(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105848883 B
(45)授权公告日 2017.12.12

(21)申请号 201480067266.6

(22)申请日 2014.10.13

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105848883 A

(43)申请公布日 2016.08.10

(30)优先权数据
14/053,139 2013.10.14 US
14/248,868 2014.04.09 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.06.08

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/060245 2014.10.13

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2015/057555 EN 2015.04.23

(73)专利权人 康宁股份有限公司
地址 美国纽约州

(72)发明人 K·阿迪比 R·A·贝尔曼 S·D·哈特 胡广立 R·G·曼利 P·马宗达 C·K·萨哈

(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 陆蔚

(51)Int.Cl.
B32B 17/10(2006.01)
C03C 17/10(2006.01)
C03C 17/34(2006.01)
C03C 17/42(2006.01)

(56)对比文件
US 6707610 B1,2004.03.16,
EP 2273476 A1,2011.01.12,
EP 2492250 A1,2010.08.29,

审查员 王东辰

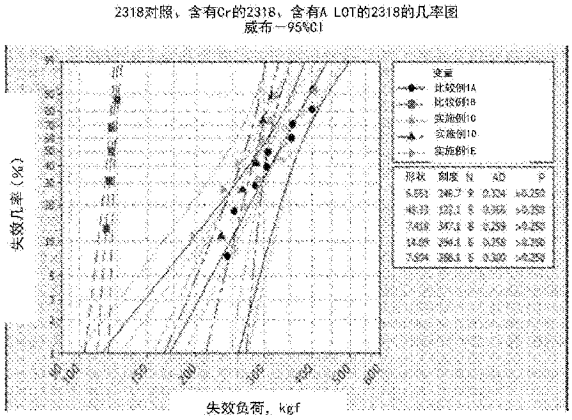
权利要求书1页 说明书34页 附图19页

(54)发明名称

含有具有中等粘性和保留强度的膜的玻璃制品

(57)摘要

本发明的一个或多个方面涉及包括设置在玻璃基材上的膜的制品，所述玻璃基材可是被强化的，改性在所述膜和所述玻璃基材之间的界面从而所述制品具有改善的平均弯曲强度，所述膜保留了对于其应用的主要功能性质。所述膜的一些主要功能性质包括光学性质、电学性质和/或机械性质。在一个或多个实施方式中，所述界面具有小于约4J/m^{2}的有效粘合能。在一些实施方式中，通过在所述玻璃基材和所述膜之间纳入含有无机金属的裂纹减缓层来改性所述界面。



CN 105848883 B

1.一种制品,其包含:

具有相对主表面和第一平均失效应变的玻璃基材;

设置在第一主表面上形成第一界面的裂纹减缓层;以及

设置在所述裂纹减缓层上形成第二界面的膜,所述膜具有比所述第一平均失效应变小的第二平均失效应变,

其中所述制品在第一界面和第二界面中一处或多处具有小于4J/m^2的有效粘合能,并且所述裂纹减缓层还包含金属氟化物。

2.如权利要求1所述的制品,其特征在于,所述有效粘合能小于或等于0.85J/m^2。

3.如权利要求1或2所述的制品,其特征在于,所述第一界面和第二界面中的至少一个具有中等粘性,从而当制品应变至介于第一平均失效应变和第二平均失效应变之间的应变值时,裂纹减缓层中至少一部分经受内聚破坏、在第一界面处的粘合失效和在第二界面处的粘合失效中的一种或多种。

4.如权利要求1或2所述的制品,其特征在于,其中所述裂纹减缓层使得源自所述膜和所述玻璃基材中的一个并进入到所述裂纹减缓层的裂纹保留在所述裂纹减缓层中。

5.如权利要求1所述的制品,其特征在于,所述金属氟化物衍生自含氟气体,所述含氟气体包括CHF_3、C_4F_8、CF_4、C_2F_6、C_3F_8、NF_3和SF_6中的任一种或多种。

6.如权利要求1所述的制品,其特征在于,所述裂纹减缓层的厚度为小于或等于150nm。

7.如权利要求1或2所述的制品,其特征在于,所述玻璃基材是化学强化的并具有大于500MPa的压缩应力和大于15μm的压缩层深度。

8.如权利要求1或2所述的制品,其特征在于,所述的膜包含铬或氧化锡铟。

9.一种制品,其包含:

具有相对主表面和第一平均失效应变的玻璃基材;

设置在第一主表面上形成第一界面的裂纹减缓层;以及

设置在所述裂纹减缓层上形成第二界面的膜,所述膜具有比所述第一平均失效应变小的第二平均失效应变,

其中所述制品在第一界面和第二界面中一处或多处具有小于4J/m^2的有效粘合能,并且所述裂纹减缓层是含二氧化硅的纳米多孔层。

10.如权利要求9所述的制品,其特征在于,所述膜包括氧化锡铟或氮氧化铝。

含有具有中等粘性和保留强度的膜的玻璃制品

[0001] 相关申请交叉参考

[0002] 本申请要求了2014年4月9日提交的美国专利申请第14/248,868号的优先权，所述美国专利申请是2013年10月14日提交的美国专利申请第14/053139号的部分继续申请，其根据35U.S.C.§119要求于2013年5月7日提交的美国临时申请序列号61/820,395的优先权以及根据35U.S.C.§119要求于2012年10月12日提交的美国临时申请序列号61/712,908的优先权，并且本申请也是2013年10月14日提交的美国专利申请第14/053139号的部分继续申请，所述美国专利申请根据35U.S.C.§119要求于2013年5月7日提交的美国临时专利申请序列号61/820,395的优先权以及根据35U.S.C.§119于2012年10月12日提交的美国专利临时申请序列号61/712,908的优先权，所述文献的内容作为本申请的基础，并通过引用完整地纳入本文。

[0003] 背景

[0004] 本文公开的内容涉及包含具有玻璃基材的层叠体的制品，所述玻璃基材具有设置在其表面上的膜，以及在所述膜和所述玻璃基材之间改性的界面，从而所述玻璃基材基本保持了其平均弯曲强度，所述膜保持了在其应用中主要性能。

[0005] 最近人们发现，包含玻璃基材的制品(如本文所述其可被强化或是坚固的)作为用于显示器的保护性覆盖玻璃，特别是在触摸屏应用中具有广泛用途，并且所述制品在许多其它应用中有潜在用途，例如汽车或建筑窗户、用于光伏系统的玻璃以及在其它电子装置应用中使用的玻璃基材。在许多这些应用中，在所述玻璃基材上施加膜可能是有利的。示例性的膜包括氧化铟锡("ITO")或其它透明导电氧化物(例如铝和镓掺杂的锌氧化物以及氟掺杂的锡氧化物)、各种硬膜(例如类金刚石、Al_2O_3、AlN、AlO_xN_y、Si_3N_4、SiO_xN_y、$SiAl_xO_yN_z$、TiN、TiC)、IR或UV反射层、导体或半导体层、电子层、薄膜晶体管层、或抗反射("AR")膜(例如SiO_2、Nb_2O_5和TiO_2层叠的结构)。在许多情况下，这些膜必须是硬的和/或具有高的弹性模量，否则它们的其它功能性能(例如机械性能、耐久性、导电性、光学性质)会被减弱。在大多数情况下，这些膜是薄膜，也就是说通常它们的厚度在0.005-10μm的范围内(例如5-10,000nm)。

[0006] 当在玻璃基材表面上施加膜时(所述玻璃基材可以是强化的或特征为坚固的)，所述玻璃基材的平均弯曲强度可能减弱，例如，当用落球或环叠环强度测试评估时。所述性能的测量可不受温度的影响(即所述性能不是由于加热而显著或可测量地松弛强化的玻璃基材中表面压缩应力引起的)。平均弯曲强度的减少显然也不受加工过程中的任何玻璃表面损伤或腐蚀的影响，并且显然是制品的固有机械性能，甚至当厚度为从约5nm至约10μm的薄膜施加在所述制品上时。不局限于理论，相信平均弯曲强度的减少与以下因素有关：相对于强化的或坚固的玻璃基材的所述膜之间的粘合，相对于选择的膜选择的强化的或坚固的玻璃基材的初始高的平均弯曲强度(或高的平均断裂应变)，以及所述膜和玻璃基材间的裂纹桥接。

[0007] 当将这些采用玻璃基材的制品使用在例如某些电子器件应用中时，它们可能在制造过程中经受额外的高温工艺。更具体地，在将膜沉积在玻璃基材上之后，这些制品可经受

额外的热处理。这些额外的高温处理通常是由于在所述制品的基材和/或膜上额外结构和部件的特定应用开发。此外，在基材上膜的自身沉积可在相对高的温度下进行。

[0008] 从这些新的理解角度来看，需要在这些制品中防止膜减少玻璃基材的平均弯曲强度。还需要保证基本保留玻璃基材的平均弯曲强度，甚至在膜沉积工艺中的高温暴露和额外的特定应用热处理后仍能基本保留所述强度。

[0009] 概述

[0010] 本发明的第一方面涉及制品(例如层叠制品)，其包括玻璃基材、沉积在所述玻璃基材的第一主表面上形成第一界面的裂纹减缓层、以及沉积在所述裂纹减缓层上形成第二界面的膜。在一个或多个实施方式中，所述玻璃基材的平均失效应变比所述膜的平均失效应变高。在一个或多个实施方式中，第一界面和/或第二界面具有中等粘性，从而当施加在所述制品上的应变达到介于玻璃基材的平均失效应变和膜的平均失效应变之间的应变值时，至少一部分裂纹减缓层从所述膜或玻璃基材上分离。在具体实施方式中，当源自膜内的裂纹桥接至裂纹减缓层中时(例如膜和裂纹减缓层之间的界面处的粘结失效)，至少一部分裂纹减缓层从膜上分离。在另一实施方式中，当源自玻璃基材内的裂纹桥接至裂纹减缓层中时(例如玻璃基材和裂纹减缓层之间的界面处的粘结失效)，至少一部分裂纹减缓层从玻璃基材上分离。在一个或多个实施方式中，裂纹减缓层使得源自膜和玻璃基材中之一并进入到裂纹减缓层中的裂纹保留在裂纹减缓层内，或者基本在裂纹减缓层内(例如裂纹减缓层中的内聚破坏)。在一个或多个实施方式中，所述裂纹减缓层有效地限制了源自膜和玻璃基材中的一个的裂纹生长进入到所述膜和玻璃基材中的另一个中。

[0011] 在一个或多个实施方式中，所述裂纹减缓层的断裂韧度为玻璃基材和膜中的一个的破裂韧度的约50％或更少。例如，裂纹减缓层的破裂韧度可小于或等于约1MPa·$m^{1/2}$。裂纹减缓层的厚度可小于或等于约100nm，小于或等于约20纳米，或在一些情况中小于或等于约5nm。一个或多段实施方式中的裂纹减缓层可以是连续层或不连续层。

[0012] 所述裂纹减缓层可包括等离子体聚合的聚合物、硅烷或金属。等离子体聚合的聚合物的例子包括等离子体聚合的含氟聚合物、等离子体聚合物的烃聚合物、等离子体聚合物的硅氧烷聚合物和等离子体聚合的硅烷聚合物。等离子体聚合的烃聚合物可以是由挥发性气体(例如烷烃(C_nH_{2n+2})、烯烃(C_nH_{2n})、和/或炔烃(C_nH_{2n-2})，其中n<8)和任选的氢形成的真空沉积的材料。在另一变化形式中，所述裂纹减缓层可包括等离子体聚合的含氟聚合物，其包括由形成聚合物的含氟烃气体(例如CHF_3和C_4F_8)和氟化的蚀刻剂(例如CF_4、C_2F_6、C_3F_8、NF_3和SF_6)形成的真空沉积的材料。因此，所述裂纹减缓层可包括氟。在一些实施方式中，所述氟可衍生自含氟气体(例如CHF_3、C_4F_8、CF_4、C_2F_6、C_3F_8、NF_3和SF_6)。

[0013] 在另一变化形式中，所述裂纹减缓层可包含等离子体聚合的硅烷聚合物，其包括由硅烷源材料(例如含有通式R_xSiX_{4-x}的硅烷源材料，其中R是烷基或芳基有机基团，X是氢、卤素和/或烷氧基)和任选的氧化剂(例如氧、臭氧、一氧化二氮、二氧化碳、水蒸汽、和/或过氧化氢)形成的真空沉积的材料。在一个或多个实施方式中，裂纹减缓层包括不用等离子体而是溶液沉积或气相沉积的硅烷。所述硅烷可包括脂族硅烷和/或芳族硅烷。所述硅烷可任选地包括通式R_xSiX_{4-x}其中R是氟、烷基、任选的氟化芳基有机基团或氯化芳基有机基团，X是卤素或烷氧基。在一个或多个实施方式中，所述裂纹减缓层可包括Au或Cu，或可任选地包括多孔层(例如多孔二氧化硅)。

[0014] 在一些实施方式中，所述裂纹减缓层可包括金属氟化物。根据一些实施方式，可将裂纹减缓层制成包括无机材料的纳米多孔层。在一些情况中，所述裂纹减缓层包括无机材料。在一些实施方式中，所述无机材料可以是金属氟化物(例如CaF_2、BaF_2、AlF_3、MgF_2、SrF_2、LaF_3、YF_3和镧系三氟化物)。所述无机材料也可包括至少部分衍生自玻璃基材的反应产物。

[0015] 在一个或多个实施方式中，所述膜具有一种或多种功能性质(例如光学性质、电学性质和/或机械性质)，当与裂纹减缓层组合时(如本文所述，在裂纹减缓层从所述膜和/或玻璃基材上后续分离之前)这些功能性质基本相同或保留。所述膜可包括透明导电氧化物层，IR反射层、UV反射层、导电层、半导电层、电子层、薄膜晶体管层、EMI屏蔽层、抗反射层、防炫光层、耐污层、自清洁层、耐刮擦层、阻挡层、钝化层、气密层、扩散阻挡层和/或抗指印层。

[0016] 在一个或多个实施方式中，当与裂纹减缓层和膜组合时，玻璃基材基本保持其平均弯曲强度。所述玻璃基材可包括碱性铝硅酸盐玻璃、含碱金属的硼硅酸盐玻璃和/或碱性铝硼硅酸盐玻璃。在一些实施方式中，所述玻璃基材可被化学强化且可具有大于约500MPa的压缩应力以及大于约15μm的压缩层深度。

[0017] 在一个或多个实施方式中，与含有玻璃基材和膜但没有裂纹减缓层的制品相比，所述制品(例如层叠制品)具有基本改善的平均弯曲强度。在一些实施方式中，所述制品在第一界面和第二界面的一处或多处具有小于约4J/m^2或甚至小于约0.85J/m^2的有效粘合能。在一些实施方式中，在第一界面和第二界面的一处或多处的有效粘合能介于约0.1-0.85J/m^2之间，或介于约0.3-0.7J/m^2之间。本发明的第二方面涉及一种形成制品(例如层叠制品)的方法。在一个或多个实施方式中，所述方法包括提供玻璃基材，将具有一种或多种功能性质的膜设置在第一相对主表面上与玻璃基材形成界面，将所述界面的有效粘合能控制在小于约4J/m^2。在一个或多个实施方式中，所述方法包括通过在所述膜和所述玻璃基质之间设置裂纹减缓层来控制有效粘合能。所述裂纹减缓曾可包括氟，以及在一些情况中还可包括金属。根据一些实施方式，所述裂纹减缓层包括含有氟的金属氟化物。所述裂纹减缓层还可包括含有氟的无机金属氟化物。在一些实施方式中，所述氟可衍生自含氟气体(例如CHF_3、C_4F_8、CF_4、C_2F_6、C_3F_8、NF_3和SF_6)。根据一些其它实施方式，控制界面的有效粘合能的步骤可包括含氟气体和基材之间进行反应的步骤，从而裂纹减缓层中的金属至少部分地从基材中衍生。

附图说明

[0018] 图1是一个或多个实施方式中含有玻璃基材、膜和裂纹减缓层的层叠制品的示意图。

[0019] 图2是裂纹在膜内发展和其可能的桥接模式的示意图。

[0020] 图3是膜中存在的裂纹和其可能的桥接与弹性错配体α的变化关系的理论模型图。

[0021] 图4是说明能量释放比G_d/G_p的图。

[0022] 图5A显示了在所述裂纹减缓层上设置膜之前，玻璃基材和图1所示的裂纹减缓层的另一实施方式的俯视图。

[0023] 图5B是图5A中所示的玻璃基材和裂纹减缓层沿直线1B-1B的截面图。

[0024] 图5C显示了在所述裂纹减缓层上设置膜之前，玻璃基材和图1所示的裂纹减缓层

的另一实施方式的俯视图。

[0025] 图6是呈现根据实施例1A-1E给出的本发明的一方面的玻璃基材或制品的环叠环负荷失效性能的图。

[0026] 图7是呈现根据实施例2A-2E给出的本发明的一方面的玻璃基材或制品的环叠环负荷失效性能的图。

[0027] 图8是呈现根据实施例2A和2F-2H给出的本发明的一方面的玻璃基材或制品的环叠环负荷失效性能的图。

[0028] 图9A是根据本发明的一个方面的裂纹减缓层中的内聚破坏的示意图。

[0029] 图9B是根据本发明的一个方面与裂纹减缓层有关的粘合失效的示意图。

[0030] 图10A是根据本发明的另一方面，用于各种使用含氟气体的玻璃表面的等离子体协助处理的碳和氟x-射线光电子能谱(“XPS”)数据图。

[0031] 图10B是根据本发明的一方面，用于各种使用含氟气体的玻璃表面的等离子体协助处理的氧、硅和铝的XPS数据图。

[0032] 图11是根据本发明的一方面，用于控制玻璃和经受使用蚀刻气体(四氟化碳)的等离子体协助处理的玻璃的XPS数据图。

[0033] 图12是根据本发明的一方面，当与另一玻璃表面结合时，经受了各种使用含氟气体的等离子体辅助处理的玻璃表面的粘合能与温度的变化关系图。

[0034] 图13是根据本发明的另一方面，当与另一玻璃表面结合时，在经受了各种含氟表面处理的玻璃基材上的玻璃、二氧化硅和铝表面的粘合能与温度的变化关系图。

[0035] 图14是呈现了玻璃基材对照和根据实施例14A-14C4给出的本发明的一方面的含有铬膜和氟化钙裂纹减缓层的玻璃基材的环叠环负荷失效性能的图。

[0036] 图15是呈现了对照玻璃基材和根据实施例15A-15C2给出的本发明的一方面的含有铬膜和氟化钡裂纹减缓层的玻璃基材的环叠环负荷失效性能的图。

[0037] 图16是呈现了对照玻璃基材和根据实施例16A-16C给出的本发明的一方面的含有铬膜和氟化镁裂纹减缓层的玻璃基材的环叠环负荷失效性能的图。

[0038] 图17是呈现了对照玻璃基材和根据实施例17A-17C给出的本发明的一方面的含有氧化铟锡膜和氟化钙裂纹减缓层的玻璃基材的环叠环负荷失效性能的图。

[0039] 图18是呈现了对照玻璃基材和根据实施例18A-18C2给出的本发明的一方面的含有氧化铟锡膜和氟化钡裂纹减缓层的玻璃基材的环叠环负荷失效性能的图。

[0040] 发明详述

[0041] 在以下详细描述中，为了提供对本发明实施方式的透彻理解，陈述了许多具体的细节。然而，对本领域技术人员显而易见的是，可以实施本发明的实施方式而无需其具体细节中的一些或全部。在其他情况中，可能没有详细描述众所周知的特征或工艺以免不必要地使公开的内容含糊不清。此外，类似或相同的附图编号可用于标识相同或类似的元件。

