



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102869629 B

(45)授权公告日 2017.03.01

(21)申请号 201180021576.0

(22)申请日 2011.04.27

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 102869629 A

(43)申请公布日 2013.01.09

(30)优先权数据
61/329,936 2010.04.30 US
61/372,655 2010.08.11 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2012.10.29

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2011/034042 2011.04.27

(87)PCT国际申请的公布数据
W02011/137141 EN 2011.11.03

(73)专利权人 康宁股份有限公司
地址 美国纽约州

(72)发明人 D·K·吉尔福伊勒 J·T·科利
K·恩古耶 张鲁

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100
代理人 沙永生

(51)Int.Cl.
C03C 3/087(2006.01)
C03C 3/093(2006.01)
C03C 15/00(2006.01)
C03C 17/00(2006.01)

(56)对比文件
US 4460621 ,1984.07.17,
US 3616098 ,1971.10.26,
CN 101526685 A,2009.09.09,
US 2009/0176015 A1,2009.07.09,

审查员 张晓慧

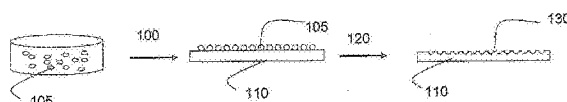
权利要求书1页 说明书21页 附图10页

(54)发明名称

防眩光表面处理方法及其制品

(57)摘要

一种玻璃制品,包括:至少一个防眩光表面,所述表面具有本文所定义的雾度、鲜映度、表面粗糙度和均匀性。一种制备玻璃制品的方法,包括例如在制品表面上沉积牺牲粒子,然后使所得的微粒化表面接触蚀刻剂。本发明还揭示了一种结合了如本文所定义的玻璃制品的显示系统。



1. 一种制备具有防眩光表面的制品的方法,所述方法包括:

在所述制品的至少一个玻璃表面上沉积玻璃粒子,使所述玻璃粒子附着在所述制品的至少一个玻璃表面上,其中在所述制品的至少一个玻璃表面上沉积玻璃粒子的步骤包括:

形成所述玻璃粒子的浓缩悬浮液;

用液体稀释剂稀释所述浓缩悬浮液,在所述稀释的悬浮液中,所述浓缩悬浮液与稀释剂的重量比小于1:1.5,所述稀释的悬浮液包含5-10重量%的所述玻璃粒子;以及

使所述至少一个表面接触所述稀释的悬浮液;以及

使具有沉积并附着的玻璃粒子的所述制品的所述至少一个玻璃表面接触蚀刻剂,形成防眩光表面;

所述蚀刻剂包含2-10重量%的氢氟酸与2-30重量%的硫酸的水性混合物,所述使得制品接触蚀刻剂的步骤通过使用所述蚀刻剂湿蚀刻10秒至10分钟来进行。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述玻璃粒子的粒度为1-30 μm 。

3. 一种通过如权利要求1所述的方法制备的玻璃制品,所述玻璃制品包含:

至少一个防眩光表面,该表面具有:

0.1-30的雾度;

25-85的鲜映度,该鲜映度在20°的入射角测得;

50-500nm的表面粗糙度Ra;以及

0.1-10 μm 的平均粗糙度峰谷差轮廓。

防眩光表面处理方法及其制品

[0001] 要求在先申请权益的声明

[0002] 本申请要求2010年4月30日提交的美国专利临时申请第61/329,936号和2010年8月11日提交的美国专利临时申请第61/372,655号的优先权。

[0003] 背景

[0004] 本发明一般涉及制备和使用防眩光表面及其制品的方法。

发明内容

[0005] 本发明提供了制备防眩光表面的方法,通过该方法制备的制品,以及结合了该具有防眩光表面的制品的显示系统。所述制备方法包括在制品的至少一个表面上沉积牺牲粒子,使该经粒子处理的表面(微粒化表面)接触蚀刻剂,形成防眩光表面。

附图说明

[0006] 在本发明的实施方式中:

[0007] 图1显示了在玻璃表面上制备防眩光层的方法的示意图。

[0008] 图2a显示了已旋涂到玻璃表面上并准备蚀刻的粒子的显微图。

[0009] 图2b显示了为得到优异的防眩光表面层而在酸溶液里蚀刻约10分钟之后的玻璃表面的显微图。

[0010] 图3显示了图2b所示蚀刻样品的三维光学表面分析测量结果。

[0011] 图4显示了雾度和DOI随蚀刻时间变化的曲线。

[0012] 图5a和5b分别显示了代表性喷涂样品在蚀刻之前的玻璃表面和蚀刻之后的翟柯(Zygo)轮廓图。

[0013] 图6显示了用较小的玻璃粒度(D_{50} 为 $0.7\mu\text{m}$)制备的表面的蚀刻时间-DOI/雾度性质的结果。

[0014] 图7显示了与得到图6的结果所用的粒子相比,用粒度较大的玻璃粒子(D_{50} 为 $3.5\mu\text{m}$)微粒化的钠钙玻璃的蚀刻时间-DOI/雾度性质的结果。

[0015] 图8显示了8平方英寸(8" x 8)玻璃片上玻璃翘曲的研究结果。

[0016] 图9是显示温度对 $12\mu\text{m}$ 粒子在蚀刻之后的雾度和DOI的影响的图示。

[0017] 定义

[0018] “防眩光”或类似术语是指光接触本发明经过处理的制品表面(如显示器表面)时变成漫反射而不是镜面反射的物理转变,或者指将制品表面反射的光变成漫反射而不是镜面反射的性质。在一些实施方式中,所述表面处理可以通过机械或化学蚀刻进行。防眩光无法减少从所述表面反射的光的量,而仅仅会改变反射光的特性。从防眩光表面反射的图像不具有清晰的边界。与防眩光表面不同,减反射表面通常是利用折射率变化以及(在一些情况下)相消干涉技术减少从表面反射的光的薄膜涂层。

[0019] “接触”或类似术语是指能导致至少一个被触碰的实体发生物理和/或化学变化的密切物理触碰。在本发明中,各种微粒沉积或接触技术,如喷涂、浸涂等技术,当如本发明所

图示和描述的那样使表面发生接触时,能提供微粒化表面。作为附加或替代方式,如本发明所图示和描述的那样,对微粒化表面的各种化学处理,如喷雾、浸渍等技术,或其组合,当使表面接触一种或多种蚀刻组合物时,能够提供蚀刻的表面。

[0020] “反射图像清晰度(distinctness-of-reflected image)”、“鲜映度(distinctness-of-image)”、“DOI”或类似术语由名为“涂层表面鲜映性光泽度仪器测量标准试验方法”(Standard Test Methods for Instrumental Measurements of Distinctness-of-Image Gloss of Coating Surfaces)的ASTM规程D5767 (ASTM 5767)中的方法A定义。根据ASTM 5767的方法A,在玻璃制品的至少一个糙化表面上,在镜面观察角和略微偏离镜面观察角的角度进行玻璃反射因子的测量。将这些测量得到的数值合并,以提供DOI值。具体地,DOI按照方程式(1)计算:

$$[0021] \quad DOI = \left[1 - \frac{R_{os}}{R_s} \right] \times 100 \quad (1)$$

[0022] 在此式中, R_s 是镜面方向上的反射率的相对大小, R_{os} 是偏离镜面方向上的反射率的相对大小。在本文中,除非另外说明,通过对在偏离镜面方向 0.2° 至 0.4° 的角度范围内获得的反射率进行取平均值来计算 R_{os} 。 R_s 可通过对以镜面方向为中心,在 $\pm 0.05^\circ$ 的角度范围内得到的反射率取平均值而计算得到。 R_s 和 R_{os} 用测角光度计 [Novo-Gloss IQ, 罗点仪器公司 (Rhopoint Instruments)] 按照ASTM规程D523和D5767的规定测量,该测角光度计用标准的黑玻璃标样进行校准。所述Novo-Gloss仪器使用检测器阵列,在此阵列中,在检测器阵列的最大值的附近设定镜面角中心。还使用单侧法(玻璃背面连有黑色吸收体)和双侧法(可以从玻璃的两个表面发生反射,没有任何东西与玻璃相连)测量DOI。所述单侧测量可以测定玻璃制品单个表面(例如单个糙化表面)的光泽度、反射率和DOI,而双侧测量可以将玻璃制品作为整体测定光泽度、反射率和DOI。由上文所述的 R_s 和 R_{os} 得到的平均值计算 R_{os}/R_s 之比。“ 20° DOI”或“DOI 20° ”是指光从偏离玻璃法线 20° 的角度入射到样品上的DOI测量值,如ASTM D5767所述。两侧法对DOI或普通光泽度进行测量的操作最好在暗室或封闭罩子内进行,使得在没有样品的情况下,测得的这些性质的数值为零。

[0023] 对于防眩光表面,通常希望DOI较低而且反射率之比 R_{os}/R_s (公式(1))较高。这会导致观察到模糊的或者不清楚的反射图像。在一些实施方式中,当使用单侧测量法,从偏离镜面方向 20° 的角度测量时,所述玻璃制品的至少一个糙化表面的 R_{os}/R_s 约大于0.1,约大于0.4,约大于0.8。使用两侧法,玻璃制品在偏离镜面方向 20° 的角度上的 R_{os}/R_s 约大于0.05。在一些实施方式中,通过两侧法测得的玻璃制品的 R_{os}/R_s 约大于0.2,约大于0.4。通过ASTM D523测得的普通光泽度不足以将具有强镜面反射分量的表面(清晰的反射图像)与具有弱镜面反射分量(模糊的反射图像)的表面区别开来。这是因为无法使用根据ASTM D523设计的普通光泽计测量上述小角散射效应。

[0024] “透射雾度”、“雾度”或类似术语是指与表面粗糙度有关的特定表面光散射特性。雾度测量将在下文更详细地说明。

[0025] 在微米水平或更低的水平上,“粗糙度”、“表面粗糙度(Ra)”或类似术语是指不平或不规则的表面条件,如平均均方根(RMS)粗糙度或者下文所述的RMS粗糙度。

[0026] “光泽度”、“光泽度水平”或类似术语是指例如表面亮泽度、亮度或光亮度,更具体地指根据ASTM规程D523用标样校准(例如标准的黑玻璃标样)的镜面反射测量值,该规程的

内容通过参考完整地结合于此。普通光泽度测量通常在 20° 、 60° 和 85° 的入射光角度进行，最常用的光泽度测量角度为 60° 。但是，由于该测量有很宽的接受角，因此具有高的反射图像清晰度(DOI)值和低的反射图像清晰度值的表面的普通光泽度之间通常不会有区别。根据ASTM规程D523测得，所述玻璃制品的防眩光表面的光泽度(即在特定角度，相对于标样，从样品镜面反射的光的量)最高达90SGU(标准光泽度单位)，在一个实施方式中，光泽度约为60SGU至最高达80SGU。也可参见上面的DOI定义。

[0027] “ALF”或“平均特性最大特征结构尺寸”或类似术语是指表面特征结构在x方向和y方向(即基片平面内)的变化的测量值，这将在下文进一步讨论。

[0028] “闪光”、“显示器闪光”或类似术语是指至少一个糙化玻璃表面上的特征结构的尺寸与所关注的像素间距，特别是最小像素间距之间的关系。显示器的“闪光”通常是将某种材料放置在与像素化的显示器相邻的位置，并对该材料进行目视观察来进行评价的。发现ALF及其与显示器“闪光”的关系是具有不同表面形貌的不同材料的有效度量，所述不同材料包括具有各种组成的玻璃以及涂敷粒子的聚合物材料。在很多种不同的样品材料和表面形貌中，在平均最大特性特征结构结构尺寸(ALF)和显示器闪光严重程度的目视等级之间有很密切的联系。在一些实施方式中，所述玻璃制品可以是形成显示器系统的一部分的玻璃面板。所述显示器系统可包括设置在与所述玻璃面板相邻位置的像素化的图像显示器面板。所述显示器面板的最小像素间距可大于ALF。

[0029] “均匀性”、“均匀的”或类似术语是指蚀刻样品的表面质量。表面均匀性通常通过人在各个角度上进行的视觉检查来评价。例如，将玻璃制品样品大致保持在人眼的高度，然后在标准的白色荧光条件下缓慢地从 0° 转到 90° 。当观察者没有检查出针眼、裂纹、波纹、粗糙度或其他类似瑕疵时，表面质量被认定为“均匀”；否则，该样品被认定为不均匀。“良好”或“好”的等级是指均匀性可接受或令人满意，前者在主观上优于后者。

[0030] “包括”、“包含”或类似术语意为包括但不限于，即内含而非排它。

[0031] 在描述本发明实施方式时用来修饰例如组合物中成分的量、浓度、体积、处理温度、处理时间、产率、流速、压力等数值及它们的范围的“约”是指数量的变化，可例如通过以下方式产生：在制备化合物、组合物、复合物、浓缩物或应用制剂的典型测定和处理步骤中产生；这些步骤中的无意误差；来源于制造、来源或用来实施所述方法的原料或成分的纯度方面的差异中；以及类似考虑因素。“约”字还包括由于组合物或制剂的陈化而与特定的初始浓度或混合物不同的量，以及由于混合或加工组合物或制剂而与特定的初始浓度或混合物不同的量。本发明所附的权利要求书包括这些“约”等于的量值的等价形式。

