on its element compositions and optical constants, and the super-hard anti-reflection films are designed and developed for the 400–700 nm band. On the premise of maintaining the anti-reflection effect of the film, the hardness of the film is improved simultaneously.

**Methods** According to the Clausius-Mossotti equation, the equivalent relative permittivity of the mixed material is theoretically calculated. SiAlON can be regarded as a mixture of materials such as  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiON, AlON, and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . First, the equivalent dielectric constants of SiON and AlON under different aeration conditions are calculated and the

optimal aeration is selected. Under these conditions, the equivalent dielectric constants of SiAlON under the conditions of different proportions of SiON and AlON are calculated. The experiments based on the theoretical calculation results are performed, and the gradient tests on the plasma source (ICP) and target sputtering power are performed to verify the theoretical calculation results by experiments (Figs. 2 and 3). The best sputtering process is selected to match the refractive index of SiALON with that of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (Table 3), and the Optilayer software is used to fit the optical constant of SiALON under this process (Fig. 4). Nanoindenter is used to measure the hardness of the single-layer film (Table 4). SiAlON and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  under this process are used to prepare hard anti-reflection films in the visible light band, and the spectrum is measured to optimize the anti-reflection effect (Figs. 6 and 7). Finally, the Vickers hardness of the prepared film is measured (Table 6).

**Results and Discussions** After testing, the hardness of the final plated SiAlON single-layer film reaches 1500 HV, far exceeding that of the commonly used material  $\text{SiO}_2$  in the visible light band. The average hardness of the hard anti-reflection film prepared using SiAlON and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  can reach 1773.9 HV, and the average reflectivity in the visible light band is 0.513%. The film system is optimized to reduce the average reflectivity in the visible light band to 0.489%. Using the same film thickness to replace SiAlON with  $\text{SiO}_2$  and SiON as low refractive index materials, prepare thin films, and measure the hardness, the results are 1234 HV and 1583 HV, respectively. It can be seen that the use of SiAlON instead of  $\text{SiO}_2$  significantly improves the hardness of the film while maintaining the anti-reflection effect of the film. The film is subjected to environmental testing, friction, film pulling, high temperature and high humidity tests, and there are no scratches, film peeling, film cracking, etc. In order to avoid the occurrence of film cracks caused by the excessive size of the display substrate, the four corners and the center of the substrate are selected for the stress measurement. The stress distribution in the measurement results is uniform, and no film cracks occur.

**Conclusions** SiAlON is chosen to replace  $\text{SiO}_2$ , a commonly used low-refractive index material in the visible light band. Its refractive index at 550 nm is about 1.501, which is similar to that of  $\text{SiO}_2$ . But its hardness can reach 1500 HV. In contrast, the hardness of  $\text{SiO}_2$  is 800 HV. Although the refractive index is similar, the hardness of SiAlON far exceeds that of  $\text{SiO}_2$ . In the visible light waveband, the super-hard anti-reflection film made of SiAlON and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  has an average hardness of 1773.9 HV, and the average reflectivity is about 0.489% after the film system is optimized, which improves the film hardness while ensuring the anti-reflection effect. The film has passed a variety of environmental tests, which not only provides better protection for the display screens of electronic products, but also has important significance for other optical components that have higher requirements in terms of low reflection and high hardness.

**Key words** thin films; optical film; anti-reflection film; SiAlON; hardness