[0042] 参考图1，本发明的方面包括层叠制品100，其包括膜110和玻璃基材120，其中对膜110和玻璃基材120之间有效界面140处的界面性质进行改性，从而所述制品基本保留了其平均弯曲强度，且所述膜保留了对于其应用的主要功能性质。在一个或多个实施方式中，所述层叠制品显示改性后保留的功能性质。所述膜和/或制品的功能性质可包括光学性质、电学性质和/或机械性质，例如硬度、弹性模量、失效应变、耐摩擦性、耐刮擦性、机械耐久性、

摩擦系数、导电性、电阻率、电子迁移率、电子或空穴载体掺杂、光折射率、密度、不透明度、透明度、反射率、吸收率、透射性等。如本文所述，在所述膜与裂纹减缓层结合后，并在所述裂纹减缓层与所述膜和/或玻璃基材分离前，这些膜的功能性质都被保留。

[0043] 在一个或多个实施方式中，对膜110和玻璃基材120之间的有效界面140的改性包括防止一个或多个裂纹从膜110或玻璃基材120中的一个桥接至膜110或玻璃基材120中的另一个，同时保留膜110和/或制品的其他功能性质。在一个或多个如图1所示的具体实施方式中，界面性质的改善包括在玻璃基材120和膜110之间设置裂纹减缓层130。在一个或多个实施方式中，将裂纹减缓层130设置在玻璃基材120上形成第一界面150，并将膜110设置在裂纹减缓层130上形成第二界面160。有效界面140包括第一界面150、第二界面160和/或裂纹减缓层130。

[0044] 应用于膜110和/或结合在层叠制品100中的其他膜的术语“膜”包括通过本领域已知的任何方法形成的一层或多层，所述方法包括离散沉积法或连续沉积法。这种层可彼此直接接触。这些层可由相同的材料或超过一种不同的材料形成。在一个或多个替代实施方式中，这些层之间可设置有不同材料的中间层。在一个或多个实施方式中，膜可包含一层或多层连续且不间断的层和/或一层或多层不连续而间断的层(即由不同材料彼此毗邻而形成的层)。

[0045] 本文所用的术语“设置”包括利用本领域已知的任何方法将材料涂覆、沉积和/或形成到表面上。设置的材料可构成本文所定义的层或膜。词语“设置在……上”包括如下情形：在表面上形成材料，以使所述材料与所述表面直接接触，还包括如下情形：将材料形成在表面上，在设置的材料与所述表面之间有一种或多种中间材料。中间材料可构成本文所定义的层或膜。

[0046] 本文所用的术语“平均弯曲强度”是指含玻璃材料(例如制品和/或玻璃基材)的弯曲强度，如通过环叠环、球叠环或落球测试等方法测试得到的弯曲强度。当与平均弯曲强度或任何其他性质联用时，术语“平均”是基于这些性质在至少5个样品、至少10个样品或至少15个样品或至少20个样品中的测量值的数学平均值。平均弯曲强度可指在环叠环测试或球叠环测试中的失效负荷的两个参数威布(Weibull)统计的尺度参数。所述尺度参数也称为威布特征强度，其中材料的失效概率为63.2%。更广泛地，平均弯曲强度还可通过其它测试来定义，例如落球测试，其中，玻璃表面弯曲强度是通过落球高度来表征的，所述表面能够经受所述落球高度的冲击而不失效。玻璃表面强度还可在器件构型中测试，其中将包含含有玻璃材料(例如制品和/或玻璃基材)制品的装置或器件从可产生表面弯曲应力的不同方向跌落。在一些情况中，平均弯曲强度还包含通过例如三点弯曲或四点弯曲测试等本领域已知的其它方法测得的强度。在一些情况中，这些测试方法可显著地受所述制品的边缘强度影响。

[0047] 本文所用的术语“桥接”或“桥连”是指裂纹、裂缝或缺陷的形成以及所述裂纹、裂缝或缺陷在尺寸上的增加和/或从一种材料、层或膜中蔓延至另一种材料、层或膜中。例如，桥接包括以下情形：存在于膜110中的裂纹蔓延至另一种材料、层或膜(例如玻璃基材120)中。术语“桥接”或“桥连”也包括以下情形：裂纹穿过不同材料、不同层和/或不同膜之间的界面。对于在所述材料、层和/或膜之间桥接的裂纹，所述材料、层和/或膜不需要相互之间直接接触。例如，裂纹可从第一材料桥接至不与第一材料直接接触的第二材料，其通过设置

在第一和第二材料之间的中间材料桥接。相同的情况可用于层和膜以及材料、层和膜的组合中。在本文所述的制品中，裂纹可源自膜110或玻璃基材120中的一个并可跨过有效界面140(具体是跨过第一界面150和第二界面160)桥接至膜110或玻璃基材120中的另一个。如下文中所述，裂纹减缓层130可使裂纹从膜110和玻璃基材120之间的桥接中偏转，而不考虑所述裂纹源自哪里(即膜110或玻璃基材120)。如本文所述，裂纹偏转可包括裂纹从一种材料(例如膜110、玻璃基材120或裂纹缓解层130)桥接至另一种材料(例如膜110、玻璃基材120或裂纹缓解层130)时裂纹减缓层130从膜110和/或玻璃基材120中至少部分脱层。裂纹偏转也可包括使裂纹蔓延通过裂纹缓解层130而不是蔓延到膜110和/或玻璃基材120之中。在这些情况中，裂纹缓解层130可在有效界面140处形成低韧性界面，其促进裂纹蔓延通过裂纹缓解层而不是蔓延到玻璃基材或膜中。该机理类型可被称为裂纹沿有效界面140偏转。

[0048] 以下理论破裂机理分析说明了在层叠制品中选择的裂纹可桥接或可被减缓的方式。图2是说明了在设置在玻璃基材上的膜中存在的裂纹和其可能的桥接或减缓模式的示意图。图2中编号的元件是玻璃基材10、在玻璃基材10的表面(未编号)顶部的膜12、进入玻璃基材10和膜12之间的界面的双侧偏转14、阻截16(其是裂纹在膜12中开始发展但没有完全通过膜12)、“扭折(kinking)”18(其是在膜12的表面中发展的裂纹，但当其到达玻璃基材10的表面时不会穿过进入玻璃基材12中，而是如图2中所示以横向方向移动，并且随后在其它位置穿过玻璃基材10的表面)、在膜12中发展并穿入到玻璃基材10中的穿入裂纹11、以及单侧偏转13。图2还显示了玻璃基材10中相对于零轴15的张力和压力的关系图17。如图中所示，当施加外部负荷(在这些情况中，拉伸载荷是最不利的情况)时，在残余压缩或强化的玻璃基材中裂纹发展之前，膜中的裂缝会优选地被激发形成裂纹。在图2所示的情况中，在持续增加的外部负荷下，裂纹会桥接直到它们遇到玻璃基材。当裂纹到达玻璃基材10的表面时，裂纹(当其源自膜时)可能的桥接模式有：(a)如编号11所示的，穿过进入玻璃基材而不改变其路径；(b)如编号13所示，沿膜和玻璃基材之间的界面偏转进入一侧；(c)如编号14所示，沿界面偏转进入两侧；(d)如编号18所示，沿界面的第一偏转，随后扭折进入玻璃基材；或(e)如编号16所示，由于微观变形机理，例如在裂纹尖端处的塑性、纳米级钝化或纳米级偏转而形成的裂纹阻截。裂纹可源自膜并且可桥接进入玻璃基材中。上述桥接模式也可应用到源自玻璃基材并桥接进入膜中的裂纹中，例如，玻璃基材中预先存在的裂纹或裂缝可使膜中的裂纹或裂缝诱发或集结，从而导致裂纹从玻璃基材中生长或蔓延进入膜中，导致裂纹桥接。

[0049] 虽然裂纹偏转、裂纹钝化或裂纹阻截(本文中统称为裂纹减缓)有助于保持制品的平均弯曲强度，但与玻璃基材本身(即没有膜或裂纹减缓层)相比，穿入玻璃基材和/或膜的裂纹减少了层叠制品和玻璃基材的平均弯曲强度。裂纹钝化和裂纹阻截可相互区分。裂纹钝化可包括增加的裂纹尖端半径，例如通过塑性变形或屈服机理得到。另一方面，裂纹阻截可包括一些不同的机理，例如在裂纹尖端处遭遇高压缩应力、减少裂纹尖端处由于存在低弹性模量中间层或低弹性模量至高弹性模量界面过渡而引起的应力强度因素、如在一些多晶或复合材料中的纳米级裂纹偏转或裂纹弯曲、在裂纹尖端处的应变硬化等。本文中将描述各种形式的裂纹偏转。

[0050] 虽然不受理论束缚，但某些可能的裂纹桥接路径可在线性弹性破裂机理的内容中分析。在以下几段中，对于具体的材料性质范围，用一种裂纹路径作为例子，并将破裂机理

概念应用于所述裂纹路径以分析问题并说明材料参数的要求从而帮助保持制品的平均弯曲强度性能。

[0051] 下述图3显示了理论模型框架的说明。这是膜12和玻璃基材10之间的界面区域的简化示意图。术语μ_1、E_1、ν_1和μ_2、E_2、ν_2是玻璃基材和膜材料的剪切模量、杨氏模量、泊松比，$\Gamma_c^{界面}$ Γ_c^{glass}和Γ_c^{IT}分别是玻璃基材以及基材和膜之间的界面的临界能量释放率。

[0052] 用于表征膜和基材之间弹性错配的常用参数是登达参数(Dundurs' parameters)α和β,定义如下：

[0053] $$\alpha=\frac{\bar{E}_1-\bar{E}_2}{\bar{E}_1+\bar{E}_2} \quad (1)$$

[0054] 其中$\bar{E}=E/(1-\nu^2)$用于平面应变(plain strain),且

[0055] $$\beta=\frac{1}{2}\frac{\mu_1(1-2\nu_2)-\mu_2(1-2\nu_1)}{\mu_1(1-\nu_2)+\mu_2(1-\nu_1)} \quad (2)$$

[0056] 值得注意的是,临界能量释放率通过以下定义的关系与材料的破裂韧度紧密相关：

[0057] $$\Gamma=\frac{1-\nu^2}{E}K_C^2 \quad (3)$$

[0058] 假设膜中有预先存在的裂缝,当施加拉伸负荷时,所述裂纹会如图3所示垂直向下延伸。就在界面处,如果

[0059] $$\frac{G_d}{G_p}\geq\frac{\Gamma_c^{界面}}{\Gamma_c^{玻璃}} \quad (4),$$ 裂纹趋向于沿界面偏转，

[0060] 如果

[0061] $$\frac{G_d}{G_p}\leq\frac{\Gamma_c^{界面}}{\Gamma_c^{玻璃}}$$ (5)，裂纹会穿过进入玻璃基材，

[0062] 其中G_d和G_p分别是沿界面偏转的裂纹和进入玻璃基材的穿透裂纹的能量释放率。在等式(4)和(5)的左边,G_d/G_p之比与弹性错配参数α强相关而与弹性错配参数β弱相关;等式的右边,韧性比$\Gamma_c^{界面}/\Gamma_c^{玻璃}$是材料参数。

[0063] 图4图形化地显示了参照双偏转裂纹再现的G_d/G_p与弹性错配α变化关系的趋势。(Ming-Yuan,H.和J.W.Hutchinson的《在不类似的弹性材料之间的界面处的裂纹偏转(Crack deflection at an interface between dissimilar elastic materials)》。国际固体与结构杂志(International Journal of Solids and Structures},1989.25(9):p.1053-1067)。

[0064] 显而易见,G_d/G_p比与α强相关。负的α意味着膜比玻璃基材更硬,正的α意味着膜比玻璃基材更软。与α无关的韧性比$\Gamma_c^{界面}/\Gamma_c^{玻璃}$在图4中是水平线。如果满足图4中水平线上方区域中的标准(4),则裂纹趋向于沿界面偏转。这对于基材的平均弯曲强度的保留可能是有益的。另一方面,如果满足图4中水平线下方的区域中的标准(5),则裂纹趋向于穿过进入玻璃基材中,这导致制品的平均弯曲强度降级,特别是那些如本文其它地方所述的使用强化

的或坚固的玻璃基材的制品。

[0065] 根据上述概念，在下文中，氧化铟锡(ITO)膜用作示例性实施例。对于玻璃基材，E_1=72GPa，v_1=0.22并且K_{1c}=0.7MPa $m^{1/2}$；对于ITO，E_2=99.8GPa，v_2=0.25。(Zeng,K.等的《透明导电氧化物薄膜的机械性质的研究(Investigation of mechanical properties of transparent conducting oxide thin films)》。固体薄膜(Thin Solid Films)，2003.443(1-2):p.60-65.)根据沉积条件，ITO膜和玻璃基材间的界面韧性可约为$\Gamma_{界面}=5J/m^2$。(Cotterell,B.and Z.Chen的《压缩下的顺应性基材上薄膜的翘曲和裂纹(Buckling and cracking of thin films on compliant substrates under compression)。》国际破裂杂志(International Journal of Fracture)，2000.104(2):p.169-179.)这使弹性错配体具有$\alpha=-0.17$以及$\Gamma_c^{界面}/\Gamma_c^{玻璃}=0.77$。这些值在图4中标示。所述破裂分析预示了对于ITO膜而言裂纹穿过进入玻璃基材会是有利的，这导致了玻璃的平均弯曲强度的降级，特别是被强化的或坚固的玻璃。相信这是通过设置在玻璃基材(包括强化的或坚固的玻璃基材)上的各种氧化铟锡或其它透明导电氧化物膜观察到的潜在机理中的一种。如图4中所示，一种减缓平均弯曲强度的降级的方法可以是选择合适的材料来改变弹性错配体α(选择1)或调节界面韧性(选择2)。

[0066] 上文所述的理论分析表明裂纹减缓层130可用于更好地保留制品强度。具体地，在玻璃基材120和膜110之间插入裂纹减缓层使得本文所述的裂纹减缓成为更优选的路径，并且因此所述制品能更好地保留其强度。如将在本文中更详细阐述的，在一些实施方式中，裂纹减缓层130促进了裂纹偏转。

[0067] 玻璃基材

[0068] 参考图1，制品100包括具有相对主表面122、124的玻璃基材120，设置在至少一个相对主表面(122或124)上的膜110以及设置在膜110和玻璃基材120之间的裂纹减缓层130。如本文所述，所述玻璃基材可以是强化的或坚固的。在一个或多个替代实施方式中，在将裂纹减缓层130和膜110设置在至少一个主表面(122或124)上之外或替代所述设置，可将裂纹减缓层130和膜110设置在玻璃基材的次表面上。如本文所用，玻璃基材120可基本上是平面片材，但其他实施方式可使用弯曲的或者经过其他方式成形或雕刻的玻璃基材。玻璃基材120可基本上是清澈的、透明的且不发生光散射的。所述玻璃基材可具有在大约1.45～大约1.55范围内的折射率。如将在本文中更详细阐述的，在一个或多个实施方式中，玻璃基材120可以是强化的或表征为坚固的。玻璃基材120在所述强化前可以是相对纯的且无瑕疵的(例如，具有少量表面瑕疵或平均表面瑕疵尺寸小于约1微米)。如果使用强化的或坚固的玻璃基材120，所述基材可表征为在所述基材的一个或多个主相对表面上具有高的平均弯曲强度(当与没有被强化或不是坚固的玻璃基材比较时)或具有高的表面失效应变(当与没有被强化或不是坚固的玻璃基材比较时)。

[0069] 附加地或替代地，出于美观和/或功能原因，玻璃基材120的厚度可沿着其一个或多个维度变化。例如，玻璃基材120的边缘可比玻璃基材120更靠中心的区域更厚一些。玻璃基材120的长度、宽度和厚度尺寸也可根据制品100的应用或用途而改变。

[0070] 根据一个或多个实施方式的玻璃基材120包括可在玻璃基材120与膜110、裂纹减缓层130和/或其它膜或层组合之前或之后测量的平均弯曲强度。在本文所述的一个或多个实施方式中，与在将玻璃基材120与膜110、裂纹减缓层130和/或其它膜、层或材料组合之前

玻璃基材120的平均弯曲强度相比，在将玻璃基材120进行了所述组合之后，制品100保留了其平均弯曲强度。换而言之，在将膜110、裂纹减缓层130和/或其它膜或层设置在玻璃基材120上之前或之后，制品100的平均弯曲强度基本一致。在一个或多个实施方式中，制品100具有明显比不包括裂纹减缓层130的相似制品的平均弯曲强度高的平均弯曲强度(例如比包括直接接触的膜110和玻璃基材120，但不包括中间裂纹减缓层的制品具有更高的强度)。