[0032] 实施方式中“基本上由……组成”可以指例如：

[0033] 1. 通过在制品表面上沉积牺牲粒子，然后使微粒化表面接触蚀刻剂来制备玻璃制品的方法；

[0034] 2. 具有防眩光表面的玻璃制品，所述防眩光表面具有本文所定义的雾度、鲜映度、表面粗糙度和均匀性质；或者

[0035] 3. 如本文所定义的结合了玻璃制品的显示系统。

[0036] 4. 本发明的制备方法、制品、显示系统、组合物、制剂或任何设备可包括权利要求书中所列的组分或步骤，再加上对组合物、制品、设备或者本发明的制备和使用方法的基本性质和新颖性质没有实质影响的组分或步骤，如特定的反应物、特定的添加剂或成分、特定

的试剂、特定的表面改性剂或条件,或者类似的结构、材料,或者所选的工艺变量。可对本发明的组分或步骤的基本性质造成实质影响或者可给本发明带来不利特性的项目包括例如具有不可接受的高眩光或高光泽性质的表面,例如具有超出本文所定义和规定的数值(包括中间值和范围)的雾度、鲜映度、表面粗糙度、均匀性或其组合。-

[0037] 除非另外说明,否则,本文所用的不定冠词“一个”或“一种”及其相应的定冠词“该”表示至少一(个/种),或者一(个/种)或多(个/种)。

[0038] 可采用本领域普通技术人员熟知的缩写(例如,表示小时的“h”或“hr”,表示克的“g”或“gm”,表示毫升的“mL”,表示室温的“rt”,表示纳米的“nm”以及类似缩写)。

[0039] 组分、成分、添加剂和类似方面的公开的具体和优选数值及其范围仅用于说明,它们不排除其他定义数值或定义范围内的其他数值。本发明的组成、设备和方法可包括本文所述的任何数值或数值的任何组合、具体数值、更具体的数值和优选数值。

[0040] 化学强化玻璃在许多的手持式触敏装置中用作显示窗和盖板,在这些用途中,抗机械损伤性对于产品的外观和功能性来说是很重要的。

[0041] 往往需要减少这些显示器表面的镜面反射(眩光的重要因素),对设计室外用产品的制造商来说尤其如此,这是因为室外日光会加剧眩光。一种用来减少镜面反射强度(用光泽度定量)的方法是使得玻璃表面变粗糙或者用有纹理的膜覆盖玻璃表面。该粗糙度或纹理的尺寸应当足够大,以便对可见光进行散射,由此形成轻度模糊或消光的表面,但是又不能过大,以免显著影响玻璃的透明度。当保持玻璃基板的性质(例如抗刮擦性)不重要时,可使用有纹理或含粒子的聚合物膜。虽然这些膜可能便宜且容易应用,但它们易磨损,这会削弱装置的显示功能。使玻璃表面变粗糙的另一种方法是化学蚀刻。美国专利第4,921,626号、第6,807,824号、第5,989,450号和WOWO2002053508提到了玻璃蚀刻组合物以及用所述组合物蚀刻玻璃的方法。

[0042] 使玻璃表面变粗糙的一个结果是产生“闪光”,它看上去是粒状外观。由于大致在像素级尺寸范围出现明暗点或者彩色点,从而显现出闪光。闪光的存在会降低像素化显示器的可视性,在高环境照明条件下尤其如此。

[0043] 在一些实施方式中,本发明提供了湿蚀刻方法,用于在玻璃上产生防眩光表面,同时保持其固有的机械表面性质。在此方法中,使微粒化玻璃表面受化学试剂作用,所述化学试剂能侵蚀表面,改变表面粗糙度水平,导致可见光发生散射。当玻璃如钠钙硅酸盐玻璃中存在显著量的可移动碱金属离子时,可通过例如使玻璃表面接触酸蚀刻溶液如含氟离子的溶液来形成糙化表面。

[0044] 在一些实施方式中,本发明提供了一种制备具有防眩光表面的制品的方法,该方法包括:

[0045] 1. 在制品的至少一个表面上沉积粒子;以及

[0046] 2. 使具有沉积粒子的所述制品的所述至少一个表面接触蚀刻剂,形成防眩光表面。

[0047] 在一些实施方式中,所述制品的所述至少一个表面可以是例如玻璃、复合物、陶瓷、塑料或树脂基材料以及类似材料或其组合。在一些实施方式中,沉积粒子可以是例如玻璃、复合物、陶瓷、塑料或树脂基材料、金属、盐、黏土、聚合物、共聚物、纳米粒子、交联聚合物粒子、UV固化粒子和类似材料或其组合。在一些实施方式中,蚀刻剂可由适合蚀刻沉积粒

子下面的表面的至少一种酸组成。

[0048] 在一些实施方式中,玻璃表面和玻璃粒子可独立地选自例如至少一种铝硅酸盐、铝硼硅酸盐、钠钙玻璃、硼硅酸盐和类似的玻璃或其组合,蚀刻剂可包含选自HF、H₂SO₄或其组合的至少一种酸。

[0049] 在制品的至少一个表面上沉积粒子的步骤可包括例如:

[0050] 1.形成粒子的浓缩悬浮液;

[0051] 2.用稀释剂稀释浓缩悬浮液;以及

[0052] 3.使所述至少一个表面接触所述稀释的悬浮液。

[0053] 作为附加或替代方式,使所述至少一个表面接触粒子的步骤可使用浓粒子悬浮液或者中等浓度的粒子悬浮液完成。粒子-表面接触可利用任何合适的方法完成,例如旋涂、喷涂、辊涂、层压、刷涂、浸涂及类似的施涂方法或其组合。沉积粒子的D₅₀直径可约为0.1-10 μm,约1-10 μm,约1-5 μm,包括中间值和范围。在一些实施方式中,粒度范围可以是例如约0.1-50 μm、约1-30 μm和类似的粒子直径,包括中间值和范围。

[0054] 在一些实施方式中,使微粒化表面接触蚀刻剂的步骤可通过例如使具有沉积粒子的表面受蚀刻剂作用约1秒至约30分钟来完成,包括中间值和范围。

[0055] 在一些实施方式中,所述制备方法可任选还包括例如洗涤所得的蚀刻的防眩光表面,对防眩光表面进行化学强化,施加功能性涂层或膜(例如光敏膜或偏振膜)或者保护性表面涂层或膜以及类似的涂层和膜,或其组合。

[0056] 在一些实施方式中,当玻璃片上需要单侧酸蚀刻或类似的改性时,可对玻璃一侧加以保护,防止其接触蚀刻溶液。所述保护可这样实现,例如施涂不可溶非多孔性涂层如丙烯酸石蜡,或者具有黏合剂层的层压膜,所述黏合剂层是例如丙烯酸酯、硅树脂和类似的黏合剂材料,或其组合。涂层施涂方法可包括例如刷涂、辊涂、喷涂、层压及类似方法。经历酸蚀刻的不可溶非多孔性保护涂层在酸蚀刻过程中保持完好,并且在蚀刻之后容易除去。从制品表面除去保护膜的操作可利用任何合适的方法完成,如使保护膜接触溶解液,将膜加热至液化并排干,以及类似的方法和材料,或其组合。因此,所述制备方法可任选还包括在蚀刻之前,使制品的至少另一个表面,例如第二表面,如玻璃片的背面,接触任选可除去的抗蚀刻保护层。

[0057] 在一些实施方式中,本发明提供了通过本文所揭示的制备方法制备的制品,如通过上述粒子沉积和蚀刻方法制备的玻璃制品。

[0058] 在一些实施方式中,所述制品的所述至少一个表面可以是玻璃,沉积粒子可以是聚合物,蚀刻剂可以是至少一种酸。

[0059] 在一些实施方式中,本发明提供了一种玻璃制品,所述玻璃制品包含:

[0060] 1.至少一个防眩光表面,该表面具有:

[0061] i.例如约0.1-30,如约0.1-25、约0.1-20、约0.1-10和约1-10的雾度,例如约0.1-5和约1-5的低雾度,包括中间值和范围;

[0062] ii.例如约25-85、约40-80、约45-75和约50-70的鲜映度(DOI 20°),包括中间值和范围;

[0063] iii.例如约50-500nm和约100-300nm的表面粗糙度(Ra),包括中间值和范围;以及

[0064] iv.约0.1-10 μm的平均粗糙度峰谷轮廓,包括中间值和范围。

[0065] 在一些实施方式中,本发明的具有防眩光表面的玻璃制品可包含平均直径约为1-100 μm 、约1-50 μm 的形貌特征结构(topographic feature)分布,包括中间值和范围。

[0066] 在一些实施方式中,本发明提供了显示系统,所述显示系统包括例如:

[0067] 1.具有至少一个糙化防眩光表面的玻璃面板,所述糙化防眩光表面具有:

[0068] i.约0.1至约小于30的雾度,包括中间值和范围;

[0069] ii.约40-80的鲜映度(DOI 20°),包括中间值和范围;

[0070] iii.约100-300nm的表面粗糙度(Ra),包括中间值和范围;以及

[0071] iv.约0.1-10 μm 的平均粗糙度峰谷差轮廓,包括中间值和范围;以及

[0072] 2.邻近所述玻璃面板的像素化图像显示面板。

[0073] 在一些实施方式中,本发明提供了形成防眩光玻璃表面的方法,所述方法包括例如:

[0074] 1.使玻璃表面接触玻璃粒子悬浮液;以及

[0075] 2.使所得的微粒化玻璃表面接触蚀刻剂,形成防眩光表面。

[0076] 在一些实施方式中,本发明提供了湿蚀刻方法,用来在多数硅酸盐玻璃上形成均匀的纳米级至微米级纹理化表面,而不会对玻璃的化学强化能力造成显著影响。所述方法包括沉积或以其他方式在玻璃表面上涂覆玻璃粒子,如玻璃粒子或复合粒子,然后在例如HF或多组分酸溶液中进行酸蚀刻。在一些实施方式中,HF溶液可优先在玻璃表面上沉积的玻璃粒子周围进行蚀刻,然后从蚀刻的表面上腐蚀玻璃粒子,还可减小表面粗糙度。

[0077] 在一些实施方式中,通过例如调整下面的至少一个或多个参数,可得到所需的减小的光泽度或眩光水平:微粒悬浮液的黏度,悬浮液中的黏合剂水平,悬浮液中玻璃或类似粒子的水平或浓度,酸蚀刻剂的浓度,玻璃或类似粒子在表面上的沉积量,所用玻璃或类似粒子的粒度分布(PDS),玻璃样品的含粒子表面与酸蚀刻剂接触的作用间隔或持续时间。

[0078] 在一些实施方式中,本发明提供了一种防眩光玻璃制品。所述玻璃制品可经过离子交换,并且可具有至少一个糙化表面。在20°的入射角测得,所述糙化表面的反射图像清晰度DOI(20°的DOI)小于90。本发明还提供了包括所述防眩光玻璃制品的像素化显示系统。所述玻璃制品可以是例如平面片材或面板,它具有两个主表面,这两个主表面在周边通过至少一个边缘连接,但是所述玻璃制品也可以成形为其他的形状,例如成形为一种三维形状。至少一个表面是糙化表面,所述糙化表面包括例如拓扑特征结构(topological feature)或形态(morphological feature)特征结构,如凸起、隆起、凹陷、凹坑、闭孔或开孔结构、粒子、岛、沟、裂隙、裂缝以及类似的几何形状和特征结构,或其组合。

[0079] 在一些实施方式中,本发明提供了铝硅酸盐玻璃制品。铝硅酸盐玻璃制品可包括例如至少2mol% Al_2O_3 ,可进行离子交换,并且可具有至少一个糙化表面。铝硅酸盐玻璃制品可具有至少一个包含多个形貌特征结构(topographical feature)的糙化表面。所述多个形貌特征结构可具有约1-50 μm 的平均特性最大特征结构尺寸(ALF)。

[0080] 在一些实施方式中,本发明提供了一种显示系统。所述显示系统可包括例如至少一个玻璃面板和靠近所述玻璃面板的像素化图像显示面板。图像显示面板可具有最小本征像素距离尺寸。玻璃面板的平均特性最大特征结构尺寸(ALF)可小于显示面板的最小本征像素距离尺寸。像素化图像显示面板可以是例如LCD显示器、OLED显示器或类似显示器之一。所述显示系统还可以包括触敏元件或表面。玻璃可以是例如前述任何玻璃,如铝硅酸盐

离子交换玻璃,它具有至少一个糙化表面,所述糙化表面包含多个具有ALF的特征结构,并且图像显示面板具有最小本征像素距离。最小本征像素距离可例如大于玻璃面板的糙化表面的ALF。