[0071] 根据一个或多个实施方式，玻璃基材120具有可在玻璃基材120与膜110、裂纹减缓层130和/或其它膜或层组合之前或之后测量的平均失效应变。术语“平均失效应变”是指在不施加额外负荷的条件下裂纹发生蔓延的应变，通常在给定的材料、层或膜中导致突变失效，甚至可能如本文所述桥接到其它材料、层或膜中。平均失效应变例如可用球叠环测试测量。虽然不被理论束缚，但可用适当的数学转换使所述平均失效应变与所述平均弯曲强度直接相关。在具体的实施方式中，如本文所述，可为强化的或坚固的玻璃基材120具有大于或等于0.5%、大于或等于0.6%、大于或等于0.7%、大于或等于0.8%，大于或等于0.9%、大于或等于1%、大于或等于1.1%、大于或等于1.2%、大于或等于1.3%、大于或等于1.4%、大于或等于1.5%或甚至大于或等于2%的平均失效应变。在具体实施方式中，所述玻璃基材的平均失效应变为1.2%、1.4%、1.6%、1.8%、2.2%、2.4%、2.6%、2.8%或3%或更大。膜110的平均失效应变可小于玻璃基材120的平均失效应变和/或裂纹减缓层130的平均失效应变。虽然不被理论所束缚，但认为玻璃基材或任何其它材料的平均失效应变取决于所述材料的表面质量。对于玻璃基材，除玻璃基材的表面质量之外或替代玻璃基材的表面质量，具体玻璃基材的平均失效应变还取决于离子交换的条件或使用的强化方法。

[0072] 在一个或多个实施方式中，玻璃基材120与膜110、裂纹减缓层130和/或其它膜或层组合后保留了其平均失效应变。换而言之，在将膜110、裂纹减缓层130和/或其它膜或层设置在玻璃基材120上之前或之后，玻璃基材120的平均失效应变基本一致。在一个或多个实施方式中，制品100具有明显比不包括裂纹减缓层130的相似制品的平均失效应变大的平均失效应变(例如比包括直接接触的膜110和玻璃基材120，但不包括中间裂纹减缓层的制品具有更大的失效应变)。例如，制品100可具有的平均失效应变比不包括裂纹减缓层130的相似制品的平均失效应变至少高10%、高25%、高50%、高100%、高200%或高300%。

[0073] 可采用各种不同工艺提供玻璃基材120。例如，示例性玻璃基材成形方法包括浮法玻璃工艺和下拉法，例如熔合拉制法和狭缝拉制法。

[0074] 在浮法玻璃工艺中，可通过使得熔融玻璃在熔融金属(通常是锡)床上浮动，来制造可表征为具有光滑表面和均匀厚度的玻璃基材。在一种示例性的方法中，将熔融玻璃进料到熔融锡床表面上，形成浮动玻璃带。随着玻璃带沿着锡浴流动，温度逐渐降低直至玻璃带固化成可从锡上提举至辊上的固体玻璃基材。一旦离开该浴，可以对玻璃基材进行进一步冷却和退火以降低内应力。

[0075] 下拉法可生产具有均匀厚度且具有相对完好的表面的玻璃基材。因为玻璃基材的平均弯曲强度受到表面裂缝的频率、数量和/或尺寸的控制，因此接触程度最小的完好表面具有更高的初始强度。当进一步对该高强度玻璃基材进行强化(例如化学强化)时，所得到的强度可以高于表面已经进行过磨光和抛光的玻璃基材的强度。可将下拉法制造的玻璃基材拉至厚度小于大约2mm。另外，下拉法制造的玻璃基材可具有非常平坦、光滑的表面，其可用于其最终应用而不需要进行昂贵的打磨和抛光。

[0076] 例如，熔合拉制法使用拉制槽，所述拉制槽具有用来接收熔融玻璃原材料的通道。在通道的两侧沿着通道的长度方向具有顶部开放的堰。当用熔融材料填充通道时，熔融玻璃从堰上溢流。在重力的作用下，熔融玻璃从拉制槽的外表面以两股流动玻璃膜的形式流下。拉制槽的这些外表面向下和向内延伸，以使它们在拉制槽下方的边缘处汇合。两股流动玻璃膜在该边缘处汇合并熔合以形成单个流动玻璃基材。熔合拉制法的优点在于：由于从通道溢流的两股玻璃膜熔合在一起，因此所得到的玻璃基材的任一外表面都没有与设备的任意部件相接触。因此，熔合拉制玻璃基材的表面性质不受到这种接触的影响。

[0077] 狭缝拉制法与熔合拉制法不同。在狭缝拉制法中，向拉制槽提供熔融原材料玻璃。拉制容器的底部具有开放狭缝，所述开放狭缝具有沿着狭缝的长度方向延伸的喷嘴。熔融玻璃流过狭缝/喷嘴，作为连续基材被向下拉制并进入退火区。

[0078] 一旦形成，可对基材进行强化以形成强化玻璃基材。如本文所用，术语“强化玻璃基材”可指已经经过化学强化的基材，例如通过离子交换将基板表面中较小离子交换成较大离子。然而，也可以使用本领域中已知的其它强化方法来形成强化玻璃基材，例如热回火。如将要阐述的，强化玻璃基材可包括在其表面中具有表面压缩应力从而帮助所述玻璃基材的强度保留的玻璃基材。坚固玻璃基材也在本发明的范围内，包括可能没有经过特定强化工艺的玻璃基材，且可不具有表面压缩应力，但仍然坚固。所述坚固玻璃基材制品可限定为平均失效应变大于约0.5%、0.7%、1%、1.5%或甚至大于2%的玻璃片制品或玻璃基材。可通过例如在熔融和成形所述玻璃基材后保护原始玻璃表面来制备所述坚固玻璃基材。所述保护的一个例子发生在熔合拉制法中，其中成形后，玻璃膜的表面没有与设备的任何部分或其它表面接触。由熔合拉制法形成的玻璃基材从其原始表面质量中获得了其强度。原始表面质量也可通过蚀刻或抛光并随后保护玻璃基材表面获得，以及通过本领域已知的其它方法获得。在一个或多个实施方式中，强化的玻璃基材和坚固的玻璃基材可包括平均失效应变大于约0.5%、0.7%、1%、1.5%或甚至大于2%的玻璃片制品，例如当用环叠环或球叠环弯曲测试测量时。

[0079] 如上所述，本文所述的玻璃基材可通过离子交换法化学强化以提供强化的玻璃基材120。所述玻璃基材也可通过本领域已知的其它方法，例如热回火来强化。在离子交换过程中，通常通过将玻璃基材浸没在熔盐浴中一段预定的时间，使得玻璃基材表面处或者表面附近的离子与来自盐浴的较大金属离子发生交换。在一个实施方式中，熔盐浴的温度约为350-450℃，预定的时间约为2-8小时。将更大的离子结合入玻璃基材中通过在玻璃基材的一个近表面区域或多个毗邻玻璃基材表面的多个区域中形成压缩应力来对玻璃基材进行强化。在离玻璃基材表面一定距离的一个或多个中心区域内引起相应的拉伸应力，以平衡该压缩应力。可将使用该强化方法的玻璃基材更加具体地描述为化学强化的玻璃基材120或经离子交换的玻璃基材120。没有强化的玻璃基材在本文中可指非强化玻璃基材。

[0080] 在一个例子中，经过强化的玻璃基材120中的钠离子可被熔浴(例如硝酸钾盐浴)中的钾离子置换，但具有更大原子半径的其他碱金属离子(例如铷或铯)也可以置换玻璃中更小的碱金属离子。根据具体实施方式，玻璃中的较小碱金属离子可以被Ag^+离子替换。类似地，其它碱金属盐，例如但不限于硫酸盐、磷酸盐、卤化物等，可被用于离子交换处理。

[0081] 在低于可使玻璃网络松弛的温度下，用较大的离子置换较小的离子会在整个强化玻璃基材120的表面上形成离子分布，从而形成应力曲线。进入离子的更大体积在表面形成

压缩应力(CS)，而在强化的玻璃基材120的中心之内形成张力(中心张力，或者CT)。交换的深度可描述为经过强化的玻璃基材120内的深度(即从玻璃基材的表面至玻璃基材的中心区域的距离)，在该深度处发生了离子交换处理所促进的离子交换。

[0082] 在一个实施方式中，强化的玻璃基材120的表面压缩应力可为大于或等于300MPa或更大，例如大于或等于400MPa、大于或等于450MPa、大于或等于500MPa、大于或等于550MPa、大于或等于600MPa、大于或等于650MPa、大于或等于700MPa、大于或等于750MPa或者大于或等于800MPa。强化的玻璃基材120的压缩层深度可为大于或等于15μm、大于或等于20μm(例如25μm、30μm、35μm、40μm、45μm、50μm或更大)，并且/或者中心张力可为大于或等于10MPa、大于或等于20MPa、大于或等于30MPa、大于或等于40MPa(例如42MPa、45MPa或50MPa或更大)但小于100MPa(例如95、90、85、80、75、70、65、60、55MPa或更小)。在一个或多个具体实施方式中，强化的玻璃基材120具有一个或多个以下参数：大于500MPa的表面压缩应力、大于15μm的压缩层深度和大于18MPa的中心张力。

[0083] 尽管不受理论束缚，但据信，表面压缩应力大于500MPa且压缩层深度大于约15μm的强化的玻璃基材120通常比非强化的玻璃基材(或换言之，未经离子交换或其它强化的玻璃基材)具有更大的失效应变。在一些实施方式中，本文所述的一个或多个实施方式的益处与不能满足这些表面压缩应力或压缩层深度的非强化的或微弱强化型的玻璃基材相比可能并不显著，这是因为在许多典型应用中存在处理或常规玻璃表面损坏。不过，如之前所述，在其它可充分保护玻璃基材表面免受刮擦或表面损坏(例如通过保护性涂层或其它层)的具体应用中，具有相对高的失效应变的坚固玻璃基材也可通过使用熔合成形法之类的方法形成和保护原始玻璃表面质量产生。在这些替代应用中，本文所述的一个或多个实施方式的益处可相似地实现。

[0084] 可用于强化的玻璃基材120的示例性的可离子交换的玻璃可包括碱金属铝硅酸盐玻璃组合物或碱金属铝硼硅酸盐玻璃组合物，但也可考虑其他玻璃组合物。如本文所用，“可离子交换”是指玻璃基材能够通过尺寸更大或更小的同价态阳离子来交换位于玻璃基材表面处或附近的阳离子。一种示例性玻璃组成包含SiO_2、B_2O_3和Na_2O，其中，$(SiO_2+B_2O_3)\geq 66$摩尔%，并且$Na_2O\geq 9$摩尔%。在一个实施方式中，玻璃基材120包含具有至少6重量%的氧化铝的玻璃组合物。在另一个实施方式中，玻璃基材120包括含有一种或多种碱土金属氧化物的玻璃组合物，从而碱土金属氧化物的含量至少为5重量%。在一些实施方式中，合适的玻璃组合物还包含K_2O、MgO和CaO中的至少一种。在一个具体实施方式中，玻璃基材120中所用的玻璃组合物可包含61-75摩尔%的SiO_2；7-15摩尔%的Al_2O_3；0-12摩尔%的B_2O_3；9-21摩尔%的Na_2O；0-4摩尔%的K_2O；0-7摩尔%的MgO；以及0-3摩尔%的CaO。

[0085] 适用于可任选地为强化的或坚固的玻璃基材120的另一种示例性的玻璃组合物包含：60-70摩尔%SiO_2、6-14摩尔%Al_2O_3、0-15摩尔%B_2O_3、0-15摩尔%Li_2O、0-20摩尔%Na_2O、0-10摩尔%K_2O、0-8摩尔%MgO、0-10摩尔%CaO、0-5摩尔%ZrO_2、0-1摩尔%SnO_2、0-1摩尔%CeO_2、小于50ppm As_2O_3和小于50ppm Sb_2O_3，其中12摩尔%$\leq(Li_2O+Na_2O+K_2O)\leq$20摩尔%，0摩尔%$\leq(MgO+CaO)\leq$10摩尔%。

[0086] 适用于可任选地为强化的或坚固的玻璃基材120的另一种示例性的玻璃组合物包含：63.5-66.5摩尔%SiO_2、8-12摩尔%Al_2O_3、0-3摩尔%B_2O_3、0-5摩尔%Li_2O、8-18摩尔%Na_2O、0-5摩尔%K_2O、1-7摩尔%MgO、0-2.5摩尔%CaO、0-3摩尔%ZrO_2、0.05-0.25摩尔%

SnO_2、0.05-0.5摩尔%CeO_2、小于50ppm的As_2O_3、以及小于50ppm的Sb_2O_3；其中14摩尔%≤($Li_2O+Na_2O+K_2O$)≤18摩尔%，2摩尔%≤(MgO+CaO)≤7摩尔%。

[0087] 在一个具体实施方式中，适用于可任选地为强化的或坚固的玻璃基材120的碱金属铝硅酸盐玻璃组合物包含：氧化铝、至少一种碱金属以及，在一些实施方式中大于50摩尔%的SiO_2，在另一些实施方式中至少58摩尔%的SiO_2，在又一些实施方式中至少60摩尔%的SiO_2，其中比例$\frac{Al_2O_3+B_2O_3}{\sum 改性剂}>1$，在所述比例中，组分以摩尔%计且改性剂(modifiers)是碱金属氧化物。在具体实施方式中，所述玻璃组合物包含：58-72摩尔%SiO_2、9-17摩尔%Al_2O_3、2-12摩尔%B_2O_3、8-16摩尔%Na_2O、和0-4摩尔%K_2O，其中比例$\frac{Al_2O_3+B_2O_3}{\sum 改性剂}>1$。

[0088] 在另一个实施方式中，可任选地为强化的或坚固的玻璃基材可包含碱金属铝硅酸盐玻璃组合物，所述碱金属铝硅酸盐玻璃组合物包含：64-68摩尔%SiO_2、12-16摩尔%Na_2O、8-12摩尔%Al_2O_3、0-3摩尔%B_2O_3、2-5摩尔%K_2O、4-6摩尔%MgO、以及0-5摩尔%C改a性O，剂其中：66摩尔%≤$SiO_2+B_2O_3+CaO$≤69摩尔%；$Na_2O+K_2O+B_2O_3+MgO+CaO+SrO$>10摩尔%；5摩尔%≤$MgO+CaO+SrO$≤8摩尔%；($Na_2O+B_2O_3$)-$Al_2O_3$≤2摩尔%；2摩尔%≤$Na_2O-Al_2O_3$≤6摩尔%；和4摩尔%≤($Na_2O+K_2O$)-$Al_2O_3$≤10摩尔%。

[0089] 在一些实施方式中，可任选地为强化的或坚固的玻璃基材120可包含碱金属硅酸盐玻璃组合物，所述碱金属硅酸盐玻璃组合物包含：大于或等于2摩尔%的Al_2O_3和/或ZrO_2，或大于或等于4摩尔%的Al_2O_3和/或ZrO_2。

[0090] 在一些实施方式中，用于玻璃基材120的玻璃基材可配料有0-2摩尔%的选自下组的至少一种澄清剂，包括：Na_2SO_4、NaCl、NaF、NaBr、K_2SO_4、KCl、KF、KBr和SnO_2。

[0091] 根据一个或多个实施方式的玻璃基材120的厚度可为约50μm至约5mm。示例性的玻璃基材120的厚度为约100-500μm，例如100、200、300、400或500μm。另一些示例性的玻璃基材120的厚度为约500-1000μm，例如500、600、700、800、900或1000μm。玻璃基材120的厚度可以大于1mm，例如约为2、3、4或者5mm。在一个或多个具体实施方式中，玻璃基材120的厚度可为小于或等于2mm，或者小于1mm。玻璃基材120可经过酸抛光，或者以其他方式处理，以消除或减少表面缺陷的影响。

[0092] 膜

[0093] 制品100包括设置在玻璃基材120的表面上，具体设置在裂纹减缓层130上的膜110。可将膜110设置在玻璃基材120的一个或两个主表面122、124上。在一个或多个实施方式中，除了将膜110设置在一个或两个主表面122、124上之外或作为替代，可将膜110设置在玻璃基材120的一个或多个次表面(未显示)上。在一个或多个实施方式中，膜110是没有易于肉眼可见的宏观刮擦或缺陷的。膜110与玻璃基材120形成了有效界面140。

[0094] 在一个或多个实施方式中，通过本文所述的机理，所述膜可降低结合了所述膜和玻璃基材的制品的平均弯曲强度。在一个或多个实施方式中，所述机理包括以下情况：由于在所述膜中发展的裂纹桥接至玻璃基材中，膜可降低制品的平均弯曲强度。在另一个实施方式中，所述机理包括以下情况：由于在所述玻璃基材中发展的裂纹桥接至膜中，膜可降低制品的平均弯曲强度。一个或多个实施方式中的膜可具有小于或等于2%的失效应变，或者具有比本文所述的玻璃基材的失效应变小的失效应变。包括这些属性中任意属性的膜可表

征为脆性。

[0095] 根据一个或多个实施方式，膜110可具有比玻璃基材120的失效应变小的失效应变(或裂纹起始应变水平)。例如，膜110可具有小于或等于约2%、小于或等于约1.8%、小于或等于约1.6%、小于或等于约1.5%、小于或等于约1.4%、小于或等于约1.2%、小于或等于约1%、小于或等于约0.8%、小于或等于约0.6%、小于或等于约0.5%、小于或等于约0.4%、小于或等于约0.2%的失效应变。在一些实施方式中，膜110的失效应变可比强化的玻璃基材120的失效应变小，所述玻璃基材120的表面压缩应变大于500MPa，压缩层深度大于约15μm。在一个或多个实施方式中，膜110可具有的失效应变比玻璃基材120的失效应变低至少0.1%或更低，或在一些情况下，低至少0.5%或更低。在一个或多个实施方式中，膜110可具有的失效应变比玻璃基材120的失效应变低至少约0.15%、0.2%、0.25%、0.3%、0.35%、0.4%、0.45%、0.55%、0.6%、0.65%、0.7%、0.75%、0.8%、0.85%、0.9%、0.95%或1%或更低。例如可使用结合了任选的微观或高速照相分析的球叠环弯曲测试法测量这些失效应变值。在一些情况中，膜裂纹的起始可通过分析导电膜的电阻率来测量。可在施加负荷或应力的过程中，或者在一些情况中在施加负荷或应力之后进行所述各种分析。

[0096] 示例性的膜110可具有至少25GPa的弹性模量和/或至少1.75GPa的硬度，但此范围外的一些组合也是可能的。在一些实施方式中，膜110可具有大于或等于50GPa或甚至大于或等于70GPa的弹性模量。例如，所述膜的弹性模量可为55GPa、60GPa、65GPa、75GPa、80GPa、85GPa或更高。在一个或多个实施方式中，膜110可具有的硬度高于3.0GPa。例如，膜110可具有5GPa、5.5GPa、6GPa、6.5GPa、7GPa、7.5GPa、8GPa、8.5GPa、9GPa、9.5GPa、10GPa或更高的硬度。可使用已知的常用于测定膜的弹性模量和硬度的金刚石纳米凹痕法来测量膜110的这些弹性模量和硬度值。示例性的金刚石纳米凹痕法可使用布氏金刚石压痕计(Berkovich diamond indenter)。

[0097] 本文所述的膜110还可具有小于约10MPa·$m^{1/2}$，或在一些情况中小于5MPa·$m^{1/2}$，或在一些情况中小于1MPa·$m^{1/2}$的破裂韧度。例如，所述膜可具有4.5MPa·$m^{1/2}$、4MPa·$m^{1/2}$、3.5MPa·$m^{1/2}$、3MPa·$m^{1/2}$、2.5MPa·$m^{1/2}$、2MPa·$m^{1/2}$、1.5MPa·$m^{1/2}$、1.4MPa·$m^{1/2}$、1.3MPa·$m^{1/2}$、1.2MPa·$m^{1/2}$、1.1MPa·$m^{1/2}$、0.9MPa·$m^{1/2}$、0.8MPa·$m^{1/2}$、0.7MPa·$m^{1/2}$、0.6MPa·$m^{1/2}$、0.5MPa·$m^{1/2}$、0.4MPa·$m^{1/2}$、0.3MPa·$m^{1/2}$、0.2MPa·$m^{1/2}$、0.1MPa·$m^{1/2}$或更小的破裂韧度。

[0098] 本文所述的膜110还可具有小于约0.1kJ/m^2，或在一些情况中小于0.01kJ/m^2的临界应变能量释放率($G_{IC}=K_{IC}^2/E$)。在一个或多个实施方式中，膜110可具有0.09kJ/m^2、0.08kJ/m^2、0.07kJ/m^2、0.06kJ/m^2、0.05kJ/m^2、0.04kJ/m^2、0.03kJ/m^2、0.02kJ/m^2、0.0075kJ/m^2、0.005kJ/m^2、0.0025kJ/m^2或更小的临界应变能量释放率。

[0099] 在一个或多个实施方式中，膜110可包括多个层。在一个或多个实施方式中，根据一个或多个层对于制品的平均弯曲强度的影响和/或如本文其它部分所述的所述层的失效应变、破裂韧度或临界应变能量释放率值，所述膜的每一层可表征为脆性的。在一个变化形式中，膜110中的层不需要具有相同的性质，例如弹性模量和/或破裂韧度。在另一变化形式中，膜110的层可包括相互不同的材料。

[0100] 膜110的组成或材料没有具体限定。膜110材料的一些非限制性例子包括氧化物，例如SiO_2、Al_2O_3、TiO_2、Nb_2O_5、Ta_2O_5；氮氧化物，例如SiO_xN_y、$SiAl_xO_yN_z$和AlO_xN_y；氮化物，例如

SiN_x、AlN_x、立方氮化硼和TiN_x；碳化物，例如SiC、TiC和WC；上述物质的组合，例如碳氧化物和碳-氮-氧化物(oxy-carbo-nitrides)(例如SiC_xO_y和$SiC_xO_yN_z$)；半导体材料，例如Si和Ge；透明导体，例如氧化铟锡、氧化锡、氟化的氧化锡、氧化锌铝或氧化锌；碳纳米管或石墨烯掺杂的氧化物；银或其它金属掺杂的氧化物；高含硅量的聚合物，例如高度固化的硅氧烷和硅倍半氧烷；金刚石或类金刚石碳材料；或者选择的金属膜可具有破裂性能。

[0101] 可通过真空沉积技术，例如化学气相沉积(例如等离子体强化化学气相沉积、大气压化学气相沉积或等离子体强化大气压化学气相沉积)、物理气相沉积(例如反应性或非反应性溅镀或者激光烧蚀)、热蒸发、电阻加热或电子束蒸发和/或原子层沉积，在玻璃基材120上设置膜110。也可使用基于液体的技术，例如溶胶涂覆或聚合物涂覆法，如旋涂、喷涂、狭缝拉制、滑动涂覆、绕线棒涂、刮涂/刀片涂布、气刀涂布、帘式涂布、凹印涂布和辊涂等，在玻璃基材120的一个或多个表面122、124上设置膜110。在一些实施方式中，在膜110和玻璃基材120之间、玻璃基材120和裂纹减缓层130之间、裂纹减缓层130的各层(如果有)之间、膜110的各层(如果有)之间和/或膜110和裂纹减缓层130之间，可能需要使用粘合促进剂，例如硅烷基材料。在一个或多个替代实施方式中，可将膜110设置在玻璃基材120上作为转移层。

[0102] 膜110的厚度可根据制品100的预计用途改变。在一个实施方式中，膜110的厚度可为约0.005-0.5μm，或为约0.01-20μm。在另一实施方式中，膜110的厚度可为约0.05-10μm、约0.05-0.5μm，约0.01-0.15μm或约0.015-0.2μm。

[0103] 在一些实施方式中，有益的是，在膜110中可包含具有以下任一折射率的材料：

[0104] (1)与玻璃基材120、裂纹减缓层130和/或其它膜或层的折射率相似的折射率，从而最小化光学干涉效应；

[0105] (2)调节至得到抗反射干涉效应的折射率(真实和/或假想的组分)；和/或

[0106] (3)调节至得到波长选择性反射或波长选择性吸收效应的折射率(真实和/或假想的组分)，从而例如获得UV或IR阻挡或折射，或调节至得到着色/染色效应。

[0107] 在一个或多个实施方式中，膜110可具有比玻璃基材120的折射率大的和/或比裂纹减缓层130的折射率大的折射率。在一个或多个实施方式中，所述膜的折射率为约1.7-2.2，或为约1.4-1.6，或为约1.6-1.9。

[0108] 膜110也可用于多种功能，也可与本文所述的具有与膜110相同或不同功能的膜或层整合。膜110可包括UV或IR光反射或吸收层、抗反射层、防眩光层、耐污层、自清洁层、耐刮擦层、阻挡层、钝化层、气密层、扩散阻挡层、抗指印层等。此外，膜110可包括导体或半导体层、薄膜晶体管层、EMI屏蔽层、破碎感应器、报警传感器、电致变色材料、光致变色材料、触摸传感层、或信息显示层。膜110和/或上述任意的层可包括着色剂或染色剂。当在制品100中整合了信息显示层时，制品100可形成触敏显示器、透明显示器或抬头显示器的部件。可能需要膜110具有干扰功能，其选择性地传输、反射或吸收不同波长或颜色的光。例如，膜110可在抬头显示器应用中选择性地反射目标波长。

[0109] 膜110的功能性质可包括光学性质、电学性质和/或机械性质，例如硬度、弹性模量、失效应变、耐摩擦性、机械耐久性、摩擦系数、导电性、电阻率、电子迁移率、电子或空穴载体掺杂、光折射率、密度、不透明度、透明度、反射率、吸收率、透射性等。当将膜110与玻璃基材120、裂纹减缓层130和/或包含在制品100中的其它膜组合后，这些功能性质基本保持

或甚至被改善。

[0110] 裂纹减缓层

[0111] 如本文所述，裂纹减缓层在有效界面140处提供了中等粘合能。裂纹减缓层130通过在有效界面处形成低韧性层提供了中等粘合能，其促进了裂纹偏转进入裂纹减缓层而不是膜110或玻璃基材120。裂纹减缓层130也可通过形成低韧性界面来提供中等粘合能。所述低韧性界面的特点是当施加指定负荷时，裂纹减缓层130从玻璃基材120或膜110中脱层。所述脱层引起了裂纹沿第一界面150或第二界面160偏转。裂纹也可沿第一和第二界面150和160的组合偏转，例如沿着可从第一界面穿过到另一个界面的路径。

[0112] 在一个或多个实施方式中，通过改善玻璃基材120和膜110之间的有效界面140处的有效粘合能，裂纹减缓层130提供了中等粘度。在一个或多个具体实施方式中，第一界面150和第二界面160中的一个或两个具有有效粘合能。在一个或多个实施方式中，所述有效粘合能可为小于或等于约5J/m^2、小于或等于约4.5J/m^2、小于或等于约4J/m^2、小于或等于约3.5J/m^2、小于或等于约3J/m^2、小于或等于约2.5J/m^2、小于或等于约2J/m^2、小于或等于约1.5J/m^2、小于或等于约1J/m^2或小于或等于约0.85J/m^2。所述有效粘合能的下限可为约0.1J/m^2或约0.01J/m^2。在一个或多个实施方式中，在第一界面和第二界面的一处或多处的有效粘合能可为约0.85-3.85J/m^2、约0.85-3J/m^2、约0.85-2J/m^2、以及约0.85-1J/m^2。在第一界面和第二界面的一处或多处的有效粘合能也可为约0.1-0.85J/m^2，或为约0.3-0.7J/m^2。根据一些实施方式，从环境温度上升至约600℃时，在第一界面和第二界面的一处或多处的有效粘合能基本保持恒定，或保持在目标范围内，例如从0.1J/m^2至约0.85J/m^2。在一些实施方式中，从环境温度上升至600℃时，所述界面的一处或多处的有效粘合能比玻璃基材的平均粘度粘合能低至少25％。

[0113] 在有效界面140、第一界面150和/或第二界面160具有中等粘度的实施方式中，至少一部分裂纹减缓层可在加载过程中从玻璃基材和/或膜中分离，所述加载引起在膜和/或裂纹减缓层中裂纹生长和/或裂纹形成。当至少一部分裂纹减缓层从玻璃基材120和/或膜110中分离时，这样的分离可包括裂纹减缓层与玻璃基材120和/或膜110(所述裂纹减缓层从其中分离)之间减少的粘性或没有粘性。在其它实施方式中，当仅一部分裂纹减缓层分离时，所述分离部分可被仍然粘附在玻璃基材120和/或膜110上的裂纹减缓层的部分完全或至少部分包围。在一个或多个实施方式中，当所述层叠制品在所述加载过程中以指定的应变值应变时，至少部分裂纹减缓层130可从膜110或玻璃基材120中的一个中分离。在一个或多个实施方式中，所述应变值可介于玻璃基材120的第一平均失效应变和膜110的平均失效应变之间。

[0114] 在一个或多个具体实施方式中，当源自膜110的裂纹桥接进入裂纹减缓层130(或跨过第二界面160)时，至少一部分裂纹减缓层130从膜110中分离。在具体实施方式中，当源自膜110的裂纹桥接进入裂纹减缓层130时，至少部分裂纹减缓层130从膜110中分离，作为在界面160处的粘合失效190(参加图9B)。在其它实施方式中，当源自玻璃基材120的裂纹桥接进入裂纹减缓层130(或跨过第一界面150)时，至少一部分裂纹减缓层130从玻璃基材120中分离。在另一具体实施方式中，当源自玻璃基材120的裂纹桥接进入裂纹减缓层130时，至少部分裂纹减缓层130从膜110中分离，作为在界面150处的粘合失效190(参加图9B)。如本文所用的，术语“粘合失效”是指基本限制在裂纹减缓层130、膜110和玻璃基材120之间的界

面150和160的一处或多处的裂纹蔓延。

[0115] 在不会引起裂纹生长和/或裂纹形成的负荷值下(即在低于玻璃基材的平均失效应变并且低于膜的平均失效应变的平均失效应变值下),裂纹减缓层不会从玻璃基材120和膜110中分离并仍然保持与它们粘合。不被理论所束缚,裂纹减缓层130的脱层或部分脱层减少了在玻璃基材120中的应力集中。因此,相信玻璃基材120中应力集中的减少使得玻璃基材120(最终是层叠的制品100)至破裂所需的负荷或应变值增加。在此方法中,与没有裂纹减缓层的层叠制品相比,裂纹减缓层130防止了所述层叠制品的平均弯曲强度的减少或增加。

[0116] 裂纹减缓层130的材料和厚度可用于控制玻璃基材120和膜110之间的有效粘合能。总体来说,两个表面之间的粘合能由以下等式给出(《用于预估表面和界面能,I.衍生和应用至界面张力的理论(A theory for the estimation of surface and interfacial energies.I.derivation and application to interfacial tension)》,L.A.Girifalco和R.J.Good,J.Phys.Chem.,V 61,p904):

[0117] $W=\gamma_1+\gamma_2-\gamma_{12}$ (6)

[0118] 其中,γ_1、γ_2和γ_{12}分别是表面1、表面2的表面能以及表面1和2的界面能。单独表面能通常是两个术语的组合;分散组分γ^d和极性组分γ^p

[0119] $\gamma=\gamma^d+\gamma^p$ (7)

[0120] 但所述粘合的主要原因是London分散力(γ^d)和极性力,例如氢键合(γ^p)时,界面能可通过以下等式给出(如上所述,Girifalco和R.J.Good的文献):

[0121] $$\gamma_{12}=\gamma_1+\gamma_2-2\sqrt{\gamma_1^d\gamma_2^d}-2\sqrt{\gamma_1^p\gamma_2^p} \quad (8)$$

[0122] 在(1)中替换(3)之后,粘合能大约可以下式计算:

[0123] $$W\sim 2\left[\sqrt{\gamma_1^d\gamma_2^d}+\sqrt{\gamma_1^p\gamma_2^p}\right] \quad (9)$$

[0124] 在上述等式(9)中,只考虑了粘合能的范德华力(和/或氢键合)部分。这包括极性-极性相互作用(Keesom)、极性-非极性相互作用(Debye)和非极性-非极性相互作用(London)。不过,也可存在其它吸引能,例如共价键合和静电键合。因此,以更普遍的形式,上述等式写为:

[0125] $$W\sim 2\left[\sqrt{\gamma_1^d\gamma_2^d}+\sqrt{\gamma_1^p\gamma_2^p}\right]+w_c+w_e \quad (10)$$

[0126] 其中w_c和w_e是共价和静电粘合能。等式(10)阐述了粘合能是四种表面能参数加上了共价和静电能(如果有)的函数。可通过选择裂纹减缓层130的材料以控制范德华(和/或氢)键合和/或共价键合来获得合适的粘合能。

[0127] 直接测量薄膜的粘合能是有挑战性的,该粘合能包括裂纹减缓层130和玻璃基材120或膜110之间的粘合能。相反地,可通过插入薄刀片并测量裂纹长度就可以测得两片玻璃之间的键的键强度。在与具有涂层或表面改性的较厚载体结合的薄玻璃的情况中,键粘合能γ通过以下等式与载体的杨氏模量E_1、载体厚度t_{w1}、薄玻璃模量E_2、薄玻璃厚度t_{w2}、刀片厚度t_b和裂纹长度L有关,所述等式由下述等式(11)给出。

[0128] $$\gamma = \frac{3t_b^2 E_1 t_{w1}^3 E_2 t_{w2}^3}{16L^4(E_1 t_{w1}^3 + E_2 t_{w2}^3)} \quad (11)$$

[0129] 等式(11)可用于近似得到裂纹减缓层130和玻璃基材120或膜110之间的粘合能(例如分别在界面150和160处的粘合能)。例如,两个玻璃基材(例如一个厚的,一个薄的)之间的粘合能可用等式(11)测量作为对照。随后可通过进行表面处理将各种玻璃基材样品制备成对照玻璃基材(例如厚载体基材)。表面处理是具体裂纹减缓层130的示例。表面处理后,将经处理的玻璃基材与相当于用作对照的薄基材的薄玻璃基材结合。随后可用等式(11)测量经处理的样品的粘合能,并且随后将所述粘合能与从玻璃对照样品的相当的测量中得到的结果进行比较。

[0130] 在一个或多个实施方式中,裂纹减缓层130可形成优选的裂纹蔓延路径而不是在膜110和玻璃基材120之间桥接。换而言之,裂纹减缓层130可将在膜110和玻璃基材120中的一个中形成并向膜110和玻璃基材120中的另一个蔓延的裂纹偏转进入裂纹减缓层130。在这样的实施方式中,所述裂纹可通过裂纹减缓层130以基本平行于第一界面150或第二界面160中的至少一个的方向蔓延。如图9A所示,裂纹形成了粘合失效180,其被限制在裂纹减缓层130中。如本文中所用的,术语"粘合失效"是指基本被限制在裂纹减缓层130中的裂纹蔓延。

[0131] 当裂纹减缓层130用于生成如图9所示的内聚失效180时,在所述实施方式中,裂纹减缓层130提供了优选的裂纹蔓延路径。裂纹减缓层130可使得源自膜110或玻璃基材120中的并进入到裂纹减缓层130的裂纹保持在所述裂纹减缓层中。或者或除此之外,裂纹减缓层130有效地限制了源自膜110和玻璃基材120中的裂纹生长进入到所述膜和玻璃基材中的另一个中。这些行为可单独或一起表征裂纹偏转。在此方式中,所述裂纹从膜110和玻璃基材120之间的桥接中偏转。在一个或多个实施方式中,裂纹减缓层130可提供具有低破裂韧度和/或低临界应变能量释放率的低韧性层或界面,这可促进裂纹偏转进入到裂纹减缓层130中而不是通过所述裂纹减缓层进入到膜110和/或玻璃基材120中。如本文所用,"促进"包括形成裂纹偏转进入到裂纹减缓层130中而不是蔓延进入到玻璃基材120或膜110中的有利条件。"促进"也可包括为进入和/或通过裂纹减缓层130而不是进入玻璃基材120或膜110的裂纹蔓延形成较少曲折路径。

[0132] 裂纹减缓层130可具有相对低的破裂韧度以提供低韧性的裂纹减缓层,这将在下文中进一步详细阐述。在所述实施方式中,裂纹减缓层130可具有的破裂韧度为玻璃基材120或膜110的破裂韧度的约50%或小于50%。在更具体的实施方式中,裂纹减缓层130的破裂韧度可为玻璃基材120或膜110的破裂韧度的约25%或小于25%。例如,裂纹减缓层130可具有小于或等于约1MPa·$m^{1/2}$、小于或等于约0.75MPa·$m^{1/2}$、小于或等于约0.5MPa·$m^{1/2}$、小于或等于约0.4MPa·$m^{1/2}$、小于或等于约0.3MPa·$m^{1/2}$、小于或等于约0.25MPa·$m^{1/2}$、小于或等于约0.2MPa·$m^{1/2}$、小于或等于约0.1MPa·$m^{1/2}$、以及所有这些范围或子范围之间的破裂韧度。