[0081] ALF是在糙化玻璃表面的平面(即平行于糙化玻璃表面)中测量的,因此独立于粗糙度。ALF是在x方向和y方向上,即在糙化玻璃表面的平面中的特征结构变化的度量。选择最大的特性特征结构是与测量更具整体性的平均特征结构尺寸的其他方法的有用区别。最大特征结构是肉眼最容易看到的特征结构,因此对确定玻璃制品的视觉接受性来说是最重要的。在一些实施方式中,所述至少一个糙化表面的拓扑或形态特征结构的平均特性最大特征结构(ALF)尺寸约为1-50 μm ,约为5-40 μm ,约为10-30 μm ,约为14-28 μm ,包括中间值和范围。平均特性最大特征结构尺寸是糙化表面上是视场中20个最大重复特征结构的平均截面线性尺寸。通常用标准校准的光学显微镜来测量特征结构尺寸。视场与特征结构尺寸成正比,通常其面积约为30(ALF) $\times$ 30(ALF)。例如,如果ALF约为10 μm ,则选出20个最大特征结构的视场约为300 μm $\times$ 300 μm 。视场尺寸的少许变化不会对ALF造成显著影响。用来测定ALF的20个最大特征结构的标准偏差通常应小于平均值的40%(即应当忽略掉较大的离群值,不应将其看作“特性”特征结构)。

[0082] 所述防眩光表面的形貌可以包括但不限于以下的特征结构,例如凸起或隆起、凹陷等特征结构,最大尺寸约小于400纳米。在一些实施方式中,这些形貌特征结构相互分隔或间隔的平均距离约为10nm至最大200nm。所得防眩光表面可具有通过峰谷差(PV)测量法在表面上测得的平均粗糙度。在一些实施方式中,防眩光表面的RMS粗糙度约为800nm,约为500nm,以及约为100nm。

[0083] 用来计算ALF的特征结构是“特性的”,也就是说,至少有20个类似的特征结构能位于所述成比例的视场之内。可以用ALF对不同的形貌或者表面结构进行表征。例如,一种表面结构看上去可能是闭孔重复结构,另一种表面结构看上去可能是被大的平坦区域分隔的小凹坑,第三种表面结构看上去可能是被间断的大平滑区域隔断的小粒子场。在每种情况下,通过对最大的20个基本光学平滑的重复表面区域进行测量来测定ALF。对于重复的闭孔表面结构,要测量的特征结构是闭孔矩阵中最大的孔。对于包含被大平坦区域分隔的小凹坑的表面结构,要对凹坑之间的大平坦区域进行测量。对于包括被间断的大平滑区域隔断的小粒子场的表面,要对所述间断的大平滑区域进行测量。因此,所有的具有显著变化形貌的表面都可以用ALF进行表征。

[0084] 在一些实施方式中,所述玻璃制品的至少一个糙化表面的平均RMS粗糙度可约为10-800nm,约为40-500nm,以及约为40-300nm。在一些实施方式中,平均RMS粗糙度可约大于10nm而约小于ALF的10%,约大于10nm而约小于ALF的5%,约大于10nm而约小于ALF的3%。

[0085] 所述低DOI和高Ros/Rs的要求对特性特征结构尺寸和ALF提供了限制。对于给定的粗糙度水平,发现较大的特征结构尺寸会导致较低的DOI和较高的Ros/Rs。因此,为了平衡显示器闪光和DOI目标,在一些实施方式中,可能需要形成具有既不太小也不太大的中等特性特征结构尺寸的防眩光表面。当透射雾度被散射到非常高的角度,在环境照明条件下可能使糙化制品出现乳白色的外观时,还希望使反射雾度或透射雾度最小。

[0086] 根据ASTM D1003,“透射雾度”、“雾度”或类似术语是指被散射到 $\pm 4.0^\circ$ 角锥外面的透射光的百分数。对于光学平滑表面,透射雾度通常接近于零。在两侧变粗糙的玻璃片的

透射雾度(雾度_{两侧})可以根据以下近似式(2)与具有仅在一侧变粗糙的相同表面的玻璃片的透射雾度(雾度_{单侧})相关:

[0087] 雾度_{两侧} $\approx [(1 - \text{雾度}_{\text{单侧}}) \cdot \text{雾度}_{\text{单侧}}] + \text{雾度}_{\text{单侧}}$ (2)。

[0088] 雾度值通常用雾度百分数表示。由方程式(2)得到的雾度_{两侧}的数值必须乘以100。在一些实施方式中,所揭示的玻璃制品的透射雾度约小于50%,甚至约小于30%。

[0089] 已经利用多步表面处理法形成了糙化玻璃表面。Carlson等在2009年3月31日提交的题为“具有防眩光表面的玻璃及其制备方法”(Glass Having Anti-Glare Surface and Method of Making)的共同拥有、同时待审美国临时专利申请第61/165,154号揭示了多步蚀刻法的一个例子,其中玻璃表面用第一蚀刻剂处理,在表面上形成晶体,然后在靠近每粒晶体的表面区域进行蚀刻,得到所需的粗糙度,接着从玻璃表面除去晶体,减小玻璃制品表面的粗糙度,得到具有所需雾度和光泽度的表面。

[0090] 在一些实施方式中,可在粒子悬浮液和/或蚀刻溶液中加入各种性能促进剂,包括例如表面活性剂、助溶剂、稀释剂、润滑剂、胶凝剂和类似的添加剂,或其组合。

[0091] 接触蚀刻剂的步骤可包括例如用酸性蚀刻溶液进行选择性的部分或完全浸蘸、喷雾、浸渍和类似处理或者多种处理的组合,所述酸性蚀刻溶液包括例如2-10重量%的氢氟酸和2-30重量%的无机酸如盐酸、硫酸、硝酸、磷酸和类似的酸,或其组合。玻璃表面可以在溶液中蚀刻约1-10分钟的时间,较长的时间通常会导致表面粗糙度减小较多。所揭示的浓度和蚀刻时间是代表性的合适例子。超出所揭示的范围的浓度和蚀刻时间虽然可能效果没有那么好,但也可用来获得玻璃制品的糙化表面。

[0092] 在化学强化过程中,较大的碱金属离子交换玻璃表面附近较小的可移动碱金属离子。此离子交换过程将玻璃表面置于压缩状态,使其更能抵抗任何机械损伤。在一些实施方式中,玻璃制品外表面可任选进行离子交换,其中较小的金属离子被价态与较小的离子相同的较大金属离子置换或交换。例如,可以通过将玻璃浸没在包含钾离子的熔盐浴中,用较大的钾离子置换玻璃中的钠离子。通过用较大的离子置换较小的离子,在层内产生压缩应力。在一些实施方式中,玻璃外表面附近较大的离子可被较小的离子置换,例如通过将玻璃加热到高于玻璃应变点的温度。通过将温度冷却到应变点以下,在玻璃外层产生压缩应力。玻璃的化学强化可任选在表面糙化处理之后进行,对玻璃制品的离子交换性质或强度很少有负面影响。

[0093] 在一些实施方式中,本发明提供了制备防眩光表面的方法,所述方法包括例如用粒子对表面进行“微粒化”(即移植),如使用悬浮液或烟炱枪;用合适的蚀刻剂蚀刻微粒化的表面;对蚀刻的表面进行离子交换;以及任选进行进一步处理,以减少不可接受的表面瑕疵(即减少瑕疵)。作为替代形式或附加形式,可对表面进行离子交换,用粒子进行微粒化,用蚀刻剂蚀刻,任选进行减少瑕疵的处理。

[0094] 参考附图,图1示意性地显示了在GORILLA[®]玻璃表面上形成防眩光层的过程步骤。将平均粒度约小于10 μm 的玻璃粒子悬浮在合适的液体中,所得悬浮液可沉积(100)(例如喷涂)到玻璃基片上,除去溶剂,留下玻璃粒子残余层(105)较弱地附着在玻璃基片(110)上。然后将样品浸入或者浸没在酸蚀刻(120)浴中。 $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 蚀刻剂侵蚀玻璃粒子周围的区域,最终掏蚀被各粒子覆盖的区域。在蚀刻(120)过程中,玻璃粒子自基片表面释放,从而在玻璃基片上形成具有防眩光性质的纹理化表面(130)。

[0095] 图2a显示了已旋涂在化学强化玻璃表面[购自康宁有限公司(Corning, Inc.)的GORILLA®玻璃]上预备蚀刻的玻璃粒子的显微图像。将 D_{50} 为 $3.5\mu\text{m}$ 的玻璃粒子混入悬浮液,然后旋涂在玻璃表面上。

[0096] 图2b显示了玻璃表面在 $3\text{M HF}/3.6\text{M H}_2\text{SO}_4$ 浴中进行约10分钟的酸溶液蚀刻之后的100倍放大显微图像。结果得到优异的防眩光表面层。这些样品具有3%的雾度(目标:约小于10%);鲜映度(DOI)测量值为59(目标:50-75)。

[0097] 图3显示了蚀刻的样品的三维光学表面分析测量结果和图像(翟柯; www.zygo.com)。峰谷均值是 $1.4\mu\text{m}$ 。约122nm的表面粗糙度(R_a)也在约100-300nm的目标范围内。

[0098] 图4显示了雾度和DOI随蚀刻时间变化的曲线。雾度(方形数据点)和DOI(菱形数据点)随时间的变化表现出强相关性:[雾度拟合线(400): $y=0.5916x+0.0431$, $R^2=0.9067$; DOI拟合线(410): $y=-4.5689x+115.12$, $R^2=0.9133$]。通过控制蚀刻时间,可实现所需的DOI和/或雾度。

[0099] 图5a和5b分别显示了代表性喷涂样品在蚀刻之前的玻璃表面和蚀刻之后的翟柯轮廓图。在图5a中,黑色区域对应于重度或密集微粒化区域,灰色区域对应于较轻度或密集度较低的微粒化区域,白色区域对应于空白区域,即没有沉积微粒材料的区域。

[0100] 在一些实施方式中,所揭示的方法和制品可提供下面的至少一个或多个优点。所揭示的蚀刻方法可在例如约1-10分钟、约1-5分钟,如约2-4分钟内快速完成,在玻璃表面上形成防眩光层。常规多浴法可能要花大约60分钟或更长的时间。所揭示的蚀刻方法采用单一化学蚀刻浴(例如 $\text{HF}+\text{H}_2\text{SO}_4$)代替常规方法中使用的三种或更多种蚀刻浴。

[0101] 在一些实施方式中,所揭示的方法可蚀刻掉例如约1- $50\mu\text{m}$ 的在蚀基片(即蚀刻进入基片的平面或者z方向),约1- $30\mu\text{m}$ 的基片,约1- $20\mu\text{m}$ 的基片,约1- $10\mu\text{m}$ 的基片,包括中间值和范围,形成所需的防眩光层。相比之下,常规蚀刻方法通常能除去约100- $200\mu\text{m}$ 的玻璃表面。由于采用所揭示的方法时,玻璃基片失去的玻璃较少,所以玻璃的最大翘曲值约小于 $250\mu\text{m}$ (还可参见图8及相关描述)。常规玻璃蚀刻方法可产生翘曲值例如约为 $300\mu\text{m}$ 或更大的玻璃表面。

[0102] 与用常规方法蚀刻的样品相比,用所揭示的方法制备的样品显示了类似的光学性质[例如雾度、光泽度和鲜映度(DOI)],但本发明的方法和样品的优点是工艺时间缩短和成本显著减少。所揭示的工艺容易放大用于大部件,如等于或大于一平方米的玻璃片,而常规浸蘸法不易放大用于较大的单元。

[0103] 通过选择合适的设计,所揭示的方法不需要通过保护背面来制备单侧样品。单侧样品可利用例如单侧浸涂、喷涂或旋涂的方法制备。常规多浴法需要背面保护膜,这进一步增加了制造成本。

[0104] 在一些实施方式中,所述玻璃制品包含以下玻璃,主要由以下玻璃组成,或者由以下玻璃组成:钠钙硅酸盐玻璃、碱土金属铝硅酸盐玻璃、碱金属铝硅酸盐玻璃、碱金属硼硅酸盐玻璃中的一种,以及它们的组合。在一些实施方式中,玻璃制品可以是例如具有以下组成的碱金属铝硅酸盐玻璃: $60-72\text{mol}\% \text{SiO}_2$; $9-16\text{mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$; $5-12\text{mol}\% \text{B}_2\text{O}_3$; $8-16\text{mol}\% \text{Na}_2\text{O}$; and $0-4\text{mol}\% \text{K}_2\text{O}$, 其中比例

$$[0105] \quad \frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol}\%) + \text{B}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)}{\sum \text{碱金属改性剂}(\text{mol}\%)} > 1,$$