[0133] 根据一个或多个实施方式,裂纹减缓层130具有的平均失效应变比膜110的平均失效应变大。在一个或多个实施方式中,裂纹减缓层130可具有的平均失效应变等于或大于约0.5%、0.7%、1%、1.5%、2%、或甚至4%。裂纹减缓层130可具有0.6%、0.8%、0.9%、

1.1%、1.2%、1.3%、1.4%、1.6%、1.7%、1.8%、1.9%、2.2%、2.4%、2.6%、2.8%、3%、3.2%、3.4%、3.6%、3.8%、5%或6%或更大的平均失效应变。在一个或多个实施方式中，膜110可具有1.5%、1.0%、0.7%、0.5%或甚至0.4%或更小的平均失效应变。膜110可具有1.4%、1.3%、1.2%、1.1%、0.9%、0.8%、0.6%、0.3%、0.2%、0.1%或更小的平均失效应变。玻璃基材120的平均失效应变可大于膜110的平均失效应变，在一些情况中可大于裂纹减缓层130的平均失效应变。在一些特定实施方式中，裂纹减缓层130可具有比玻璃基材高的平均失效应变，以最小化在玻璃基材上的裂纹减缓层的任何不利的机械作用。

[0134] 根据一个或多个实施方式的裂纹减缓层130可具有比膜110的临界应变能量释放率大的临界应变能量释放率($G_{IC}=K_{IC}^2/E$)。在其它例子中，所述裂纹减缓层可具有比所述玻璃基材的临界应变能量释放率小0.25倍或小0.5倍的临界应变能量释放率。在特定实施方式中，裂纹减缓层的临界应变能量释放率可为小于或等于约0.1kJ/m^2、小于或等于约0.09kJ/m^2、小于或等于约0.08kJ/m^2、小于或等于约0.07kJ/m^2、小于或等于约0.06kJ/m^2、小于或等于约0.05kJ/m^2、小于或等于约0.04kJ/m^2、小于或等于约0.03kJ/m^2、小于或等于约0.02kJ/m^2、小于或等于约0.01kJ/m^2、小于或等于约0.005kJ/m^2、小于或等于约0.003kJ/m^2、小于或等于约0.002kJ/m^2、小于或等于约0.001kJ/m^2；但在一些实施方式中，裂纹减缓层的临界应变能量释放率大于约0.0001kJ/m^2(即大于约0.1J/m^2)。

[0135] 裂纹减缓层130的折射率可大于玻璃基材120的折射率。在一个或多个实施方式中，裂纹减缓层130的折射率可小于膜110的折射率。在更具体的实施方式中，裂纹减缓层130的折射率可在玻璃基材120和膜110的折射率之间。例如，裂纹减缓层130的折射率可为约1.45-1.95、约1.5-1.8、或约1.6-1.75。或者，裂纹减缓层可具有基本与玻璃基材相同的折射率，或者与玻璃基材相比，在可见波长范围(例如450-650nm)的大部分上可具有大于或小于0.05个折射率单位的折射率。

[0136] 在一个或多个实施方式中，裂纹减缓层130能承受高温处理。所述处理可包括真空沉积法，例如化学气相沉积(例如等离子体强化的化学气相沉积)、物理气相沉积(例如反应性或非反应性喷溅或激光烧蚀)、热蒸发或电子束蒸发和/或原子层沉积。在一个或多个特定实施方式中，所述裂纹减缓层能承受真空沉积工艺，在所述工艺中通过真空沉积，将设置在玻璃基材120上的膜110和/或其它膜沉积在裂纹减缓层130上。如本文中所用，术语“承受”包括裂纹减缓层130对温度的耐受超过100℃、200℃、300℃、400℃、500℃、600℃以及可能甚至更高的温度。在一些实施方式中，如果在所述玻璃基材上(以及在裂纹减缓层130上)沉积膜110和/或其它膜之后，裂纹减缓层130经历了小于或等于10%、小于或等于8%、小于或等于6%、小于或等于4%、小于或等于2%、小于或等于1%的重量损失，那么可认为裂纹减缓层130能承受真空沉积或高温处理工艺。在其中所述裂纹减缓层经历了重量损失的沉积工艺(或沉积工艺之后的测试)可包括高于或等于约100℃、高于或等于约200℃、高于或等于约300℃、高于或等于约400℃的温度；富含特定气体(例如氧气、氮气、氩气等)的环境；和/或可在高真空(例如10^{-6}Torr)下、大气条件下和/或两个压力之间(例如10mTorr)的压力下进行沉积的环境如本文将要讨论的，具体地，可选择的用于形成裂纹减缓层130的材料具有高温耐受(即承受高温工艺，例如真空沉积工艺的能力)和/或其环境耐受(即承受富含特定气体或在指定压力下的环境的能力)。这些耐受可包括高温耐受、高真空耐受、低真空排气、对于等离子体或离子化的气体的高耐受、对于臭氧的高耐受、对于UV的高耐受、对于溶

剂的高耐受或对于酸或碱的高耐受。在一些情况中，可选择裂纹减缓层130通过根据ASTM E595的排气测试。在一个或多个实施方式中，相对于不含有裂纹减缓层130的制品，包括裂纹减缓层130的制品可具有改善的平均弯曲强度换而言之，与包括玻璃基材120和膜110但不包括裂纹减缓层130的制品相比，包括玻璃基材120、膜110和裂纹减缓层130的制品具有较高的平均弯曲强度。

[0137] 在一个或多个实施方式中，裂纹减缓层130可包括等离子体聚合的聚合物。等离子体聚合包括在大气压或减压下聚合物薄膜的沉积以及从源气体的等离子体激发(例如DC或RF平行板，电感耦合等离子体(ICP)电子回旋共振(ECR)下游微波或RF等离子体)。示例性的源气体包括氟碳烃源(包括CF_4、CHF_3、C_2F_6、C_3F_6、C_2F_2、CH_3F、C_4F_8、氯氟烃或氢氯氟烃)；烃，例如烷烃(包括甲烷、乙烷、丙烷、丁烷)、烯烃(包括乙烯、丙烯)、炔烃(包括乙炔)和芳烃(包括苯、甲苯)；氢；和气体气体源例如SF_6。等离子体聚合形成了一层高度交联的材料。反应条件和源气体的控制可用于控制所述膜的厚度、密度、和化学性质以使所述官能团适合所需的应用。

[0138] 在一个或多个实施方式中，所述等离子体聚合的聚合物可包括一种或多种等离子体聚合的含氟聚合物、等离子体聚合的烃聚合物、等离子体聚合的硅氧烷聚合物和等离子体聚合的硅烷聚合物。其中所述等离子体聚合的聚合物包括等离子体聚合的含氟烃，所述材料可以是由如上所述的形成聚合物的含氟烃源气体和氟化的蚀刻剂形成的真空沉积的材料。因此，在一些实施方式中，所述裂纹减缓层可包括氟。所述氟可衍生自含氟气体(例如CHF_3、C_4F_8、CF_4、C_2F_6、C_3F_8、NF_3和SF_6)。在所述实施方式中，含氟烃源气体和氟化的蚀刻剂先后或同时流动以获得所需的层和层的厚度。

[0139] 在一个或多个实施方式中，所述等离子体聚合的烃可包括由挥发气体和任选的氢形成的真空沉积的材料。所述挥发气体可包括烷烃(C_nH_{2n+2})、烯烃(C_nH_{2n})、炔烃(C_nH_{2n-2})或它们的组合，其中$n<8$。在使用等离子体聚合的硅烷聚合物的实施方式中，所述材料可是真空沉积的材料并可由硅烷源材料和任选的氧化剂形成。所述硅烷源材料可包括通式R_xSiX_{4-x}，其中R是烷基或芳基有机基团，X包括氢、卤素或烷氧基中的一种。所述任选的氧化剂可包括氧、臭氧、一氧化二氮、二氧化碳、水蒸汽、过氧化氢和/或它们的组合。

[0140] 在一个或多个实施方式中，裂纹减缓层130可包括硅烷，其与等离子体聚合的硅烷聚合物不同。在一个或多个实施方式中，所述硅烷可包括溶液沉积的硅烷和/或气相沉积的硅烷，其不使用等离子体形成。所述硅烷可包括脂族硅烷和/或芳族硅烷。在一些实施方式中，所述硅烷可包括通式R_xSiX_{4-x}，其中R包括氟、烷基或任选的氟化的或氯化的芳基有机基团，X包括卤素或烷氧基。

[0141] 在一个或多个实施方式中，所述裂纹减缓层可包括金属，例如Al、Cu、Ti、Fe、Ag、Au或气体相似金属和它们的组合。在一些实施方式中，可使用非常薄的金属膜(例如约1-100nm、约1-50nm、和/或约1-10nm)来改善在界面的一处或多处的粘性，同时保持相对高的光学透射性(例如大于50％或大于80％的光学透射性)。

[0142] 在一个或多个实施方式中，裂纹减缓层130可包括：多孔氧化物，例如SiO_2、SiO、SiO_x、Al_2O_3、TiO_2、ZrO_2、Nb_2O_5、Ta_2O_5、GeO_2和本领域已知的相似材料；本文中他处提及的多孔型膜，例如多孔氧化铟锡、多孔氧化铝锌、或多孔氟化的氧化锡；多孔氮化物或碳化物，例如Si_3N_4、AlN、TiN、TiC；多孔碳氧化物和碳-氮-氧化物，例如SiC_xO_y和$SiC_xO_yN_z$；多孔半导体，例

如Si或Ge；多孔氮氧化物，例如SiO_xN_y、AlO_xN_y或$SiAl_xO_yN_z$；多孔金属，例如Al、Cu、Ti、Fe、Ag、Au或其它金属。

[0143] 在一些情况中，裂纹减缓层130包括无机材料。所述无机材料可包括金属氟化物(例如CaF_2、BaF_2、AlF_3、MgF_2、SrF_2、LaF_3、YF_3和镧系三氟化物)。在一些实施方式中，裂纹减缓层130包括两种或更多种金属氟化物。在裂纹减缓层130中使用的金属氟化物可通过各种包括但不限于大量真空沉积技术(如电子束蒸发)的方法，作为离散的膜沉积在玻璃基材120上。有利的是，在裂纹减缓层130中使用的离散金属氟化物膜和其它无机金属可作为离散膜原位沉积，随后使用所述真空沉积技术沉积膜110。可在所述多层膜沉积顺序中保持洁净度。此外，可通过在单一真空室中在玻璃基材120上沉积多层膜来减少制造时间。

[0144] 包含在裂纹减缓层130中的无机材料也可包括至少部分衍生自玻璃基材120的反应产物。在这些实施例的一些中，可通过在玻璃基材120上沉积等离子体聚合的聚合物和/或在玻璃基材120的表面(例如在界面150处)选择性蚀刻某些玻璃组成来形成裂纹减缓层130。在一些情况中，使用低压等离子体处理(例如约50m Torr)进行所述沉积和/或蚀刻。根据一些实施方式，用于形成所述等离子体聚合的聚合物和/或蚀刻玻璃基材120的含氟源气体包括但不限于CHF_3、C_4F_8、CF_4、C_2F_6、C_3F_8、NF_3和SF_6。

[0145] 如图10A和10B所示，在一些示例性的实施方式中，可控制CHF_3和CF_4之比以影响裂纹减缓层130的等离子体协助的沉积和/或玻璃基材120的蚀刻从而形成或发展裂纹减缓层130。例如高百分比的CF_4(即在图10A和10B的x-轴上的$CF_4/(CF_4+CHF_3)$接近1.0和/或超过1.0)可用于有效地蚀刻来自玻璃表面的Si和B，同时氟化同样存在于玻璃表面的Al、Ca和Mg。这些氟化物以及其它物质的形成可减少裂纹减缓层130和玻璃基材120和膜110之间的粘合能。例如高百分比的CHF_3(即图10A和10B的x-轴上的$CF_4/(CF_4+CHF_3)$接近0)可用于在玻璃基材120的表面处形成富碳含氟聚合物层或区域，用作裂纹减缓层130。事实上，图10A证明了当在等离子体协助的裂纹减缓层130的形成中使用纯的CHF_3时相对高的碳含量。此外，所述用作裂纹减缓层130的富碳含氟聚合物膜以及其它聚合物膜的形成也可减少层130与玻璃基材120和膜110之间的粘合能。

[0146] 在其它实施方式中，含氟蚀刻气体(例如CF_4、C_2F_6、C_3F_8、NF_3和SF_6)可与等离子体协助的处理一起使用以从存在于玻璃基材120表面的SiO_2和B_2O_3中蚀刻Si和/或B。同时，这些蚀刻剂可在玻璃基材120的Al_2O_3、CaO和MgO组成中氟化Al、Ca和/或Mg。来自最初包含在基材中的金属的这些金属氟化物的形成，例如AlF_x、CaF_x和/或MgF_x，和/或裂纹减缓层130中SiO_2和B_2O_3的量的局部减少可减少玻璃基材120和膜110之间的整体粘合能，甚至在后续高温处理后也可减少所述粘合能。此外，含氟聚合物形成的气体(例如)可用于形成含氟聚合物膜和/或在玻璃基材120表面处的区域从而形成裂纹减缓层130。通过所述含氟气体的不同组成形成的这些金属氟化物和含氟聚合物膜的组合，也可用于形成可作为裂纹减缓层130的膜和/或在玻璃基材120表面处的区域。以此方式形成的裂纹减缓层130也可减少玻璃基材120和膜110之间的整体粘合能，对含有所述基材和膜的制品的后续热处理和/或与形成膜110有关的升高的温度具有受限的敏感性。

[0147] 在一个或多个实施方式中，裂纹减缓层130可以是连续层或不连续层。如图5A-5C所示，当所述裂纹减缓层是不连续层时，在其上设置了裂纹减缓层130的第一相对表面122可包括暴露区域132(或不包括裂纹减缓层130的区域)和包括裂纹减缓层130的区域。如图

5B所示，裂纹减缓层130的图案可包括被暴露区域132(或不包括裂纹减缓层130的区域)围绕的所述材料的离散岛。或者，如图5C所示，裂纹减缓层130可形成材料的连续基质，其中暴露区域132(或不包括裂纹减缓层130的区域)被裂纹减缓层130围绕。裂纹减缓层130可覆盖第一相对表面122区域的约50％、约60％、约70％、约80％、约90％或约100％。沿第一相对表面的基本所有区域(在其上设置了裂纹减缓层130)，裂纹减缓层130的厚度可是均匀的。在一个或多个替代实施方式中，裂纹减缓层的厚度可变化以提供较小厚度的区域和较大厚度的区域。厚度的变化可存在于裂纹减缓层是连续或不连续处。

[0148] 裂纹减缓层可通过各种方法设置在膜110和玻璃基材120之间。可使用真空沉积技术，例如化学气相沉积(例如等离子体强化化学气相沉积、大气压化学气相沉积或等离子体强化的大气压化学气相沉积)、物理气相沉积(例如反应性或非反应性溅镀、热蒸发、电子束蒸发或者激光烧蚀)、热蒸发、电阻加热或电子束蒸发和/或原子层沉积，来设置裂纹减缓层130.一个或多个实施方式中的裂纹减缓层130可具有较高的温度耐受性，对UV臭氧或等离子处理的稳定性、UV透明性、对环境老化的稳定性、真空中的低脱气等。在所述膜也通过真空沉积形成的情况中，裂纹减缓层和膜可在相同或相似的真空沉积室中形成，或使用相同或相似的涂覆设备形成。

[0149] 也可使用基于液体的沉积技术设置裂纹减缓层130，例如含有溶胶或含有聚合物的方法，例如旋涂、喷涂、狭缝拉制、滑动涂覆、绕线棒涂、刮涂/刀片涂布、气刀涂布、帘式涂布、辊涂、凹印涂布等和其它本领域已知的方法。

[0150] 在一个或多个实施方式中，裂纹减缓层130可包括多孔层，或更具体地包括纳米多孔层。如本文所用，术语“纳米多孔”包括具有传统定义的“孔”(例如开口或空穴)的材料，也包括密度或弹性模量比具有相同或相似化学组成但完全致密材料的预期密度或预期弹性模量更低的材料。因此，纳米多孔层中的“孔”可采用柱状空穴形式、原子空位形式、球形孔形式、晶粒或颗粒之间的空隙形式、低密度或变化密度的区域形式、或任何其它导致所述纳米多孔层的密度或弹性模量宏观减少的几何形式。对于具有纳米级孔且没有光散射或非常低的光散射的材料，孔隙度的体积分数可使用已知的方法从折射率测量中预估。在一个或多个实施方式中，孔隙度的体积分数可大于约5％、大于约10％或大于约20％。在一些实施方式中，孔隙度的体积分数可小于约90％、或小于约60％，以在处理和终端使用过程中保持纳米多孔层的机械耐久性。

[0151] 所述纳米多孔层可基本透光且没有光散射，例如，其光学透射率雾度为小于或等于10％、小于或等于9％、小于或等于8％、小于或等于7％、小于或等于6％、小于或等于5％、小于或等于4％、小于或等于3％、小于或等于2％、小于或等于1％和它们之间的所有范围和子范围。如本文所述，纳米多孔层的透射雾度可通过控制平均孔径来控制。纳米多孔层中的示例性的平均孔径可包括小于或等于200nm、小于或等于100nm、小于或等于90nm、小于或等于80nm、小于或等于70nm、小于或等于60nm、小于或等于50nm、小于或等于40nm、小于或等于30nm、小于或等于20nm、小于或等于10nm、小于或等于5nm和它们之间的所有范围和子范围。这些孔径可由光散射测量预估，或直接使用透射电子显微镜(TEM)和其它已知的方法分析。

[0152] 在一个或多个实施方式中，裂纹减缓层130中的纳米多孔层可包括无机材料。在一些情况中，所述纳米多孔层中的无机材料可包括金属和/或氟。根据一些实施方式，所述纳米多孔层中的无机材料可包括金属氟化物(例如CaF_2、BaF_2、AlF_3、MgF_2、SrF_2、LaF_3、YF_3和镧

系三氟化物)。以纳米多孔层形式包含在所述裂纹减缓层(例如裂纹减缓层130)中的无机材料也可包括至少部分衍生自所述基材(例如玻璃基材120)的反应产物。在一个或多个具体实施方式中,所述裂纹减缓层仅包括纳米多孔层且是遍布的纳米多孔。纳米多孔层可包括无机材料或者可不含有机材料。在一个或多个实施方式中,所述裂纹减缓层可包括具有低固有膜应力的无机纳米多孔层。在具体实施方式中,可使用在裂纹减缓层中控制固有膜应力的技术(例如真空沉积)(相对于例如一些溶胶涂覆工艺)形成所述裂纹减缓层。固有膜应力的控制也能控制其它机械性能,例如裂纹减缓层的失效应变。

[0153] 可使用小心控制的沉积方法,例如真空室中轻微过压的气体、低温沉积、沉积速率控制、和等离子体和/或离子束能力改善,来控制裂纹减缓层的孔隙率和机械性能。虽然气相沉积方法是常用的,但可使用其它已知的方法以为裂纹减缓层提供所需的孔隙率和/或机械性能。例如,包括纳米多孔层的裂纹减缓层也可通过湿化学或溶胶方法形成,例如旋涂、浸涂、狭缝/狭槽涂覆、辊涂、凹印涂覆、和喷涂。可通过使用随后溶解或热分解的孔形成剂(例如嵌段共聚物孔形成剂)、相分离方法或在保留部分空穴的颗粒之间的空隙中浇铸微粒或纳米微粒层来将孔隙率引入到湿涂覆的纳米多孔层中。

[0154] 在一些实施方式中,所述纳米多孔层可具有与玻璃基材和/或膜和/或其它层(如本文所述)相似的折射率,以最小化光学干涉效应。此外或或者,所述纳米多孔层可具有调节至获得抗反射干涉效应的折射率。可通过控制纳米多孔层的纳米孔隙率在某种程度上设计纳米多孔层的折射率。例如,在一些情况中,希望选择具有相对高折射率的材料,例如Al_2O_3、TiO_2、Nb_2O_5、Si_3N_4或AlN,其当被制备成具有目标孔隙程度的纳米多孔层时可具有在约1.4-1.8范围内的中值折射率,或者可具有接近于所述玻璃基材(例如在约1.45-1.6的范围内)的折射率。使用本领域已知的“有效折射率”模型可使纳米多孔层的折射率与孔隙率值相关。

[0155] 裂纹减缓层130的厚度(包括所述裂纹减缓层厚度变化处的平均厚度)可为约0.001-10μm(1-10,000nm)、或为约0.005-0.5μm(5nm至约500nm)、约0.01-0.5μm(10nm至约500nm)、约0.02-0.2μm(20nm至约200nm);不过在一些情况中,所述膜可薄得多,例如,裂纹减缓层130可是厚度为约0.1-1nm的单分子“单层”。在一个或多个实施方式中,裂纹减缓层130的厚度为约0.02-10μm、约0.03-10μm、约0.04-10μm、约0.05-10μm、约0.06-10μm、约0.07-10μm、约0.08-10μm、约0.09-10μm、约0.1-10μm、约0.01-9μm、约0.01-8μm、约0.01-7μm、约0.01-6μm、约0.01-5μm、约0.01-4μm、约0.01-3μm、约0.01-2μm、约0.01μm至约1微米、约0.02μm至约1微米、约0.03-1μm、约0.04-0.5μm、约0.05-0.25μm或约0.05-0.15μm。在一个或多个具体实施方式中,所述裂纹减缓层的厚度可为小于或等于约30nm、小于或等于约20nm、小于或等于约10nm、小于或等于约5nm、小于或等于约4nm、小于或等于约3nm、小于或等于约2nm或小于或等于约1nm。

[0156] 在一个或多个实施方式中,玻璃基材120、膜110和/或裂纹减缓层130的厚度彼此之间可以是特定的。例如,所述裂纹减缓层的厚度可小于或等于所述膜的厚度的10倍。在另一例子中,当膜110的厚度为约85nm时,裂纹减缓层130的厚度为小于或等于约850nm。在另一例子中,裂纹减缓层130的厚度可为约35-80nm,膜110的厚度可为约30-300nm。在一个变化形式中,所述裂纹减缓层的厚度小于或等于所述膜的厚度的9倍、8倍、7倍、6倍、5倍、4倍、3倍或2倍。在另一变化形式中,所述膜的厚度和所述裂纹减缓膜的厚度各自都小于约10μm、

小于约5μm、小于约2μm、小于约1μm、小于约0.5μm或小于约0.2μm。在一些实施方式中，裂纹减缓层130厚度与膜110厚度的比例可为约1:1-1:8、约1:2-1:6、约1:3-1:5或约1:3-1:4。在另一变化形式中，所述裂纹减缓层的厚度小于约0.1μm，所述膜的厚度比所述裂纹减缓层大。

[0157] 制品的一个或多个实施方式包括裂纹减缓层130，其含有等离子体聚合的聚合物、硅烷、金属或它们的组合。在这样的实施方式中，当使用裂纹减缓层130时，膜110保持功能性质(例如光学性质、电学性质和机械性质)，制品110保留其平均弯曲强度。在这样的实施方式中，膜110可包括一层或多层透明导电氧化物层，例如氧化铟锡层或耐刮擦层，例如AlOxNy、AlN和它们的组合。此外，可强化或更具体地，化学强化玻璃基材120。

[0158] 此外或或者，包括一层或多层氧化铟锡层、耐刮擦层(例如AlOxNy、AlN和它们的组合)、易清洁层、抗反射层、抗指印层等的膜110，以及包括等离子体聚合的聚合物、硅烷、金属或它们的组合的裂纹减缓层130形成了堆叠体，其中所述堆叠体具有整体低的光学反射率。例如，在450-650nm、420-680nm或甚至400-700nm可见波长范围内，所述堆叠体的总体(或总)反射率可为小于或等于15%、小于或等于10%、小于或等于8%、小于或等于7%、小于或等于6.5%、小于或等于6%、小于或等于5.5%。上述反射率数值可存在于一些实施方式中，这些实施方式包括一个裸露的(或未涂覆的)玻璃界面的反射率(约为未涂覆的玻璃界面本身反射率的4%)，或者可表征为玻璃基材的第一主表面以及设置在第一主表面上的膜和层(以及相关界面)的反射率(不包括从所述玻璃基材未涂覆的第二主表面得到的4%反射率)。在一些情况中，当玻璃基材的一个或多个主表面被密封物折射率为约1.45-1.65的典型密封物(即额外的膜或层)覆盖时，在450-650nm、420-680nm或甚至400-700nm可见波长范围内，仅由所述膜堆叠结构和膜-玻璃涂覆的界面得到的反射率(除去了未涂覆的玻璃界面的反射率)可小于约5%、4%、3%、2%或甚至小于约1%。此外，根据以下常用关系式，堆叠结构可具有高光学透射率，这是指低的反射率和低的吸收率：透射率＝100%－反射率－吸收率。在450-650nm、420-680nm或甚至400-700nm的可见波长范围内，堆叠结构的透射率值(当忽略与玻璃基材或单独密封层有关的反射率和吸收率)可大于约75%、80%、85%、90%、95%或甚至98%。

[0159] 制品的一个或多个实施方式包括含有气相沉积的纳米多孔SiO_2的裂纹减缓层130。在所述实施方式中，当使用裂纹减缓层130时，膜110保持功能性质(例如光学性质、电学性质和机械性质)，制品110保留其平均弯曲强度，或者相对于包含膜110和玻璃基材120而不含裂纹减缓层130的相似制品，具有改善的平均弯曲强度。在所述实施方式中，膜110可包括一层或多层透明导电的氧化物层，例如氧化铟锡层、耐刮擦层、易清洁层、抗反射层、抗指印层等。此外，可强化或更具体地，化学强化玻璃基材120。在这些实施方式中，由于本文他处提及的温度、真空和环境耐受因素，如本文所述使用裂纹减缓层可用于一些应用。

[0160] 可通过改变膜110、裂纹减缓层130和/或玻璃基材120的一种或多种性质来调节制品100的光学性质。例如，在约400-700nm的可见波长范围内，制品100可具有小于或等于15%、小于或等于10%、小于或等于8%、小于或等于7%、小于或等于6.9%、小于或等于6.8%、小于或等于6.7%、小于或等于6.6%、小于或等于6.5%、小于或等于6.4%、小于或等于6.3%、小于或等于6.2%、小于或等于6.1%和/或小于或等于6%的总反射率。如上文所述，范围可进一步改变，并且膜堆叠体/涂覆的玻璃界面本身的范围已在上文中列举。在

更具体的实施方式中，本文所述的制品100可具有比不包括裂纹减缓层130的制品更低的平均反射率和更高的平均弯曲强度。在一个或多个替代实施方式中，可通过改变玻璃基材120、膜110和/或裂纹减缓层130的厚度来调整制品100的光学性质、电学性质或机械性质中的至少两个。此外或或者，可通过改善玻璃基材120、膜110和/或裂纹减缓层130的厚度来调整或改善制品100的平均弯曲强度。

[0161] 制品100可包括一种或多种设置在玻璃基材上的额外的膜。在一个或多个实施方式中，可在膜110上或在与所述膜相对的主表面上设置一层或多层额外的膜。可设置额外的膜与膜110直接接触。在一个或多个实施方式中，所述额外的膜可位于：1)玻璃基材120和裂纹减缓层130之间；2)裂纹减缓层130和膜110之间。在一个或多个实施方式中，裂纹减缓层130和膜110可都位于玻璃基材120和额外的膜之间。所述额外的膜可包括保护性层、粘合层、平面化的层、防碎层、光粘合层、显示层、偏振层、吸光层、反射改性界面层、耐刮擦层、阻挡层、钝化层、气密层、扩散阻挡层和它们的组合，以及本领域已知的其它层以具有这些功能或具有有关的功能。合适的保护性层或阻挡层的例子包括含有SiO_x、SiN_y、SiO_xN_y、其它相似材料和它们的组合的层。可改进所述层以匹配或补偿膜110、裂纹减缓层130和/或玻璃基材120的光学性质。例如，可选择具有与裂纹减缓层130、膜110或玻璃基材120相似的折射率的保护性层。对本领域普通技术人员而言显而易见的是，由于各种原因，可插入具有改变的折射率和/或厚度的多个额外的膜。可进一步改进或优化额外膜(以及裂纹减缓层130和膜110)的折射率、厚度和其它性质，而不背离本发明的精神。在其它情况中，例如可在裂纹减缓层130可比膜具有更高折射率处使用替代膜设计。

[0162] 在一个或多个实施方式中，所述制品100可用于信息显示设备和/或触摸传感设备中。在一个或多个实施方式中，制品100可是层叠结构的部分，例如作为用于汽车或飞行器窗的玻璃-聚合物-玻璃层叠的安全玻璃。在这些层叠体中用作内层的示例性的聚合物材料是PVB(聚乙烯醇缩丁醛)，并且可使用许多本领域已知的其它中间层材料。此外，对于层叠玻璃结构有各种选项，其不作具体限制。在最终应用中的制品100可以是弯曲的或者成形的，例如在汽车挡风玻璃、天窗或侧窗中。由于设计或机械原因，制品100的厚度可变化；例如制品100可以是边缘处比制品的中央处厚。制品100可经过酸抛光，或者以其他方式处理，以消除或减少表面缺陷的影响。

[0163] 本发明的第二方面涉及使用本文所述制品的覆盖玻璃应用。在一个或多个实施方式中，所述覆盖玻璃可包括层叠制品，所述层叠制品具有玻璃基材120(其可经强化或不经强化)、包括硬材料例如AlO_xN_y、AlN、SiO_xN_y、$SiAl_vO_xN_y$、Si_3N_4和它们的组合的耐刮擦膜、以及裂纹减缓层130。所述层叠的制品可包括在所述层叠的制品上用于减少反射和/或提供易于清洁或抗指印表面的一层或多层额外膜。

[0164] 本发明的另一方面涉及包括本文所述的制品的触摸感应设备。在一个或多个实施方式中，所述触摸感应设备可包括玻璃基材120(其可被强化或不强化)、含有透明导电氧化物的膜110和裂纹减缓层130。所述透明导电氧化物可包括氧化铟锡、氧化铝锌、氟化的氧化锡或本领域已知的其它物质。在一个或多个实施方式中，膜110非连续地设置在玻璃基材120上。换而言之，膜110可设置在玻璃基材120的离散区域内。具有所述膜的离散区域形成了图案化的或经涂覆的区域(未显示)，而没有膜的离散区域形成了未图案化的或未经涂覆的区域(未显示)。在一个或多个实施方式中，通过以下方法形成所述图案化的或经涂覆的

区域和未图案化的或未经涂覆的区域：在玻璃基材120的表面上连续地设置膜110，随后在离散区域中选择性蚀刻掉膜110从而在纳米离散区域中没有膜110。可使用蚀刻剂，例如水溶液中的HCl或$FeCl_3$，如购自仟斯公司(Transene Co.)的市售TE-100蚀刻剂来蚀刻掉膜110。在一个或多个实施方式中，裂纹减缓层130没有被蚀刻剂显著降解或去除。或者，膜110可选择性地设置在玻璃基材120表面的离散区域上以形成图案化的或经涂覆的区域和未图案化的或未经涂覆的区域。

[0165] 在一个或多个实施方式中，未经涂覆的区域具有与经涂覆的区域的总反射率相似的总反射率。在一个或多个具体实施方式中，在约450-650nm、约420-680nm或甚至约400-700nm的可见波长范围内，未图案化的或未经涂覆的区域的总反射率与图案化的或经涂覆的区域的总反射率的差别为小于或等于约5％、小于或等于4.5％、小于或等于4％、小于或等于3.5％、小于或等于3％、小于或等于2.5％、小于或等于2.0％、小于或等于1.5％或甚至小于或等于1％。

[0166] 根据本发明的另一方面，包括裂纹减缓层130和膜110的制品100具有在触摸感应设备中使用所述制品时可接受的电阻，所述膜110可包括氧化铟锡或其它透明导电氧化物。在一个或多个实施方式中，当存在于本文所述的制品中时，膜110具有小于或等于约100欧姆/平方、小于或等于80欧姆/平方、小于或等于50欧姆/平方、或甚至小于或等于30的薄层电阻。在所述实施方式中，所述膜可具有小于或等于约200nm、小于或等于150nm、小于或等于100nm、小于或等于80nm、小于或等于50nm或甚至小于或等于35nm的厚度。在一个或多个具体实施方式中，当存在于所述制品中时，所述膜具有小于或等于$10x\ 10^{-4}$欧姆-厘米、小于或等于$8x\ 10^{-4}$欧姆-厘米、小于或等于$5x\ 10^{-4}$欧姆-厘米或甚至小于或等于$3x\ 10^{-4}$的电阻。因此，当存在于本文所述的制品100中时，膜110可优选地保持在触摸感应应用中(包括投射电容触摸感应设备)使用的透明导电氧化物膜和其它所述膜所预期的电学性能和光学性能。

[0167] 本文公开的内容也可应用于具有不相互作用或不用于显示的制品的制品；例如可将所述制品用于以下情况：具有用于显示并可相互作用的玻璃前侧、以及在非常广义的范围内可称为“装饰性”的后侧的设备，所述“装饰性”是指后侧可被“画上”一些颜色、具有艺术效果或关于生产的信息、型号和序列编号、纹理或其它特征。

[0168] 本公开内容的另一方面涉及形成制品100的方法。在一个或多个实施方式中，所述方法包括提供玻璃基材120，在所述玻璃基材的第一主表面上设置膜110以形成两者之间的有效界面，以及控制所述有效界面的有效粘合能。在一个或多个实施方式中，所述方法包括将有效粘合能控制到小于约$4J/m^2$。在一个或多个实施方式中，控制有效粘合能包括在设置所述膜之前，在玻璃基材120的表面(例如一个或多个主表面122、124和/或一个或多个次表面)上设置裂纹减缓层130。换而言之，控制有效粘合能包括在膜110和玻璃基材120之间设置裂纹减缓层130。

[0169] 在形成制品100的方法中，裂纹减缓层130可包括氟，并且在一些情况中可进一步包括金属。根据一些实施方式，裂纹减缓层130包括金属氟化物。裂纹减缓层130还可包括含有氟的无机金属氟化物化合物。在一些实施方式中，所述氟可衍生自一种或多种含氟气体(例如CHF_3、C_4F_8、CF_4、C_2F_6、C_3F_8、NF_3和SF_6)。根据一些形成制品100的方法的其它实施方式，控制界面的有效粘合能的步骤可包括含氟气体和基材(例如玻璃基材120)之间进行反应的

步骤，从而裂纹减缓层130中的金属至少部分地从基材中衍生。

[0170] 在一个或多个实施方式中，所述方法包括通过真空沉积方法设置膜110和/或裂纹减缓层130。在具体的实施方式中，所述真空沉积方法可使用的温度为至少约100℃、200℃、300℃、400℃以及它们之间的所有范围和子范围。在一些实施方式中，可通过湿法工艺形成裂纹减缓层130。

[0171] 在一个或多个具体实施方式中，所述方法包括控制裂纹减缓层130和/或膜110的厚度。本文所公开的裂纹减缓层和/或膜的厚度的控制可通过控制用于形成裂纹减缓层和/或膜的一种或多种方法进行，从而以所希望或所限定的厚度应用所述裂纹减缓层和/或膜。在更具体的实施方式中，所述方法包括控制裂纹减缓层130和/或膜110的厚度，以保持玻璃基材120的平均弯曲强度和/或膜110的功能性质。

[0172] 在一个或多个替代实施方式中，所述方法包括控制裂纹减缓层130和/或膜的连续性。控制裂纹减缓层130的连续性可包括形成连续的裂纹减缓层并去除裂纹减缓层中选择的区域以形成不连续的裂纹减缓层。在其它实施方式中，控制裂纹减缓层的连续性可包括选择性地形成裂纹减缓层以形成不连续的裂纹减缓层。所述实施方式可使用遮蔽、蚀刻剂和它们的组合以控制所述裂纹减缓层的连续性。

[0173] 在一个或多个替代实施方式中，所述方法包括当将裂纹减缓层130设置在玻璃基材120上时但在设置膜110之前，控制裂纹减缓层130的表面能。在制备的中间阶段控制裂纹减缓层的表面能可用于建立可重现的制备方法。在一个或多个实施方式中，所述方法包括将裂纹减缓层130的表面能(如当裂纹减缓层130没有被覆盖并暴露于空气中时所测量的)控制到小于约70mJ/m^2或更低、60mJ/m^2或更低、50mJ/m^2或更低、40mJ/m^2或更低、30mJ/m^2或更低、20mJ/m^2或更低，但在一些情况中大于约15mJ/m^2。在一个或多个实施方式中，前述表面能值和范围包括极性和分散体组分，并可通过适用已知的理论模型来测量，所述模型由S.Wu(1971)开发成三种测试液体：水、二碘甲烷(diodomethane)和十六烷的三个接触角(参见：S.Wu,J.Polym.Sci C,34,19,1971)。