[0106] 其中碱金属改性剂是碱金属氧化物。在一些实施方式中,所述碱金属铝硅酸盐玻璃基片可以是例如:61-75mol%SiO₂;7-15mol%Al₂O₃;0-12mol%B₂O₃;9-21mol%Na₂O;0-4mol%K₂O;0-7mol%MgO;以及0-3mol%CaO。在一些实施方式中,所述碱金属铝硅酸盐玻璃基片可以是例如:60-70mol%SiO₂;6-14mol%Al₂O₃;0-15mol%B₂O₃;0-15mol%Li₂O;0-20mol%Na₂O;0-10mol%K₂O;0-8mol%MgO;0-10mol%CaO;0-5mol%ZrO₂;0-1mol%SnO₂;0-1mol%CeO₂;小于50ppm的As₂O₃;以及小于50ppm的Sb₂O₃;其中12mol%≤Li₂O+Na₂O+K₂O≤20mol%,0mol%≤MgO+CaO≤10mol%。在一些实施方式中,所述碱金属铝硅酸盐玻璃基片可以是例如:64-68mol%SiO₂;12-16mol%Na₂O;8-12mol%Al₂O₃;0-3mol%B₂O₃;2-5mol%K₂O;4-6mol%MgO;以及0-5mol%CaO,其中66mol%≤SiO₂+B₂O₃+CaO≤69mol%;Na₂O+K₂O+B₂O₃+MgO+CaO+SrO>10mol%;5mol%≤MgO+CaO+SrO≤8mol%;(Na₂O+B₂O₃)-Al₂O₃≤2mol%;2mol%≤Na₂O-Al₂O₃≤6mol%;以及4mol%≤(Na₂O+K₂O)-Al₂O₃≤10mol%。在一些实施方式中,所述碱金属铝硅酸盐玻璃可以是例如:50-80重量%SiO₂;2-20重量%Al₂O₃;0-15重量%B₂O₃;1-20重量%Na₂O;0-10重量%Li₂O;0-10重量%K₂O;以及0-5重量%(MgO+CaO+SrO+BaO);0-3重量%(SrO+BaO);0-5重量%(ZrO₂+TiO₂),其中0≤(Li₂O+K₂O)/Na₂O≤0.5。在一些实施方式中,碱金属铝硅酸盐玻璃可以例如基本上不含锂。在一些实施方式中,碱金属铝硅酸盐玻璃可以例如基本上不含砷、锑、钡或其组合中的至少一种。在一些实施方式中,玻璃可任选用0-2mol%的至少一种澄清剂配料,所述澄清剂是例如Na₂SO₄、NaCl、NaF、NaBr、K₂SO₄、KCl、KF、KBr、SnO₂等物质或其组合。

[0107] 在一些实施方式中,所选玻璃可以例如进行下拉,即可通过本领域已知的如狭缝拉制法或熔合拉制法成形。在这些情况下,所述玻璃的液相线黏度至少为130千泊。碱金属铝硅酸盐玻璃的例子在以下专利申请中有描述:Ellison等在2007年7月31日提交的题为“用于盖板的可下拉化学强化玻璃”(Down-Drawable, Chemically Strengthened Glass for Cover Plate)的共同拥有和转让的美国专利申请第11/888,213号,它要求2007年5月22日提交的美国临时申请第60/930,808号的优先权;Dejneka等在2008年11月25日提交的题为“具有改进的韧性和抗刮擦性的玻璃”(Glasses Having Improved Toughness and Scratch Resistance)的美国专利申请第12/277,573号,它要求2007年11月29日提交的美国临时申请第61/004,677号的优先权;Dejneka等在2009年2月25日提交的题为“用于硅酸盐玻璃的澄清剂”(Fining Agents for Silicate Glasses)美国专利申请第12/392,577号,它要求2008年2月26日提交的美国临时申请第61/067,130号的优先权;Dejneka等在2009年2月26日提交的题为“经过离子交换的快速冷却玻璃”(Ion-Exchanged, Fast Cooled Glasses)美国专利申请第12/393,241号,它要求2008年2月29日提交的美国临时申请第61/067,732号的优先权;Barefoot等在2009年8月7日提交的题为“强化玻璃制品及其制备方法”(Strengthened Glass Articles and Methods of Making)的美国专利申请第12/537,393号,它要求2008年8月8日提交的题为“化学钢化防护玻璃”(Chemically Tempered Cover Glass)的美国临时申请第61/087,324号的优先权;Barefoot等在2009年8月21日提交的题为“抗裂和抗刮擦玻璃及由其制备的罩壳”(Crack and Scratch Resistant Glass and Enclosures Made Therefrom)的美国临时专利申请第61/235,767号;以及Dejneka等

在2009年8月21日提交的题为“用于下拉法的锆石相容性玻璃”(Zircon Compatible Glasses for Down Draw)的美国临时专利申请第61/235,762号。

[0108] 以下实施例中描述的玻璃表面和玻璃片可使用任何合适的可涂覆粒子和可蚀刻的玻璃基片或类似基片,可包括例如表5所列的玻璃组合物1-11或其组合。

实施例

[0109] 以下实施例用于更完整地描述上述本发明内容的应用方式,并列出现为实现本发明的各方面而构思的最佳实施方式。应当理解,这些实施例不对本发明的范围构成限制,而仅仅是出于举例说明的目的。工作实施例进一步描述了如何制备本发明的制品。

[0110] 微粒化表面的制备

[0111] 实施例1

[0112] 粒子悬浮液的制备。粒子悬浮液掩蔽剂可通过在含任选添加剂的挥发性液体或溶剂粘结剂中分散约少于10重量%的玻璃粉末来制备。实施例用玻璃粉末微粒来说明。可选择其他替代性或者补充性微粒如无机微粒等实现类似的所需效果。对于微粒二氧化硅材料的其他定义、描述和方法,包括微粒尺寸-溶解性关系,以及相关的金属氧化物材料,可参见例如R.K.Iler, *The Chemistry of Silica* (二氧化硅化学), Wiley-Interscience, 1979。

[0113] 挥发性液体或溶剂在空气中蒸发,或者在加速干燥方法如真空、温和加热或其组合的帮助下蒸发。玻璃微粒的残余表面层部分保护玻璃基片表面的下面部分或支撑部分,使得在酸蚀刻期间,基片不会全被蚀刻掉。微粒悬浮液的制备可包括例如两步过程,包括例如制备浓储备悬浮液,然后在施涂到表面之前,通过添加挥发性液体减小浓缩物的浓度或将其冲淡(稀释),所述挥发性液体在施涂之后容易蒸发。在一些实施方式中,稀悬的浮液可稳定存在一段时间,例如数日至数周,可通过滚动或摇晃重新悬浮。

[0114] 可制备浓玻璃悬浮液,通过滚动最大程度减少粒子沉降。在施涂之前,可按浓缩物与挥发性液体稀释剂(如水或有机溶剂)不同比例稀释浓缩物,提供粒子在悬浮液中的不同浓度。不同浓度的粒子悬浮液可为在基片上形成不同的粒子覆盖水平提供直截了当的方法。浓缩物与挥发性液体之比越高,表面施涂例如旋涂之后存在于基片表面上的粒子将越多。然而,通过例如喷涂,或者采用其他方法,包括例如狭缝涂覆、浸涂、沉积玻璃烟炱、喷射熔融玻璃粒子等方法,可进一步改善粒子的沉积或粒子的施涂。

[0115] 玻璃悬浮液或浆液浓缩物的制备可通过例如以下步骤完成:称取组分,手摇混合,然后使悬浮液通过珠/球磨机(对于100cm³的制剂,在例如2400rpm的速度下,研磨时间为30分钟,添加75%的用氧化钼稳定的1mm氧化锆粒子),以消除粒子的聚集。可加入流变改性剂,保持粒子悬浮在浆液中。利用Byk 420形成可逆三维网络,可在例如混合操作的最后15分钟将其加入,以提高浆液的黏度和减少粒子的沉降。将浓缩浆液置于滚筒上,以保持粒子悬浮。在施涂到基片之前,可能需要将悬浮液减淡或稀释到较低的粒子浓度。研究发现,对于某些旋涂应用,玻璃粒子含量约为5-10重量%的浆液得到可接受的雾度、粗糙度和DOI性质。对于这些实验,浓缩物的稀释用异丙醇完成,并另外添加流变改性剂。可使用其他的挥发性溶剂,如乙醇和类似的液体,或其组合。悬浮液可按不同比例混合。研究发现,6重量份浓缩物和24重量份异丙醇(IPA) (1:4的比例)得到可接受的结果。其他可接受的混合比是6比18 (1:3的比例)和6比12 (1:2的比例)。将浓缩物与溶剂的比例减小到低于这些水平时,如

比例小于约1:1.5至约1:1,表面粗糙度发生显著改变,雾度水平超出可接受的范围。

[0116] 所用的玻璃粒子的密度约为 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 。减淡的悬浮液介质的密度约为 $0.98\text{g}/\text{cm}^3$ 。玻璃粒子可能倾向于快速沉降。因此,添加流变改性剂(Byk 420,一种N-甲基吡咯烷酮中的改性脲),将悬浮液放在油漆振摇器上10分钟,使其分散,使玻璃粒子在表面施涂过程中保持良好的悬浮状态。表1汇总了所开发的若干示例性制剂。

[0117] 表1.代表性玻璃粒子悬浮液制剂。

烧结粉末 悬浮液		1:4 稀释 液, 使用 IPA 稀释 剂	1:3 稀释 液, 使用 IPA 稀释 剂	1:2 稀释 液, 使用 IPA 稀释剂	1:4 稀释液, 使用 IPA 稀 释剂和 420 ⁴ 改性剂
成分	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
乙醇	12.10	9.75	12.10	15.96	9.5
玻璃粒子 ¹	43.06	9.54	11.84	15.62	9.32
介质 80 863 (粘结剂) ²	9.13	2.02	2.51	3.32	1.98
Disperbyk ³	1.72	0.38	0.47	0.62	0.37
BYK 420 ⁴	2.08	0.46	0.57	.75	2.76
异丙醇 (IPA)	-	77.9	72.50	63.8	76.05
总计	100	100	100.0	100.0	100.0

[0119] 1. D_{50} 为 $3.5\mu\text{m}$ 的铝硼硅酸盐粒子。

[0120] 2. 介质80683[一种购自福祿公司(Ferro)的粘结剂;混合溶剂中的8%纤维素衍生物;约40重量%的变性乙醇,约60重量%的二乙二醇单甲基醚]。

[0121] 3. 购自毕克化学公司(Byk Chemie)的Disperbyk是羧酸共聚物湿润和分散添加剂。Disperbyk本身用于这些制剂。

[0122] 4. 购自毕克化学公司Byk 420是触变性流变改性剂,由N-甲基吡咯烷酮中的改性脲组成。

[0123] 用于粒子悬浮和沉积的示例性玻璃组合物是例如 D_{50} 为 $3.5\mu\text{m}$ 的铝硼硅酸盐。其他玻璃粒度、玻璃粒子组成或玻璃基片可能涉及附加的或进一步的配制操作,以便在最终制品中得到具有所需粗糙度、雾度水平和DOI性质的最终基片。

[0124] 可以采用并经过检验的其他玻璃粒子包括例如 D_{50} 为 $0.7\mu\text{m}$ 和 $14\mu\text{m}$ 的铝硼硅酸盐, D_{50} 为 $3.5\mu\text{m}$ 的钠钙玻璃,参见图6和7中的数据。在一些实施方式中,玻璃粒子可以任意合适的悬浮液浓度使用,例如约1-15体积%,约2-10体积%,约3-10体积%,包括中间值和范围。

[0125] 实施例2

[0126] 粒子悬浮液的制备——一步制备。重复实施例1,不同之处是粒子悬浮液浓度更大,所选的粉碎设备更强劲。所制备和使用的粒子悬浮液是浓缩物,即悬浮液没有在第一稀释步骤中稀释(冲淡)。当选择例如约10-25重量%的粒子悬浮液浓度(即大于实施例1中的浓度)和/或平均尺寸更小的粒子时,可利用珠磨机更有效地制备悬浮液,所得悬浮液具有更高的稳定性。表2汇总了所制备的玻璃粒子悬浮液制剂,结果发现它们具有优良的稳定性或表面微粒化性质。表3汇总了所制备的其他代表性玻璃粒子悬浮液制剂,表2中的优良制剂来自它们。

[0127] 表2. 优良粒子悬浮液制剂。

组分, 以重量%计	A	B	C	D	E
Aquazol 200	-	-	1	-	-
介质 806 83	1.5	12.2		13.7	12.3
乙醇	10.6	60.3		66.3	60.25
异丙醇	78.0	-	-	-	-
水	-	-	65.0	-	-
丙二醇	-	-	11.7	-	-
Disperbyk	0.3	0.5		0.5	0.5
[0128] Alcosperse 149[用于水性体系的丙烯酸酯分散剂;阿克苏-诺贝尔公司(Akzo-Nobel)]			0.5		
Byk 420(非极性流变改性剂)	1.1	2.0	0.3	1.0	2.0
铝硼硅酸盐(D ₅₀ 3.5μm)	8.2	25.0	-	-	-
钠钙玻璃(D ₅₀ 3.5μm)	-	-	21.6	18.4	-
Potters EM-10 玻璃珠	-	-	-	-	25
总计	100	100	100	100	100

[0129] 表3. 粒子悬浮液制剂。

[0130]

组分, 重量%	F	G	H	I	J
纤维素衍生物粘结剂 ¹ (福禄公司)	1.1	-	-	1.0	-
Butvar 98 [聚乙烯醇缩丁醛树脂; 首 诺公司 (Solutia)]	-	1.0	0.5	-	-
Aquazol 200[水基粘结剂 聚(2-乙基-2-噁唑啉); 购自 聚合物化学创新公司 (Polychemistry Innovations)]	-	-	-	-	1
介质 806 83 溶剂混合物 ¹	11.5	-	-	11.5	-
乙醇	61.2	8.8	7.3	7.5	-
异丙醇	-	-	-	54.0	-
水	-	-	-	-	64.8
二甲苯	-	40.2	32.7	-	-
丁醇	-	20.2	16.4	-	-
丁基溶纤剂	-	19.0	16.4	-	-
丙二醇	-	-	-	-	11.7
Disperbyk	0.6	0.3	0.5	0.6	0.5
Alcosperse 149	0.6	-	-	-	-
Byk-420	-	1.4	2.7	-	0.53
Cabosil TS 720	-	-	-	1.1	-
723 dm (D ₅₀ 3.5μm)	-	9.3	-	-	-
钠钙玻璃 (D ₅₀ 3.5μm)	-	-	23.6	24.8	21.36
钠钙玻璃 (D ₅₀ 0.9μm)	25	-	-	-	-
总计	100	100	100	100	100

[0131] 1. 介质80683(一种购自福禄公司的粘结剂; 混合溶剂中的8%纤维素衍生物; 约40重量%的变性乙醇, 约60重量%的二乙二醇单甲基醚)。

[0132] 实施例3

[0133] 粒子悬浮液在表面上的喷涂沉积。按照附表列出的条件和设置喷涂玻璃片的一侧或两侧, 将实施例1和2中的粒子悬浮液沉积在选定的玻璃表面上。

[0134]

喷涂条件	设置
喷嘴开口直径(mm)	0.76
沟槽(度)	10

[0135]

空气辅助(psi)	85
流体压力(psi)	15
分配高度(英寸)	3

速度(英寸/秒)	27
冲程(密耳)	3.8
一遍宽度(英寸)	0.10
遍数	1

[0136] 实施例4

[0137] 粒子悬浮液在表面上的浸涂沉积。按照附表列出的条件和设置浸涂玻璃片的一侧或两侧,将实施例1和2中的粒子悬浮液沉积在选定的玻璃表面上。

[0138]

浸涂条件	设置
向下速度(mm/s)	20
向上速度(mm/s)	10
停留时间(s)	7

[0139] 蚀刻微粒化的表面

[0140] 实施例5

[0141] 微粒化表面的浸渍蚀刻。根据实施例1,利用各种酸制剂,以受控变化的蚀刻时间和温度,对实施例3或4制备的具有微粒化玻璃表面的玻璃片进行蚀刻,例如蚀刻时间为5分钟,酸浓度为3M HF和3.6M H₂SO₄,温度为室温(25℃),以及其他条件。

[0142] 表4给出了六个旋涂样品的防眩光光学性质,这些样品通过在3M HF和3.6M H₂SO₄的混合物中浸渍给定的蚀刻时间(分钟)进行蚀刻。所述样品的雾度和DOI均在目标范围内。所述样品看上去也具有本文所定义的均匀性。

[0143] 表4. 旋涂和浸渍蚀刻样品的眩光性质

[0144]	蚀刻时间 (分钟)	雾度	鲜映度 (DOI)	均匀性评级 ¹
	6	1.25	63.6	好
[0145]	3	3.6	54.6	良好
	6	1.4	55.9	良好
	9	8.2	44.3	良好
	4	1.3	65.5	良好
	5	3.6	57	良好

[0146] 1. “良好”:观察者无法检查出缺陷;

[0147] i. “好”:训练有素的观察者能看到几个细小或微小的斑点。

[0148] 即使样品仅在HF/H₂SO₄溶液中蚀刻3分钟,也能达到符合目标的光学性质。这表明玻璃粒子可用作临时的局部微米级或亚微米级掩蔽层,用来形成防眩光表面。与常规三浴蚀刻法相比,上述方法更快、更廉价,同时仍能保持所需的全部光学性质。

[0149] 表5呈示了另一组样品的防眩光光学性质,这些样品通过在玻璃基片一侧喷涂玻璃粒子悬浮液来进行微粒涂覆,然后在3M HF和3.6M H₂SO₄中进行指定时间的酸蚀刻浸渍。

[0150] 表5. 单侧微粒处理的防眩光光学性质。

[0151]

样品	蚀刻时间 (分钟)	DOI	雾度
1	3	94	1.5
2	5	91	2.8
3	8	84	5
4	8	78	5
5	8	82	4
6	9	87	4
7	10	65	6.9
8	11	70	7
9	11	68	7
10	12	48	8
11	15	43	9
12	18	27	12
13	20	29	10

[0152] 表6提供了涂覆条件、蚀刻条件,以及将玻璃粒子悬浮液喷涂到两块独立的10”x14”玻璃片上得到的结果,用以说明工艺的可放大性和均匀性。每块玻璃片具有不同的涂覆条件,但每块玻璃片均显示良好的防眩光结果。对于涂覆条件1,采用例如市售的Asymtek喷涂系统(Asymteck.com),冲程设置为3,以15英寸/秒的速率喷涂样品悬浮液。对于涂覆条件2,冲程为4,以15英寸/秒的速率喷涂样品悬浮液。

[0153] 表6.用于更大的玻璃片的工艺条件和防眩光结果。

[0154]

涂覆条件	玻璃尺寸	蚀刻时间(分钟)	雾度	DOI	均匀性
1	10”x14”	10	6	70	良好
2	10”x14”	10	8	40	良好

[0155] 上述实施例中描述的玻璃表面和玻璃片可采用任何合适的可涂覆和可蚀刻玻璃基片或类似基片,包括例如表7所列的玻璃组合物1-11。

[0156] 表7.代表性玻璃基片组合物。

[0157]

玻璃 氧化物 (mol%)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	66.16	69.49	63.06	64.89	63.28	67.64	66.58	64.49	66.53	67.19	70.62
Al ₂ O ₃	10.29	8.45	8.45	5.79	7.93	10.63	11.03	8.72	8.68	3.29	0.86
TiO ₂	0			-	-	0.64	0.66	0.056	0.004	-	0.089
Na ₂ O	14	14.01	15.39	11.48	15.51	12.29	13.28	15.63	10.76	13.84	13.22
K ₂ O	2.45	1.16	3.44	4.09	3.46	2.66	2.5	3.32	0.007	1.21	0.013
B ₂ O ₃	0.6		1.93	-	1.9	-	-	0.82	-	2.57	-
SnO ₂	0.21	0.185	-	-	0.127	-	-	0.028	-	-	-
BaO	0	-	-	-	-	-	-	0.021	0.01	0.009	-
As ₂ O ₃	0	-	-	-	-	0.24	0.27		-	0.02	-
Sb ₂ O ₃	-	-	0.07	-	0.015	-	0.038	0.127	0.08	0.04	0.013
CaO	0.58	0.507	2.41	0.29	2.48	0.094	0.07	2.31	0.05	7.05	7.74
MgO	5.7	6.2	3.2	11.01	3.2	5.8	5.56	2.63	0.014	4.73	7.43
ZrO ₂	0.0105	0.01	2.05	2.4	2.09	-	-	1.82	2.54	0.03	0.014
Li ₂ O	0	-	-	-	-	-	-	-	11.32	-	-
Fe ₂ O ₃	0.0081	0.008	0.0083	0.008	0.0083	0.0099	0.0082	0.0062	0.0035	0.0042	0.0048
SrO	-	-	-	0.029	-	-	-	-	-	-	-

[0158] 图6显示了用更小的玻璃粒度 (D_{50} 为 $0.7\mu\text{m}$) 制备的表面的蚀刻时间-DOI和雾度性质的研究结果。雾度 (610, 方形数据点) 和DOI (600, 菱形数据点) 与蚀刻时间的曲线显示, 随着蚀刻时间增加, DOI减小而雾度增加。这类似于图4中所观察到的 D_{50} 为 $3.5\mu\text{m}$ 的粒子的趋势。通过控制蚀刻时间, 可实现所需的DOI和/或雾度。

[0159] 图7显示了与得到图6的结果所用的粒子相比, 用粒度较大的玻璃粒子 (D_{50} 为 $3.5\mu\text{m}$) 微粒化的钠钙玻璃的蚀刻时间-DOI/雾度性质的研究结果。

[0160] 曲线显示, 对于雾度 (菱形数据点) 和DOI (方形数据点), 蚀刻时间仍然都是显著的控制参数。随着蚀刻时间增加, DOI减小而雾度增加。

[0161] 后蚀刻处理

[0162] 实施例5

[0163] 任选的离子交换。蚀刻样品和对照样品均进行玻璃强化离子交换 (IOX) 步骤 (参见上文提及的离子交换文件)。图8显示了8英寸正方形 (8" x 8") 玻璃片上的翘曲研究结果。在蚀刻步骤之前和之后, 在Flat Master系统上对2-10号玻璃片进行测量 (大的方形数据点表示蚀刻之前的数据; 小的方形数据点表示蚀刻之后8分钟的数据; "+" 符号数据点表示离子交换之后的数据)。11-16号玻璃片是对照样 (未蚀刻) (圆点和 "*" 数据点分别表示记作FM#1和#2的Flat Master样品的数据)。曲线表明蚀刻步骤之后没有大的翘曲变化。一般在离子交换步骤之后, 翘曲水平稍有增加。但是, 蚀刻样品和参照样品均显示出相同的、仍然低于 $300\mu\text{m}$ 的翘曲水平。这说明所揭示的方法产生较小的玻璃片翘曲。

[0164] 实施例6

[0165] 任选减少瑕疵。若需要, 任选进一步处理蚀刻的表面, 从表面上除去表面瑕疵或缺陷, 并进一步提高表面的强度、韧性或抗刮擦性以及外观性质 [参见例如2010年1月7日提交的题为“抗冲击损伤玻璃片” (Impact-Damage-Resistant Glass Sheet) 的共同拥有和转让的美国临时专利申请第61/293032号 (SP10-003P)]。因此, 对单独拥有本文所述的至少一个酸蚀刻表面或者同时拥有所述至少一个酸蚀刻表面和钢化表面压缩层的玻璃片进行以下组合处理: 先进行表面钢化处理, 然后进行附加酸性蚀刻处理。所得玻璃片显示出高强度 (落球实验), 是抗损伤消费显示器中的有用组件。

[0166] 实施例7

[0167] 方法变化形式1。根据以下程序制备防眩光表面。通过用含玻璃粒子的悬浮液喷涂表面来对玻璃表面进行微粒化。或者, 通过用例如烟炱枪对表面喷涂玻璃粒子来对玻璃表面进行微粒化。用合适的蚀刻剂, 如含氟离子的蚀刻剂蚀刻微粒化表面。蚀刻表面在液体浴中进行离子交换。任选对离子交换表面进行进一步处理, 如化学或机械接触, 以减少瑕疵。

[0168] 实施例8

[0169] 方法变化形式2。另一种制备防眩光表面的方法可按照如下方式完成。可先对玻璃表面进行离子交换, 然后按照上面提及的或参考的技术用粒子进行微粒化。用合适的蚀刻剂蚀刻微粒化表面, 然后任选进一步处理所得蚀刻的表面, 以减少表面瑕疵。

[0170] 方法变化形式3。根据以下程序制备防眩光表面。通过用含聚合物粒子的悬浮液喷涂表面来对玻璃表面进行微粒化。或者, 通过用聚合物粒子悬浮液或类似的粒子制剂对表面进行狭缝涂覆来对玻璃表面进行微粒化。用合适的蚀刻剂, 如含氟离子的蚀刻剂喷涂微粒化表面, 以蚀刻表面。蚀刻表面在液体浴中进行离子交换。任选对离子交换表面进行进一

步处理,如化学或机械接触,以减少瑕疵。

[0171] 方法变化形式4.根据以下程序制备防眩光表面。通过用含聚合物粒子的悬浮液喷涂表面来对玻璃表面进行微粒化。用合适的蚀刻剂,如含氟离子的蚀刻剂对微粒化表面进行液泛处理,以蚀刻玻璃表面。任选对蚀刻的表面进行进一步处理,如化学或机械接触,以减少瑕疵。

[0172] 实施例9

[0173] 聚合物粒子制剂。表8汇总了几种示例性聚合物粒子制剂。

[0174] 表8.代表性聚合物粒子悬浮液制剂。

[0175]	制剂 组分 (重量%)	1	2	3
	介质 80 863 溶剂掺混物 ¹	11.48	11.48	11.48
	乙醇	70.86	70.86	70.86
	Disperbyk ²	0.31	0.31	0.31
	BYK 420 ³	2.04	2.04	2.04
	8 μ m 的聚合物粒子	15.28		
	12 μ m 的聚合物粒子		15.28	
	20 μ m 的聚合物粒子			15.28
	总计	100	100	100