[0174] 在一个或多个实施方式中，所述方法可包括在裂纹减缓层130中形成孔隙率。所述方法可任选地包括如本文另外所述的控制裂纹减缓层的孔隙率。所述方法可进一步包括通过裂纹减缓层的沉积和制造工艺的控制来控制裂纹减缓层和/或膜的固有膜应力。

[0175] 如本文所述，所述方法可包括在玻璃基材120上设置额外的膜。在一个或多个实施方式中，所述方法可包括在所述玻璃基材上设置额外的膜从而在玻璃基材120和裂纹减缓层130之间、裂纹减缓层130和膜110之间设置额外的膜，或者从而膜110在裂纹减缓层130和额外的膜之间。或者，所述方法可包括在玻璃基材120设置了所述膜的表面相对主表面上设置额外的膜。

[0176] 在一个或多个实施方式中，所述方法包括在所述玻璃基材上设置裂纹减缓层130、膜110和/或额外的膜之前或之后强化玻璃基材120。可通过化学强化或其它方式强化玻璃基材120。在玻璃基材120上设置裂纹减缓层130之后但在所述玻璃基材上设置膜110之前强化玻璃基材120。在玻璃基材120上设置裂纹减缓层130和膜110之后但在所述玻璃基材上设置额外的膜(如果有)之前强化玻璃基材120。当不使用额外的膜时，可在玻璃基材上设置裂纹减缓层130和膜110之后强化玻璃基材120。

[0177] 以下实施例表示本发明的某些非限制性实施方式。

[0178] 实施例1A-1E。

[0179] 通过提供包括以下组成的玻璃基材来形成实施例1A-1E：61mol％≤SiO_2≤75mol％、7mol％≤Al_2O_3≤15mol％、0mol％≤B_2O_3≤12mol％、9mol％≤Na_2O≤21mol％、0mol％≤K_2O≤4mol％、0mol％≤MgO≤7mol％、0mol％≤CaO≤3mol％和0mol％≤SnO_2≤1mol％。玻璃基材的厚度为0.7毫米。通过离子交换强化所述玻璃基材以提供约690MPa的表面压缩应力(CS)和约24μm的压缩层深度(DOL)。通过以下方式进行所述离子交换工艺：在熔融硝酸钾(KNO_3)浴中浸没所述玻璃基材，所述熔融硝酸钾浴被加热至约350-450℃的温度。将所述玻璃基材浸没在所述浴中经过3-8小时以获得表面CS和压缩DOL。所述离子交换工艺完成后，用购自横滨油脂工业公司(Semiclean KG)，温度为约50℃的2％浓度的KOH清洁溶液清洁实施例1A-1E的玻璃基材。

[0180] 用ICP室将包括等离子体聚合的含氟聚合物的裂纹减缓层设置在实施例1C-1E的强化的玻璃基材上。在60秒沉积工艺中沉积裂纹减缓层，所述沉积工艺在约25℃的温度下，使用流速分别为40sccm和20sccm的C_4F_8气体和H_2气体的混合物，在约5mT的压力下，线圈上为1500W 13.56MHz RF，压盘上为50W 13.56MHz RF。用膜组合前，测量的裂纹减缓层的表面能为约19-24mJ/m^2。用使用去离子水、十六烷和二碘甲烷的接触角测量法测量所述表面能。使用电子束蒸发工艺将包含Cr的膜设置在实施例1B-1E的每个上。比较例1A不包含裂纹减缓层或膜，比较例B包含膜但不含裂纹减缓层。在实施例1C-1E上沉积所述膜之前，将每个实施例1A-1E在约$2x10^{-7}$托尔的压力下加热至约120℃，随后冷却至室温。表1中提供的厚度测量通过光谱椭圆测量法测量。

[0181] 表1：实施例1A-1E。

[0182]

实施例	裂纹减缓层厚度	膜厚度
1A (比较例)	无	无
1B (比较例)	无	30 nm
1C	6 nm	30 nm
1D	6 nm	30 nm
1E	6 nm	30 nm

[0183] 如图6所示，环叠环失效负荷测试用于证明实施例1A-1E的平均弯曲强度的保留。对于环叠环失效负荷测试，将具有膜和/或裂纹减缓层的侧置于张力中。环叠环失效负荷测试参数包括1.6mm的接触半径、1.2mm/分钟的十字头速度、0.5英寸的负荷环直径和1英寸的支撑环直径。测试前，在要测试的样品两侧都放置粘性膜以容纳破碎的玻璃碎片。

[0184] 如在图6中所示，添加裂纹减缓层使得制品保留与不含有裂纹减缓层或膜的玻璃基材(比较例1A)大约相同的平均弯曲强度。此外，具有裂纹减缓层的制品具有比仅含有膜而没有裂纹减缓层的强化的和不强化的玻璃基材(即比较例1B)高的平均弯曲强度，仅含有膜而没有裂纹减缓层的强化的和不强化的玻璃基材具有显著减少的平均弯曲强度。

[0185] 实施例2：纳米多孔裂纹减缓层。

[0186] 通过提供0.7mm厚离子交换强化的铝硅酸盐玻璃基材来制备实施例2A-2G。所述玻

璃基材包括以下组成:61mol%≤SiO_2≤75mol%、7mol%≤Al_2O_3≤15mol%、0mol%≤B_2O_3≤12mol%、9mol%≤Na_2O≤21mol%、0mol%≤K_2O≤4mol%、0mol%≤MgO≤7mol%、0mol%≤CaO≤3mol%和0mol%≤SnO_2≤1mol%。所述玻璃基材在温度为约350-450℃的KNO_3熔融盐浴中进行离子交换3-8小时。所述离子交换玻璃基材的压缩应力为约687MPa,离子交换层深度为约24微米。随后在温度为约50-70℃的KOH清洁溶液(1-4%,横滨油脂工业公司)中用40-110KHz的超声搅拌来清洁所述玻璃基材,用在同样频率范围内超声波用去离子水冲洗并且干燥所述玻璃基材。

[0187] 让实施例2A的玻璃基材裸露,不在其上设置层或膜。用SiO前体材料的电阻热蒸发以5埃/秒的沉积速率、$7.3x10^{-4}$托尔的沉积压力、100sccm氧气流速、100sccm氩气流速以及约25℃的初始基材温度在实施例2B、2C、2F和2G的每个玻璃基材上沉积纳米多孔SiO_2层,所述初始基材温度由于沉积工艺产生的热量而在沉积过程上升至约50℃。得到的纳米多孔SiO_2层在550nm波长处具有1.38的折射率,从而得到预估孔隙率为21%。用纳米压痕法测得所述纳米多孔SiO_2层的弹性模量为20GPa。实施例2B和2F包括厚度为约200nm的纳米多孔SiO_2层,实施例2C和2G包括厚度为约500nm的纳米多孔SiO_2层。

[0188] 用厚度为约100nm的氧化铟锡(ITO)膜进一步涂覆实施例2D-2E(不包括纳米多孔层)与实施例2F和2G(每个都包括纳米多孔层)的玻璃基材。用溅射法和KDF的903i型ITO涂覆系统形成所述ITO膜。使用同样购自KDF的SnO_2:In2O3=10:90(重量)的溅射靶。在15毫托尔的压力下用5sccm流速的90:10混合的Ar:O_2,95sccmAr流速和1000W DC电源溅射所述ITO膜。沉积后,在空气中以200℃将实施例2E-2G退火60分钟。不对实施例2D进行退火。表2汇总了实施例2A-2G的属性和工艺。

[0189] 表2:实施例2A-2G。

[0190]

实施例	纳米多孔 SiO_2 层厚度	ITO 膜厚度	退火温度	退火时间
实施例 2A (比较例)	无	无	不适用	不适用
实施例 2B (比较例)	200 nm	无	不适用	不适用
实施例 2C (比较例)	500 nm	无	不适用	不适用
实施例 2D (比较例)	无	100 nm	无	不适用

[0191]

实施例 2E (比较例)	无	100 nm	200 ℃	60 分钟
实施例 2F	200 nm	100 nm	200 ℃	60 分钟
实施例 2G	500 nm	100 nm	200 ℃	60 分钟

[0192] 以与实施例1A-1E同样的方法评估实施例2A-2G的平均弯曲强度。如图7和8所示，相比于实施例2D和2E(仅包括ITO膜)，实施例2F和2G(每个都包括设置在玻璃基材和ITO膜之间的气相沉积的纳米多孔SiO_2层)具有改善的强度。与实施例2A(其是裸露的玻璃基材)相比，实施例2D和2E也具有显著减少的平均弯曲强度。不包含ITO膜的实施例2B和2C具有与实施例2A相同的平均弯曲强度，这表明纳米多孔SiO_2层并没有使玻璃基材的强度降级。

[0193] 仅包含100nm的ITO膜并经退火的实施例2D将制品的威布特征强度降低至约106kgf。在实施例2F和2G中，在玻璃基材和100nm的ITO膜(具有相同的退火循环)之间添加200-500nm多孔SiO_2层使特征弯曲强度增加至175-183kgf。

[0194] 在试验性筛选中，沉积在纳米多孔SiO_2层顶部上沉积的ITO膜具有与直接沉积在玻璃基材上的ITO膜(没有中间的纳米多孔SiO_2层)相当的电阻水平。对于实施例2D-2G薄层电阻范围为35-95欧姆/平方(对应于小于约$10x10^{-4}$欧姆-厘米的电阻率)。

[0195] 实施例3:含有氧氮化铝膜的纳米多孔无机裂纹减缓层。

[0196] 通过提供1.0mm厚离子交换强化的铝硅酸盐玻璃基材来制备实施例3A-3B。所述玻璃基材包括以下组成:61mol%≤SiO_2≤75mol%、7mol%≤Al_2O_3≤15mol%、0mol%≤B_2O_3≤12mol%、9mol%≤Na_2O≤21mol%、0mol%≤K_2O≤4mol%、0mol%≤MgO≤7mol%、0mol%≤CaO≤3mol%和0mol%≤SnO_2≤1mol%。所述玻璃基材在温度为约350-450℃的KNO_3熔融盐浴中进行离子交换3-8小时以提供强化的玻璃基材。所述强化的玻璃基材的压缩应力为约885MPa，离子交换层深度为约42微米。随后在温度为约50-70℃的KOH清洁溶液(1-4%，横滨油脂工业公司)中用40-110KHz的超声搅拌来清洁所述玻璃基材，用在同样频率范围内超声波用去离子水冲洗并且干燥所述玻璃基材。

[0197] 让比较例3A的5个玻璃基材裸露，不在其上设置层或膜。用SiO前体材料的电阻热蒸发以5埃/秒的沉积速率、$9.0x10^{-4}$托尔的沉积压力、150sccm氧气流速、100sccm氩气流速以及约25℃的初始基材温度在实施例3B的5个玻璃基材上沉积纳米多孔SiO_2层，所述初始基材温度由于沉积工艺产生的热量而在沉积过程上升至约50℃。随后，在约0.75毫托尔的压力下，在流速为115sccm的氩气、流速为50sccm的氮气和流速为4sccm的氧气存在下，用2000nm厚的AlO_xN_y膜通过由铝靶的反应性溅射进一步涂覆实施例3B的5个样品。DC电源以4000W供应。以约70埃/分钟的沉积速率形成AlO_xN_y膜。表3总结了实施例3A-3B的属性和平均强度值。如在表3中可看到的，在该组中未涂覆的玻璃样品(比较例3A)的平均强度为约330kgf，在此情况中以RoR(环叠环)失效负荷表示的5个测试样品的平均值计算。实施例3B样品的平均强度为约391kgf。考虑到平均强度值的标准偏差，本领域普通技术人员可容易地理解两个样品组(比较例3A和实施例3B)的强度分布是统计学上相似的或基本相同的。威布分布分析得到了相似的统计学结论。如比较例2B所示，直接设置在相似玻璃基材上的相似的2000nm厚AlO_xN_y膜产生了约140-160kgf的RoR平均失效负荷值。因此，相对于不含裂纹减缓层的相同或基本一致的制品，实施例3B的裂纹减缓层在涂覆的玻璃强度中得到了显著改善。

[0198] 表3:实施例3A-3B。

[0199]

实施例	纳米多孔 SiO_2 层厚度	AlO_xN_y 膜厚度	平均强度(RoR 中的平均失效负荷,kgf)	失效负荷的标准偏差,kgf
实施例 3A (比较例)	无	无	330	28.1
实施例 3B	2000 nm	2000 nm	391	71.5

[0200] 实施例4:由蚀刻气体形成的裂纹减缓层。

[0201] 通过提供0.7mm厚玻璃基材来制备实施例4A-4B3,所述玻璃基材品牌为Eagle XG®,购自康宁公司。随后在温度为约50-70℃的KOH清洁溶液(1-4%,横滨油脂工业公司)中用40-110KHz的超声搅拌来清洁所述玻璃基材,用在同样频率范围内超声波用去离子水冲洗并且干燥所述玻璃基材。随后,在1.2托尔、500W时300sccm的氧气流速下,将所述基材暴露于由Branson ICP生成的氧气等离子体中300秒。

[0202] 让实施例4A的玻璃基材裸露,不在其上设置层或膜。实施例4B1-4B3的玻璃基材包括在ICP室中以约50毫托尔的压力,通过等离子体协助的在CF_4蚀刻气体中暴露形成的裂纹减缓层。通过将裂纹减缓层分别暴露于蚀刻剂中6s、60s和600s,在实施例4B1-4B3的玻璃基材上形成裂纹减缓层。

[0203] 用XPS测量实施例4A-4B3的玻璃基材的表面以评估表面组成。XPS测量的结果示于表11。作为对比,实施例4A证明了相当高水平的硼、氧和硅,表明含有可观量SiO_2和B_2O_3的基材玻璃组合物。如图11所示,用CF_4蚀刻的玻璃基材(实施例4B1-4B3)证明了随着蚀刻剂暴露时间的增加逐渐降低的氧、硅和硼的水平。此外,在这些样品中氟、钙和镁水平增加与蚀刻剂暴露时间有关。,该数据证明使用CF_4的这些玻璃基材的等离子体协助的蚀刻氟化了这些基材的表面,留下了AlF_x、CaF_x和MgF_x化合物并优选地从所述表面中去除了SiO_2和B_2O_3。这些AlF_x、CaF_x和MgF_x金属氟化物组成了在这些玻璃基材上形成的裂纹减缓层。

[0204] 实施例5:含有通过等离子体协助的氟化形成的裂纹减缓层的玻璃基材的粘合能。

[0205] 通过提供与在实施例4中使用的同样的玻璃基材(即Eagle XG玻璃)来制备实施例5A1-5A3。随后如上述实施例4中所述的方法清洁所述玻璃基材。

[0206] 实施例5A1的玻璃基材包括在ICP室中以约50毫托尔的压力,通过等离子体协助的在CF_4蚀刻气体中暴露形成的裂纹减缓层。测得的实施例5A1基材的碳覆盖率为约22%。实施例5A2的玻璃基材包括在ICP室中以约50毫托尔的压力,通过等离子体协助的在30份CF_4蚀刻气体和10份C_4F_8聚合物形成气体中暴露形成的裂纹减缓层。测得的实施例5A2基材的碳覆盖率为约79%,证明在玻璃基材的表面上形成了氟碳聚合物层。最后,实施例5A3的玻璃基材包括在RIE室中以约50毫托尔的压力,通过等离子体协助的在CF_4蚀刻气体中暴露形成的裂纹减缓层。测得的实施例5A3基材的碳覆盖率为约9%。

[0207] 随后将含有通过等离子体协助氟化形成的裂纹减缓层的实施例5A1-5A3的玻璃基材(即载体)结合至与载体基材组成相当的玻璃基材。随后这些层叠制品经过对应于等式(11)的测试,以获得表明裂纹减缓层的粘合强度的粘合能。这些测量的结果与退火温度的关系图示于图12中。所述对比提供了暴露于典型后处理温度后的粘合能的说明。具体地,一

些实施例5A1-A3的经处理的基材在不同温度下经过了退火10分钟以模拟与在裂纹减缓层上的膜沉积有关的升高的温度和/或模拟用于具体应用的与基材的后制备热处理有关的热处理。结果证明，所有样品证明上升至400℃时约500mJ/m^2或更少的相对中等的粘合能，表明裂纹减缓层会协助保留玻璃基材强度。此外，含有氟碳层的实施例5A2样品表明在上升至600℃时粘合能没有不利的增加。

[0208] 实施例6：具有通过等离子体协助的氟化形成的裂纹减缓层和金属氟化物沉积的玻璃、氧化铝和二氧化硅表面的粘合能。

[0209] 通过提供与实施例4和5相同的基材制备实施例6A1-A3、6B和6C。以与实施例4和5相同的方式清洁所述基材。

[0210] 实施例6A1的玻璃基材包括在ICP室中以约50毫托尔的压力，将包含通过等离子体协助的在CF_4蚀刻气体中暴露形成的裂纹减缓层。首先通过沉积SiO_2层将实施例6A2的玻璃基材的表面改性，随后在ICP室中以约50毫托尔的压力，通过等离子体协助的在CF_4蚀刻气体中暴露形成裂纹减缓层。通过等离子体强化的化学气相沉积(“PECVD”)形成SiO_2层(约100-130mm厚)。相似地，首先通过沉积Al_2O_3层将实施例6A3的玻璃基材的表面改性，随后在ICP室中以约50毫托尔的压力，通过等离子体协助的在CF_4蚀刻气体中暴露形成裂纹减缓层。通过反应性溅射形成Al_2O_3层(约3nm厚)。最后，分别包括CaF_2和MgF_2裂纹减缓层的每个实施例6B和6C的玻璃基材通过电子束蒸发形成。将CaF_2和MgF_2层每个都设置成约20nm厚。

[0211] 随后将包含通过等离子体协助的氟化或如离散的金属氟化物层一样通过电子束蒸发形成的裂纹减缓层的实施例6A1-A3、6B和6C的玻璃基材(即载体)结合至与载体基材组成相当的玻璃基材。随后这些层叠制品经过对应于等式(11)的测试，以获得表明裂纹减缓层的粘合强度的粘合能。这些测量的结果与退火温度的关系图示于图13中。具体地，一些实施例13A1-A3、13B和13C的经处理的基材在不同温度下经过了退火10分钟以模拟与在裂纹减缓层上的膜沉积有关的升高的温度和/或模拟用于具体应用的与基材的后制备热处理有关的热处理。