[0176] 1. 介质80 683 (一种购自福禄公司的粘结剂;混合溶剂中的8%纤维素衍生物;约40重量%的变性乙醇,约60重量%的二乙二醇单甲基醚)。

[0177] 2. 购自毕克化学公司的Disperbyk是羧酸共聚物湿润和分散添加剂。Disperbyk本身用于这些制剂。

[0178] 3. 购自毕克化学公司的Byk 420是触变性流变改性剂,由N-甲基吡咯烷酮中的改性脲组成。

[0179] 4. 聚合物粒子是购自积水产品有限公司 (Sekisui Products LLC.) 的甲基丙烯酸甲酯和二甲基丙烯酸乙二醇酯的共聚物。

[0180] 5. 用于粒子悬浮液和沉积的示例性粒子组合物是例如甲基丙烯酸甲酯和二甲基丙烯酸乙二醇酯的共聚物。其他聚合物粒度,粒子组合物,将两种或更多种粒度的相同或不同组合物混合在一起,或者玻璃基片,可能涉及附加的或进一步的配制操作,以便在最终制品中得到具有所需粗糙度、雾度水平和DOI性质的最终基片。

[0181] 实施例10

[0182] 粒子悬浮液在表面上的喷涂沉积。按照表9列出的条件和设置喷涂玻璃片的一侧或两侧,将表8中的粒子悬浮液沉积在选定的玻璃表面上。

[0183] 表9. 悬浮喷涂条件和设置。

[0184]

条件	设置
喷嘴开口直径 (mm)	0.76
沟槽 (度)	10

空气辅助 (psi)	80
流体压力 (psi)	10
分配高度 (英寸)	3
速度 (英寸/秒)	20
冲程 (密耳)	7
一遍宽度 (英寸)	0.25
遍数	1

[0185] 蚀刻微粒化表面

[0186] 实施例11

[0187] 微粒化表面的浸渍蚀刻。利用各种酸制剂,以受控变化的蚀刻时间和温度蚀刻实施例9或10制备的具有微粒化表面的玻璃片。下表显示了蚀刻条件和光学性质。

[0188] 表10.喷涂并浸渍蚀刻的样品的防眩光性质。

	粒度 (μm)	蚀刻时间 (s)	酸浓度 (M HF/ M H ₂ SO ₄)	雾度	鲜映度 (DOI)	均匀性评级 ¹
[0189]	12	25	5/6	5.1	32	良好
	12	20	5/6	4.5	37	良好
	12	15	5/6	4.5	32	良好
	12	10	5/6	3.2	46	良好

[0190] 1. “良好”:观察者无法检查出缺陷;

[0191] i. “好”:训练有素的观察者能看到几个细小或微小的斑点。

[0192] 即使样品仅在HF/H₂SO₄溶液中蚀刻10秒钟,也能达到符合目标的光学性质。这表明聚合物粒子可用作临时的局部微米级或亚微米级掩蔽层,用来形成防眩光表面。与常规三浴蚀刻法相比,上述方法更快、更廉价,同时仍能保持所需的全部光学性质。

[0193] 表11显示了更多的防眩光光学性质,这些性质是通过在玻璃基片一侧喷涂20 μm 聚合物粒子悬浮液,以形成微粒涂层,然后进行所示的酸蚀刻浸渍得到的。

[0194] 表11.

	粒度 (μm)	蚀刻时间 (s)	酸浓度 (M HF/ M H ₂ SO ₄)	雾度	鲜映度 (DOI)	均匀性评级 ¹
[0195]	20	30	5/6	7.9	29	良好
	20	30	5/5.8	10.1	29	良好
	20	30	5/5.6	3.5	31	良好
	20	30	5/5.5	0.5	56	良好

[0196] 表12显示了更多的防眩光光学性质,这些性质是通过在玻璃基片一侧喷涂8 μm 聚合物粒子悬浮液,以形成微粒涂层,然后进行所示的酸蚀刻浸渍得到的。

[0197] 表12.

[0198]

粒度 (μm)	蚀刻时间 (s)	酸浓度 (M HF/ M H_2SO_4)	雾度	鲜映度 (DOI)	均匀性评级 ¹
8	30	5/6	6	27	良好
8	30	5/5.8	3.5	28	良好
8	30	5.6	2.3	34	良好
8	30	5/5	0.37	66	良好

[0199] 表13显示了更多的防眩光光学性质,这些性质是通过在玻璃基片一侧喷涂12 μm 聚合物粒子悬浮液,以形成微粒涂层,然后进行所示的酸蚀刻浸渍得到的。

[0200] 表13.

[0201]

粒度 (μm)	蚀刻时间 (s)	酸浓度 (M HF/ M H_2SO_4)	雾度	鲜映度 (DOI)	均匀性评级 ¹
12	30	6/7	12	26	良好
12	30	6/7	12	26	良好
12	30	6/7	13	26	良好
12	30	6/7	11.4	27	良好
12	30	6/7	11	26	良好

[0202] 1.表14a显示了在更大的玻璃片(10" x14")上制备的防眩光样品。

[0203] 表14b列出了用于蚀刻表14a中的样品的喷涂条件。

[0204] 表14a.

[0205]

粒度 (μm)	蚀刻时间 (s)	酸浓度 (M HF/ M H_2SO_4)	雾度	鲜映度 (DOI)	均匀性评级 ¹
20	30	5.5/6.1	1.8	37	良好
20	30	5.5/6.1	1.8	43	良好

[0206] 表14b.

[0207]

喷涂条件	设置
喷嘴(mm)(开口直径)	0.76
沟槽(度)	10
空气辅助(psi)	80
流体压力(psi)	8
分配高度(英寸)	3
速度(英寸/秒)	10
冲程(密耳)	5.5
一遍宽度(英寸)	0.35
遍数	1

[0208] 图9显示了12 μm 粒子的蚀刻温度效应以及蚀刻之后所得的雾度(方形)和DOI(菱形)的图线。可看到雾度与温度之间具有良好的相关性(最佳拟合曲线: $y=0.5605x+3.1818$; $R^2=0.9145$)。DOI未受到显著影响。所用酸混合物是5.5M HF/6.5M H_2SO_4 。

[0209] 表15显示了使用下拉涂覆法得到的蚀刻结果。

[0210] 表15.

[0211]	粒度 (μm)	间隙 (英寸)	蚀刻时间 (s)	酸浓度 (M HF/ M H_2SO_4)	雾度	鲜映度 (DOI)	均匀性 评级 ¹
	8	0.002	30	6/7	1.3	65	好
	8	0.0015	30	6/7	1.3	73	好
	8	0.001	30	6/7	1.3	74	好
	8	0.0005	30	6/7	3	43	好
	8	0.003	30	6/7	2.2	41	好

[0212] 已结合各种具体实施方式和技术对本发明进行了描述。但是,应当理解,可以在本发明的范围内做出多种变化和改进。

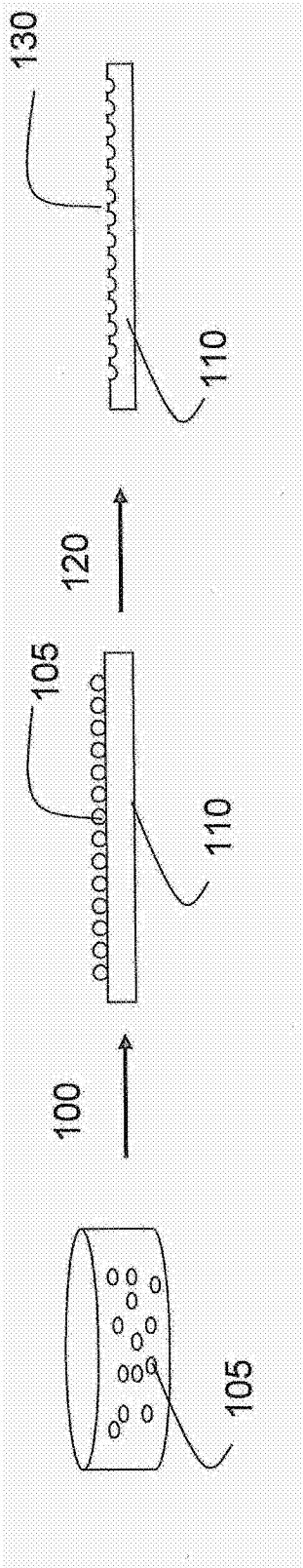


图1

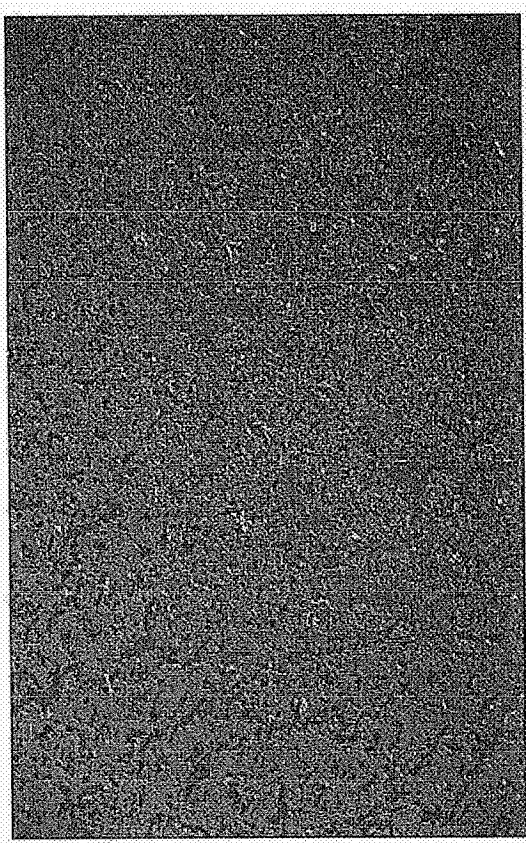


图2a



图 2b

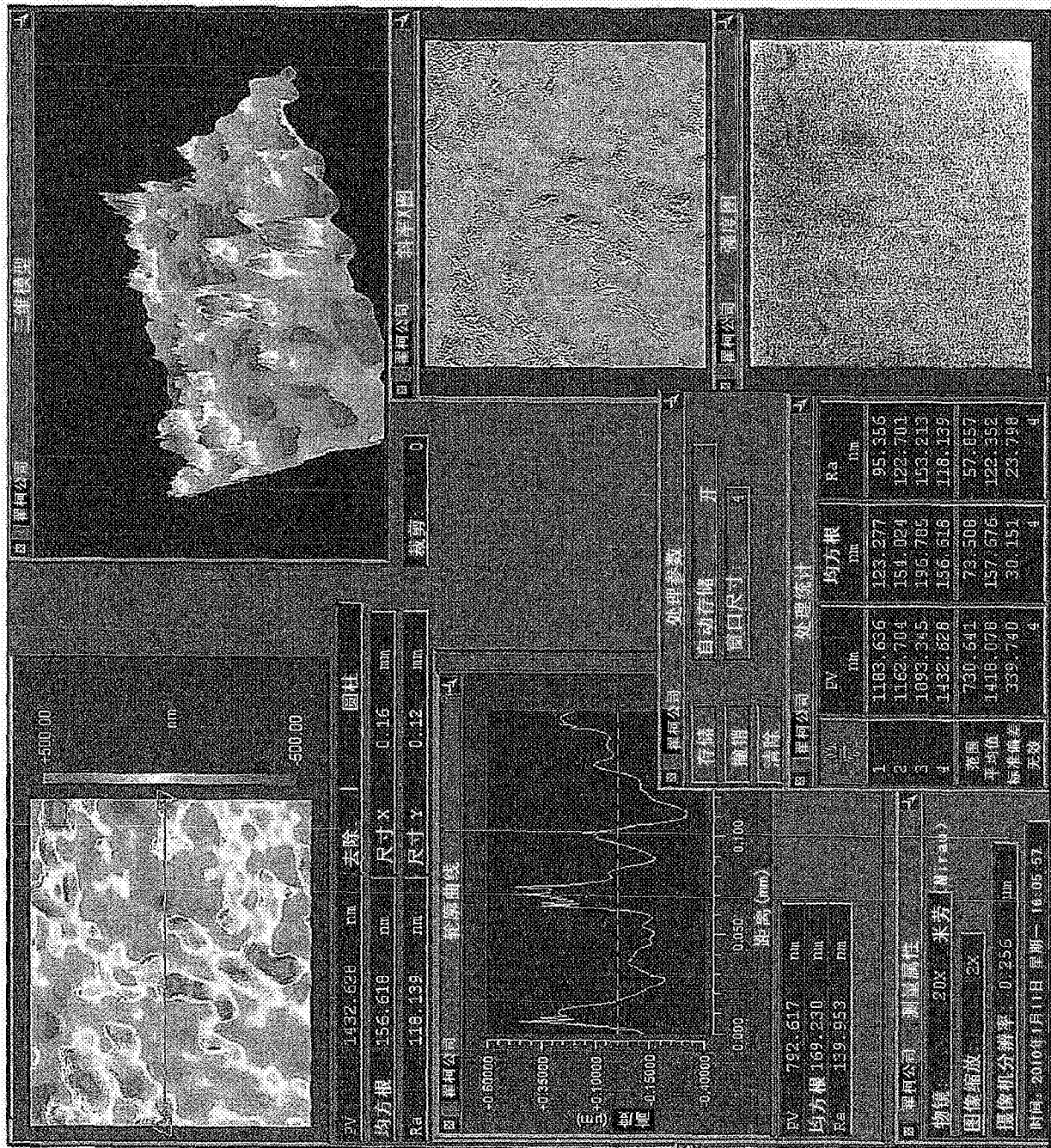


图3

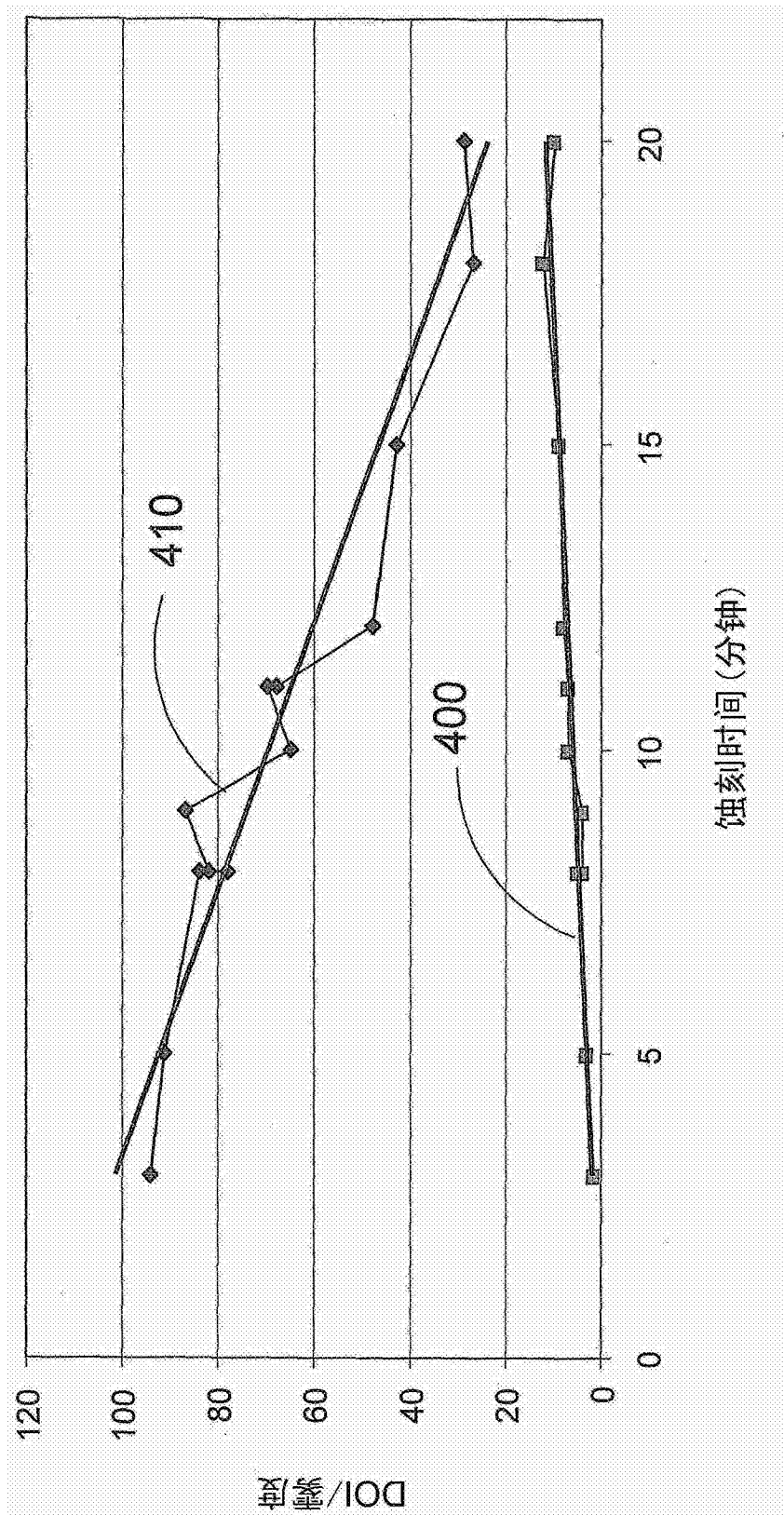


图4

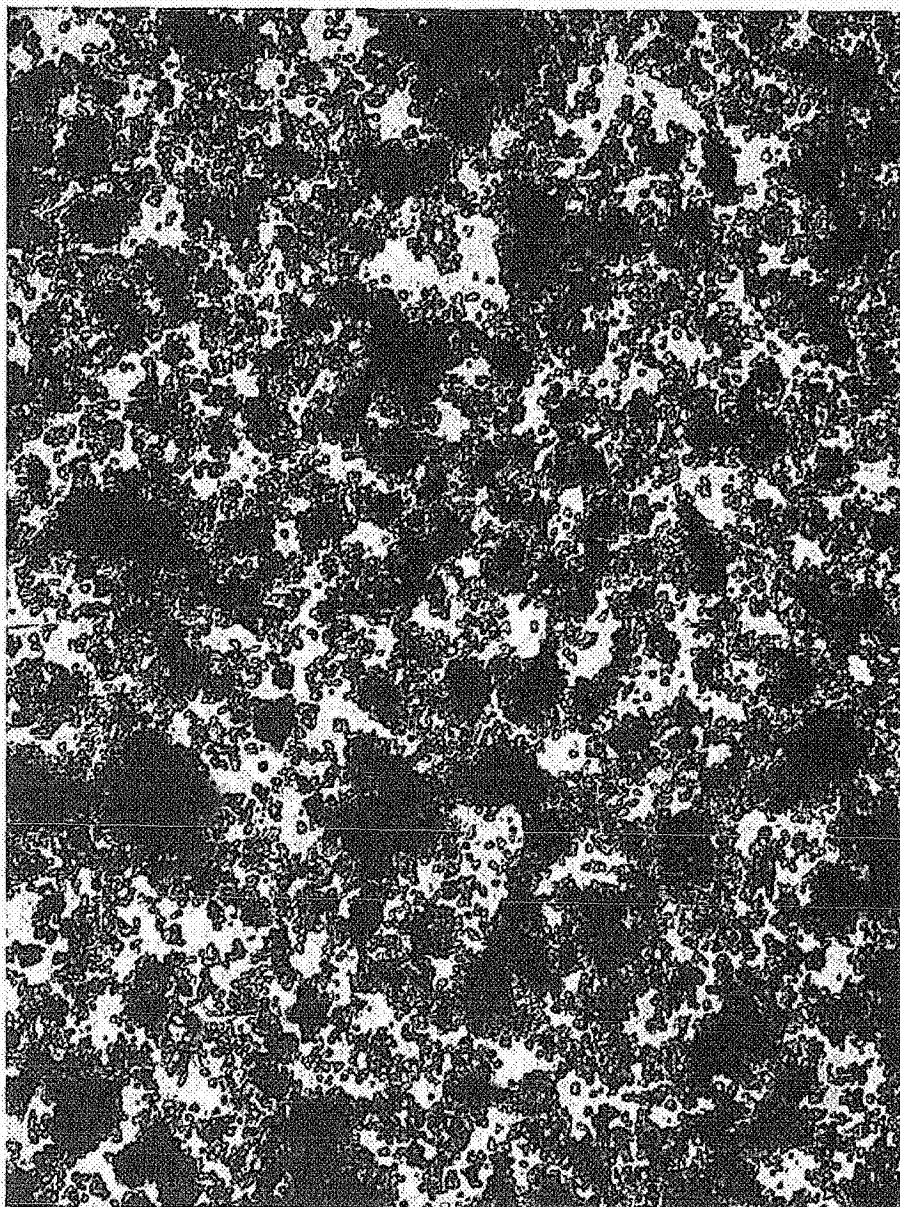


图5a

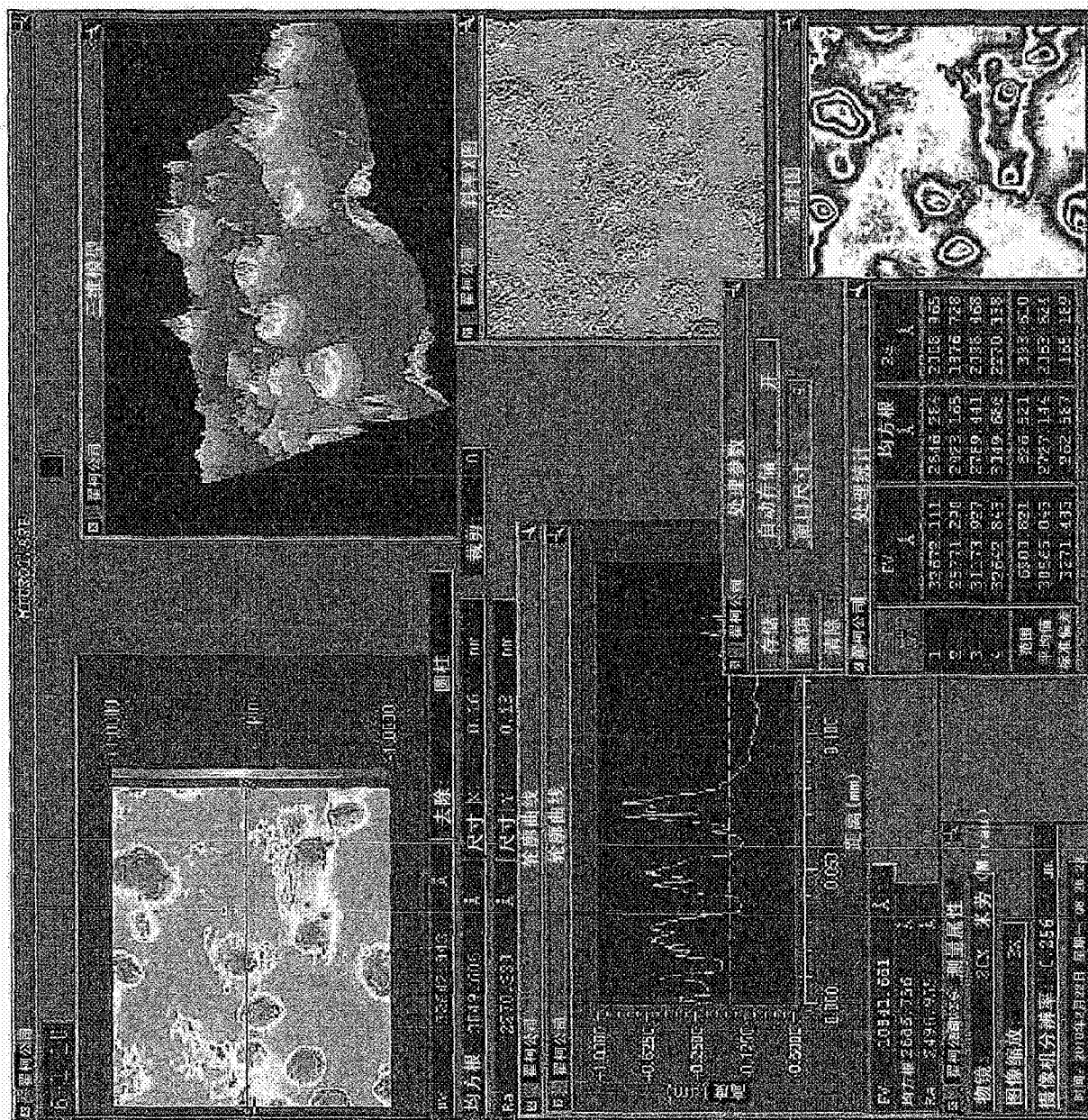


图5b

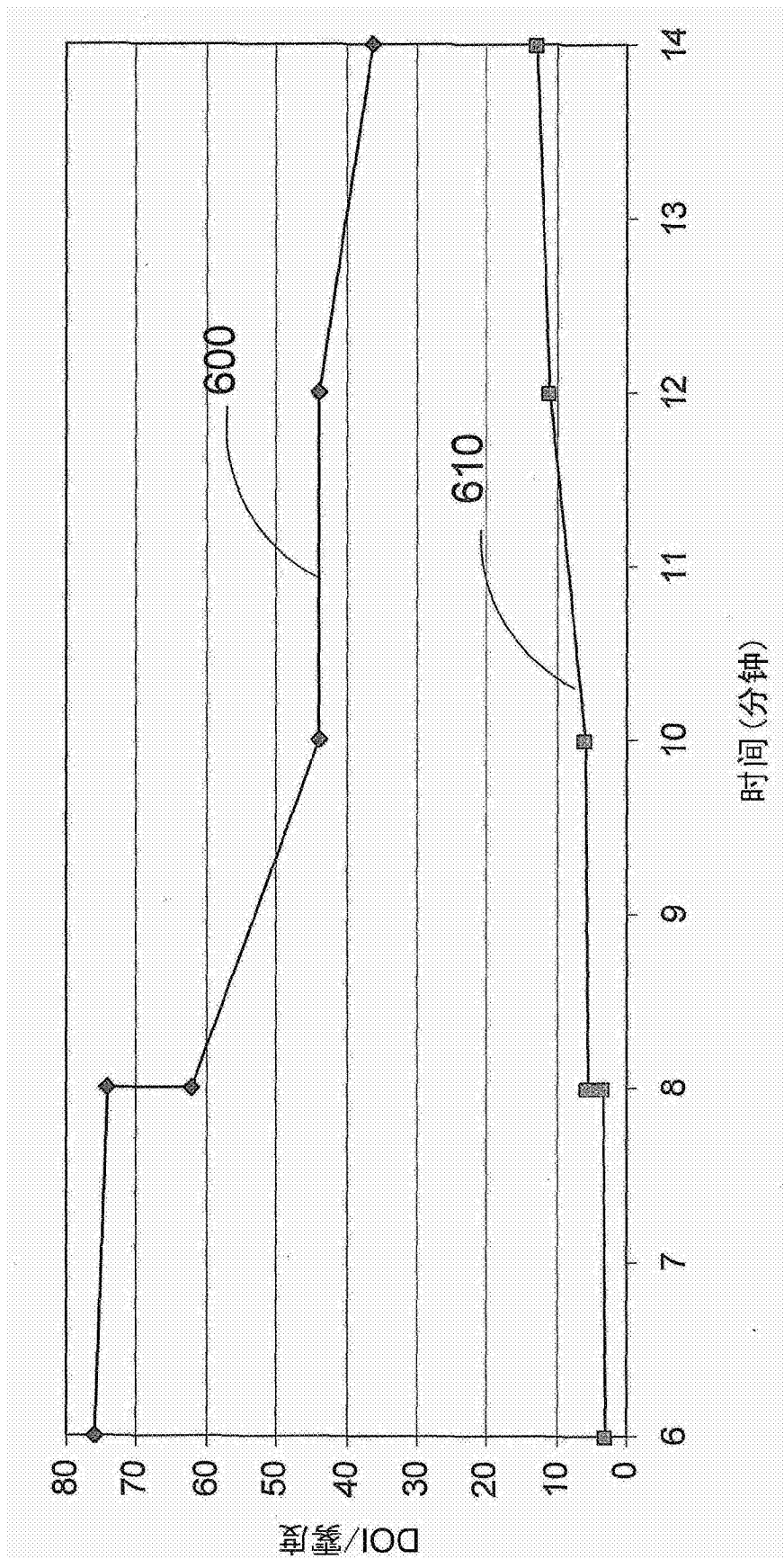


图6

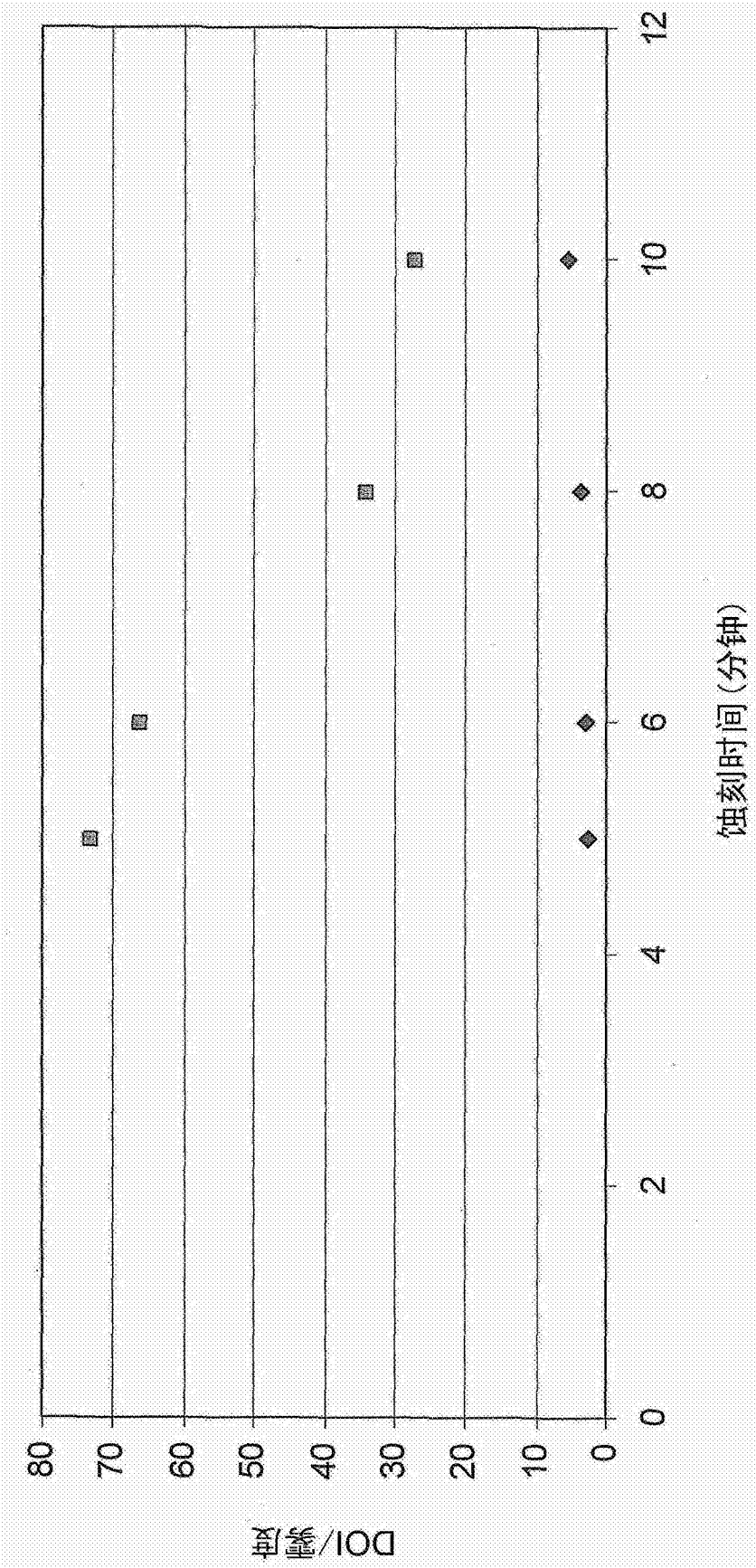


图7

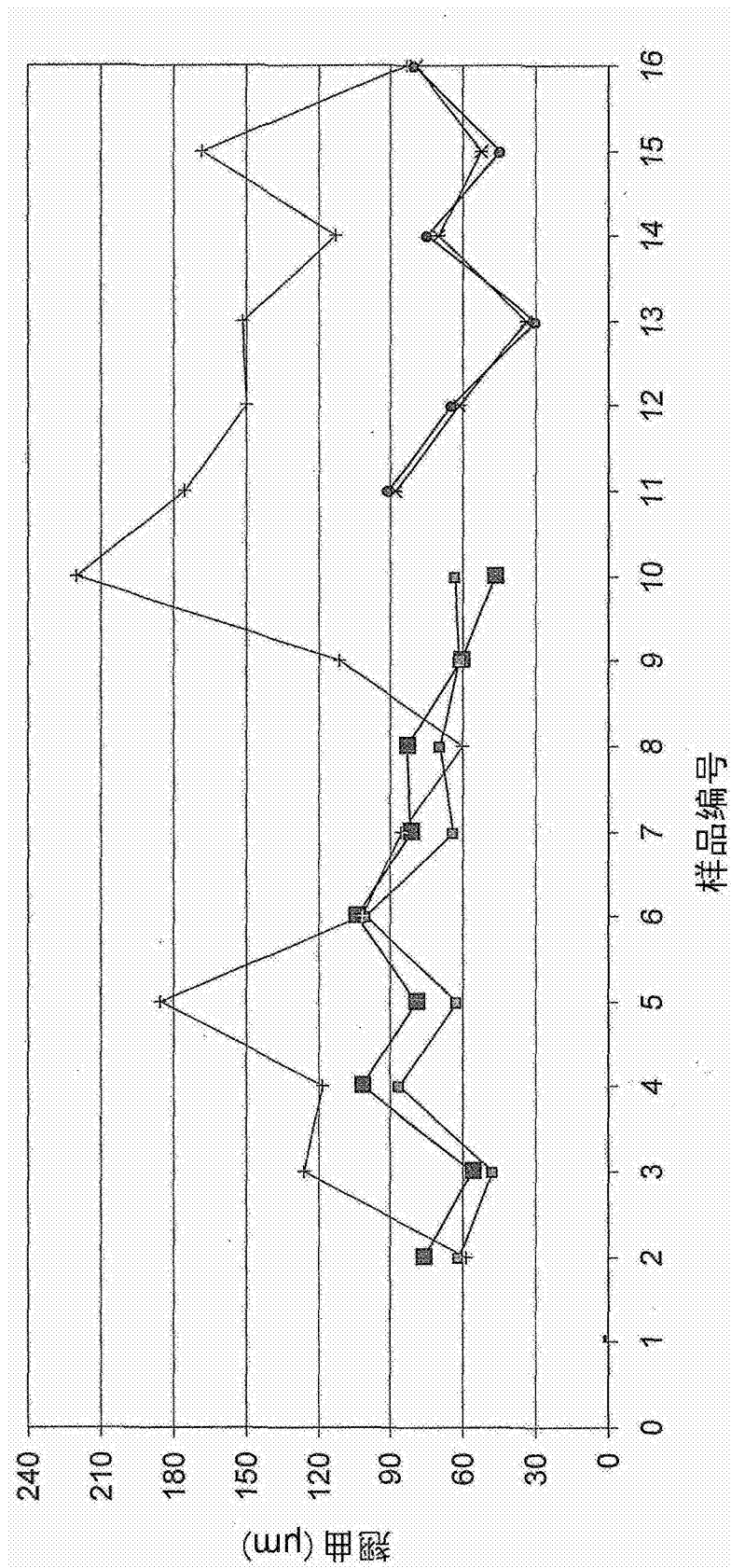


图8

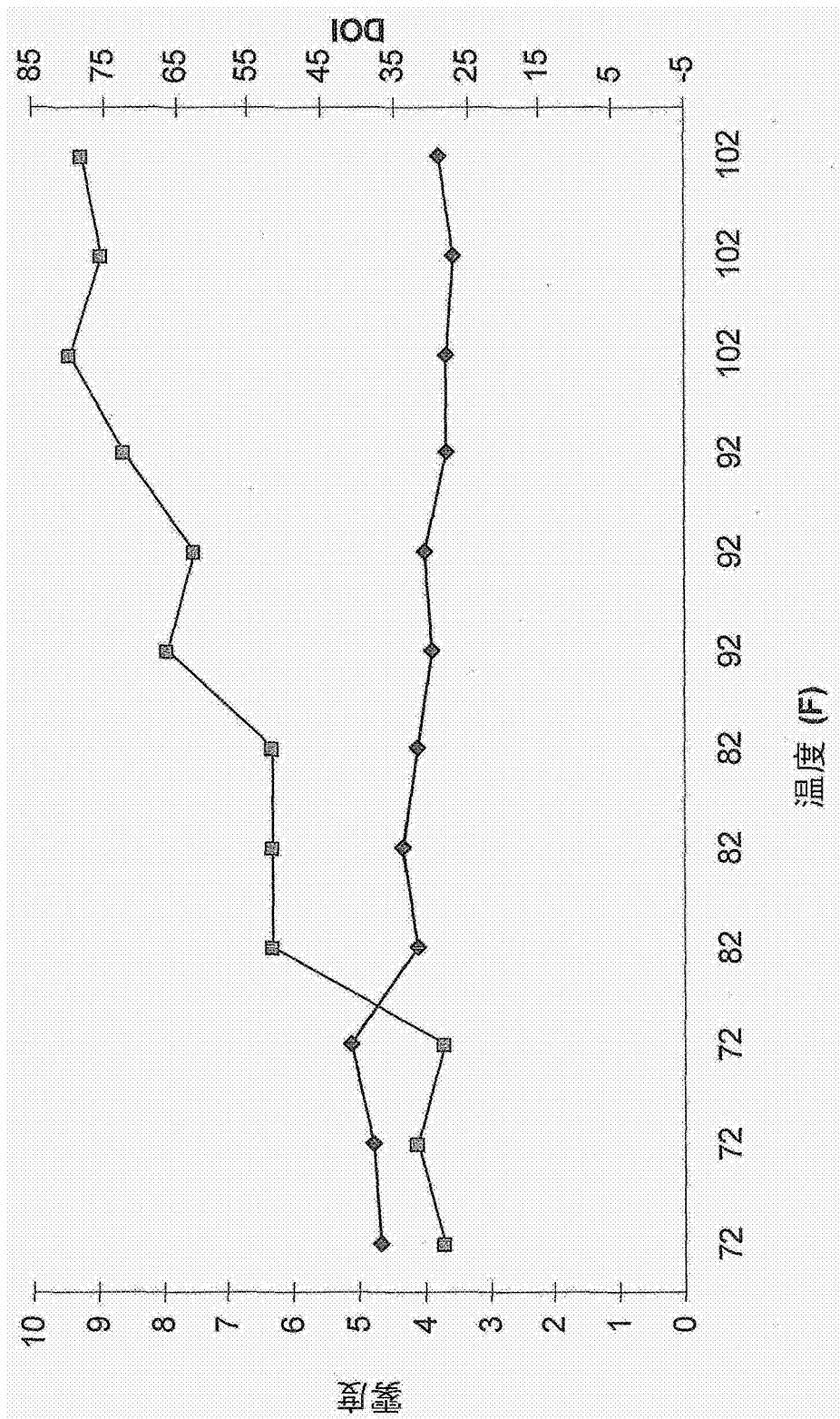


图9