[0212] 如图13中的结果所证明的，所有样品证明上升至300℃时约500mJ/m^2或更少的相对中等的粘合能，表明裂纹减缓层会协助保留玻璃基材强度。在与实施例6A1-A3相关的粘合能数据比较中，显然上升至约500℃时经CF_4处理的波及具有相对低的粘合能，而经CF_4处理的SiO_2和涂覆了Al_2O_3的玻璃分别在300℃和400℃时经历了粘合能的急剧增加。这意味着，当上升至500℃时玻璃的氟化(实施例6A1)有效地缓和了粘合能，而SiO_2和Al_2O_3的氟化(实施例6A2和6A3)没有所述益处。同样，玻璃中其它组分(不是SiO_2和Al_2O_3)的氟化显然提供了有益的和温度相关的粘合能稳定性。相信玻璃中的那些“其它组分”是金属氧化物，例如CaO、MgO和其它。于是，含有离散的CaF_2和MgF_2的裂纹减缓层的实施例6B和6C中的玻璃基材在上升至600℃时分别具有不高于约500mJ/m^2的粘合能。

[0213] 实施例7：含有电子束沉积的CaF_2裂纹减缓层和Cr膜的玻璃基材的环叠环强度。

[0214] 通过提供1.0mm厚离子交换强化的碱土硼铝硅酸盐玻璃基材来制备实施例7A、7B和7C1-C4。所述玻璃基材包含的组分为至少约50mol％SiO_2、至少约10mol％R_2O(包括Na_2O)、Al_2O_3，其中-0.5mol％≤Al_2O_3(mol％)-R_2O(mol％)≤2mol％、以及B_2O_3，其中B_2O_3(mol％)-(R_2O(mol％)-Al_2O_3(mol％))≥4.5mol％。所述玻璃基材在温度为约350-450℃的KNO_3熔融盐浴中进行离子交换3-8小时。所述离子交换玻璃基材的压缩应力为约883MPa，离子交换层

深度为约41.3微米。随后在温度为约50-70℃的KOH清洁溶液(1-4%,横滨油脂工业公司)中用40-110KHz的超声搅拌来清洁所述玻璃基材,用在同样频率范围内超声波用去离子水冲洗并且干燥所述玻璃基材。

[0215] 让实施例7A的玻璃基材裸露,不在其上设置裂纹减缓层或膜。用3000Å Cr膜制备实施例7B的玻璃基材,但不包括裂纹减缓层。通过电子束蒸发技术沉积Cr膜。实施例7C1-C4的玻璃基材每个都包括CaF_2裂纹减缓层,其通过电子束蒸发技术设置在所述玻璃基材的表面。实施例7C1-C4中CaF_2裂纹减缓层的厚度分别为200Å、500Å、1000Å和2000Å。此外,实施例7C1-C4的基材还包括3000Å Cr膜。

[0216] 如图14所示,环叠环失效负荷测试用于证明实施例7A、7B和7C1-C4的平均弯曲强度的保留。对于环叠环失效负荷测试,将具有膜和/或裂纹减缓层的侧置于张力中。环叠环失效负荷测试参数包括1.6mm的接触半径、0.5英寸的负荷环直径和1英寸的支撑环直径。根据ASTM C1499进行测试过程。测试前,在要测试的样品两侧都放置粘性膜以容纳破碎的玻璃碎片。

[0217] 如在图14中所示,添加CaF_2裂纹减缓层使得制品(实施例7C1-C4)保留与不含有CaF_2裂纹减缓层或Cr膜的玻璃基材(比较例7A)大约相同的平均弯曲强度。此外,具有CaF_2裂纹减缓层的制品具有比仅含有Cr膜而没有裂纹减缓层的强化的和不强化的玻璃基材(即比较例7B)高的平均弯曲强度和高的特征强度值(σ_o),仅含有Cr膜而没有裂纹减缓层的强化的和不强化的玻璃基材具有显著减少的平均弯曲强度和特征强度。

[0218] 实施例8:含有电子束沉积的BaF_2裂纹减缓层和Cr膜的玻璃基材的环叠环强度。

[0219] 通过提供与实施例14相同的基材制备实施例8A、8B和8C1-C2。让实施例8A的玻璃基材裸露,不在其上设置裂纹减缓层或膜。用3000Å Cr膜制备实施例8B的玻璃基材,但不包括裂纹减缓层。通过电子束蒸发技术沉积Cr膜。实施例8C1-C2的玻璃基材每个都包括BaF_2裂纹减缓层,其通过电子束蒸发技术设置在所述玻璃基材的表面。实施例8C1-C2中BaF_2裂纹减缓层的厚度分别为500Å和1000Å。此外,实施例8C1-C2的基材还包括3000Å Cr膜。

[0220] 如图15所示,环叠环失效负荷测试用于证明实施例8A、8B和8C1-C2的平均弯曲强度的保留。对于环叠环失效负荷测试,将具有膜和/或裂纹减缓层的侧置于张力中。环叠环失效负荷测试参数包括1.6mm的接触半径、0.5英寸的负荷环直径和1英寸的支撑环直径。根据ASTM C1499进行测试过程。测试前,在要测试的样品两侧都放置粘性膜以容纳破碎的玻璃碎片。

[0221] 如在图15中所示,添加BaF_2裂纹减缓层使得制品(实施例8C1-C2)保留与不含有BaF_2裂纹减缓层或Cr膜的玻璃基材(比较例8A)大约相同的平均弯曲强度。此外,具有BaF_2裂纹减缓层的制品具有比仅含有Cr膜而没有裂纹减缓层的强化的和不强化的玻璃基材(即比较例8B)高的平均弯曲强度和高的特征强度值(σ_o),仅含有Cr膜而没有裂纹减缓层的强化的和不强化的玻璃基材具有显著减少的平均弯曲强度和特征强度。

[0222] 实施例16:含有电子束沉积的MgF_2裂纹减缓层和Cr膜的玻璃基材的环叠环强度。

[0223] 通过提供与实施例14相同的基材制备实施例9A、9B和9C。让实施例9A的玻璃基材裸露,不在其上设置裂纹减缓层或膜。用3000ÅCr膜制备实施例9B的玻璃基材,但不包括裂纹减缓层。通过电子束蒸发技术沉积Cr膜。实施例9C的玻璃基材每个都包括MgF_2裂纹减缓

层，其通过电子束蒸发技术设置在所述玻璃基材的表面。实施例9C中的MgF_2裂纹减缓层的厚度为1000Å。此外，实施例9C的基材还包括3000Å Cr膜。

[0224] 如图16所示，环叠环失效负荷测试用于证明实施例9A、9B和9C的平均弯曲强度的保留。对于环叠环失效负荷测试，将具有膜和/或裂纹减缓层的侧置于张力中。环叠环失效负荷测试参数包括1.6mm的接触半径、0.5英寸的负荷环直径和1英寸的支撑环直径。根据ASTM C1499进行测试过程。测试前，在要测试的样品两侧都放置粘性膜以容纳破碎的玻璃碎片。

[0225] 如在图16中所示，添加1000Å厚的MgF_2裂纹减缓层使得制品(实施例9C)保留与不含有MgF_2裂纹减缓层或Cr膜的玻璃基材(比较例9A)大约相同的平均弯曲强度。此外，具有MgF_2裂纹减缓层的制品具有比仅含有Cr膜而没有裂纹减缓层的强化的和不强化的玻璃基材(即比较例9B)高的平均弯曲强度和高的特征强度值(σ_o)，仅含有Cr膜而没有裂纹减缓层的强化的和不强化的玻璃基材具有显著减少的平均弯曲强度和特征强度。

[0226] 实施例17：含有电子束沉积的CaF_2裂纹减缓层和ITO膜的玻璃基材的环叠环强度。

[0227] 通过提供与实施例14相同的基材制备实施例10A、10B和10C。

[0228] 让实施例10A的玻璃基材裸露，不在其上设置裂纹减缓层或膜。用1000Å氧化铟锡(“ITO”)膜制备实施例10B的玻璃基材，但不包括裂纹减缓层。在10毫托尔的压力下通过从10:90(重量)SnO_2:In_2O_3氧化物靶DC溅射沉积所述ITO膜。实施例10C的玻璃基材每个都包括CaF_2裂纹减缓层，其通过电子束蒸发技术设置在所述玻璃基材的表面。实施例10C中CaF_2裂纹减缓层的厚度为500Å。此外，实施例10C的基材还包括1000Å ITO膜。

[0229] 如图17所示，环叠环失效负荷测试用于证明实施例10A、10B和10C的平均弯曲强度的保留。对于环叠环失效负荷测试，将具有膜和/或裂纹减缓层的侧置于张力中。环叠环失效负荷测试参数包括1.6mm的接触半径、0.5英寸的负荷环直径和1英寸的支撑环直径。根据ASTM C1499进行测试过程。测试前，在要测试的样品两侧都放置粘性膜以容纳破碎的玻璃碎片。

[0230] 如在图17中所示，添加500Å厚的CaF_2裂纹减缓层使得制品(实施例10C)保留与不含有CaF_2裂纹减缓层或ITO膜的玻璃基材(比较例10A)大约相同的平均弯曲强度。此外，具有CaF_2裂纹减缓层的制品具有比仅含有ITO膜而没有裂纹减缓层的强化的和不强化的玻璃基材(即比较例10B)高的平均弯曲强度和高的特征强度值(σ_o)，仅含有ITO膜而没有裂纹减缓层的强化的和不强化的玻璃基材具有显著减少的平均弯曲强度和特征强度。

[0231] 实施例18：含有电子束沉积的BaF_2裂纹减缓层和ITO膜的玻璃基材的环叠环强度。

[0232] 通过提供与实施例17相同的基材制备实施例11A、11B和11C1-C2。让实施例11A的玻璃基材裸露，不在其上设置裂纹减缓层或膜。用1000Å氧化铟锡(“ITO”)膜制备实施例11B的玻璃基材，但不包括裂纹减缓层。在10毫托尔的压力下通过从10:90(重量)SnO_2:In_2O_3氧化物靶DC溅射沉积所述ITO膜。实施例11C1-C2的玻璃基材每个都包括BaF_2裂纹减缓层，其通过电子束蒸发技术设置在所述玻璃基材的表面。实施例11C1-C2中BaF_2裂纹减缓层的厚度分别为1000Å和2000Å。此外，实施例11C1-C2的基材还包括1000Å ITO膜。

[0233] 如图18所示，环叠环失效负荷测试用于证明实施例11A、11B和11C的平均弯曲强度的保留。对于环叠环失效负荷测试，将具有膜和/或裂纹减缓层的侧置于张力中。环叠环失效负荷测试参数包括1.6mm的接触半径、0.5英寸的负荷环直径和1英寸的支撑环直径。根据

ASTM C1499进行测试过程。测试前，在要测试的样品两侧都放置粘性膜以容纳破碎的玻璃碎片。

[0234] 如在图18中所示，添加BaF_2裂纹减缓层使得制品(实施例8C1-C2)保留与不含有BaF_2裂纹减缓层或ITO膜的玻璃基材(比较例11A)大约相同的平均弯曲强度。此外，具有BaF_2裂纹减缓层的制品具有比仅含有ITO膜而没有裂纹减缓层的强化的和不强化的玻璃基材(即比较例11B)高的平均弯曲强度和高的特征强度值(σ_o)，仅含有ITO膜而没有裂纹减缓层的强化的和不强化的玻璃基材具有显著减少的平均弯曲强度和特征强度。

[0235] 尽管已经用有限数量的用于说明目的的实施方式描述了本发明，但是本领域技术人员得益于本发明的公开，会理解能设计出其他的实施方式而不偏离本文所揭示的本发明范围。因此，本领域技术人员可进行各种修改、改动和选择，而不背离本发明的精神和范围。

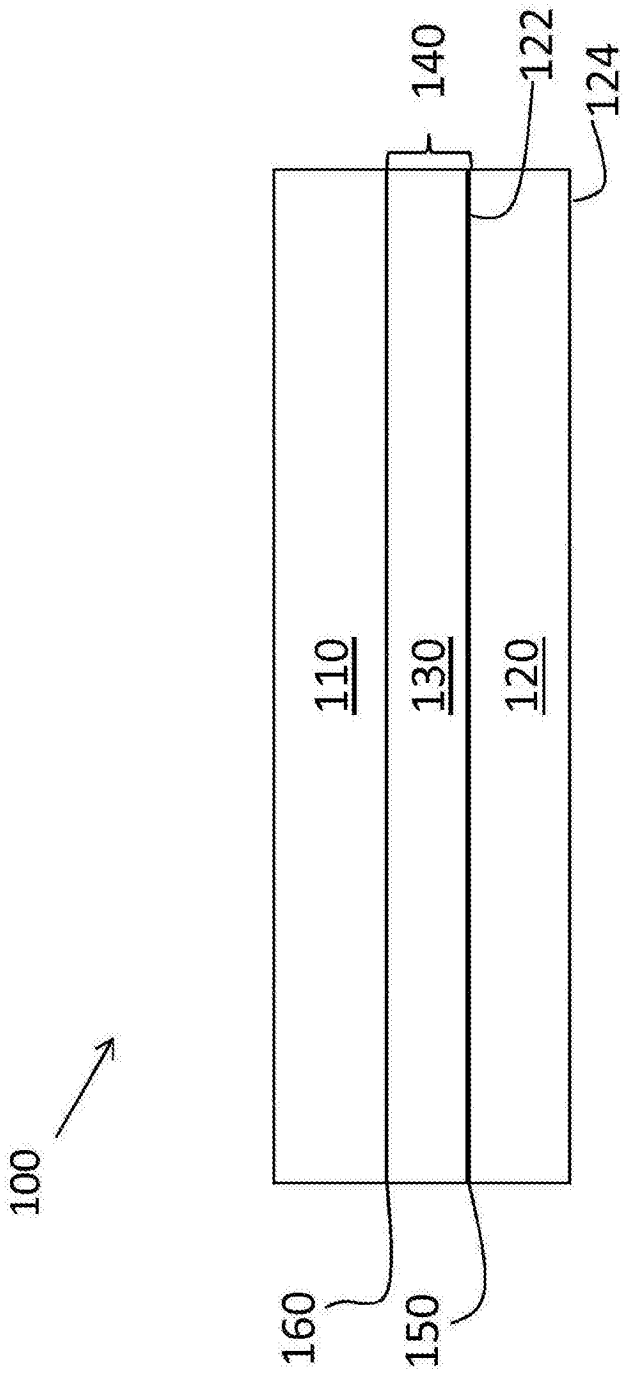


图1

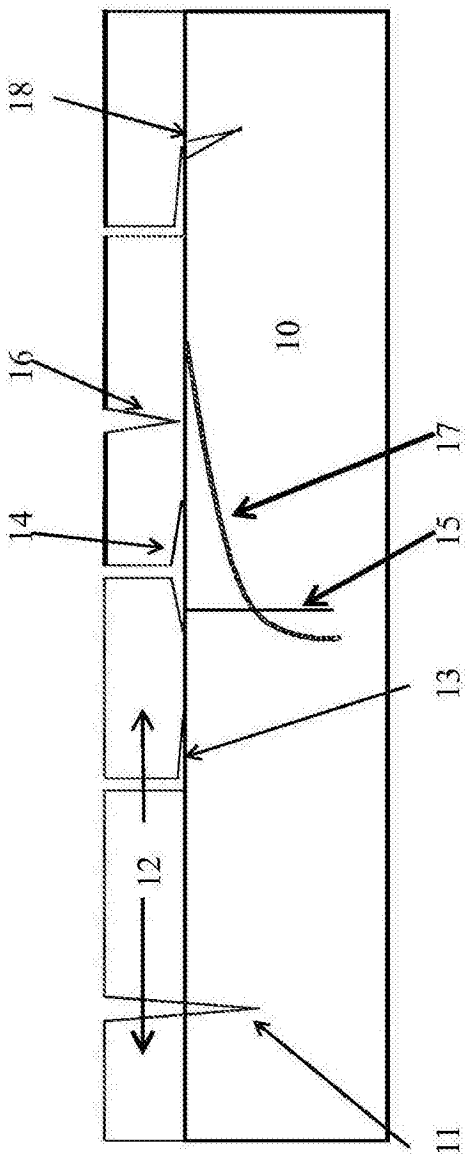


图2

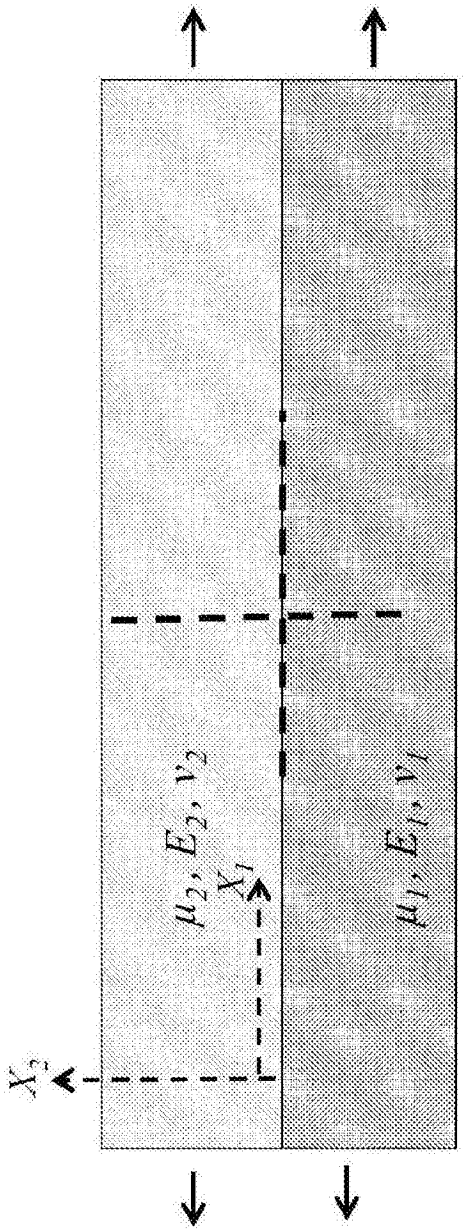


图3

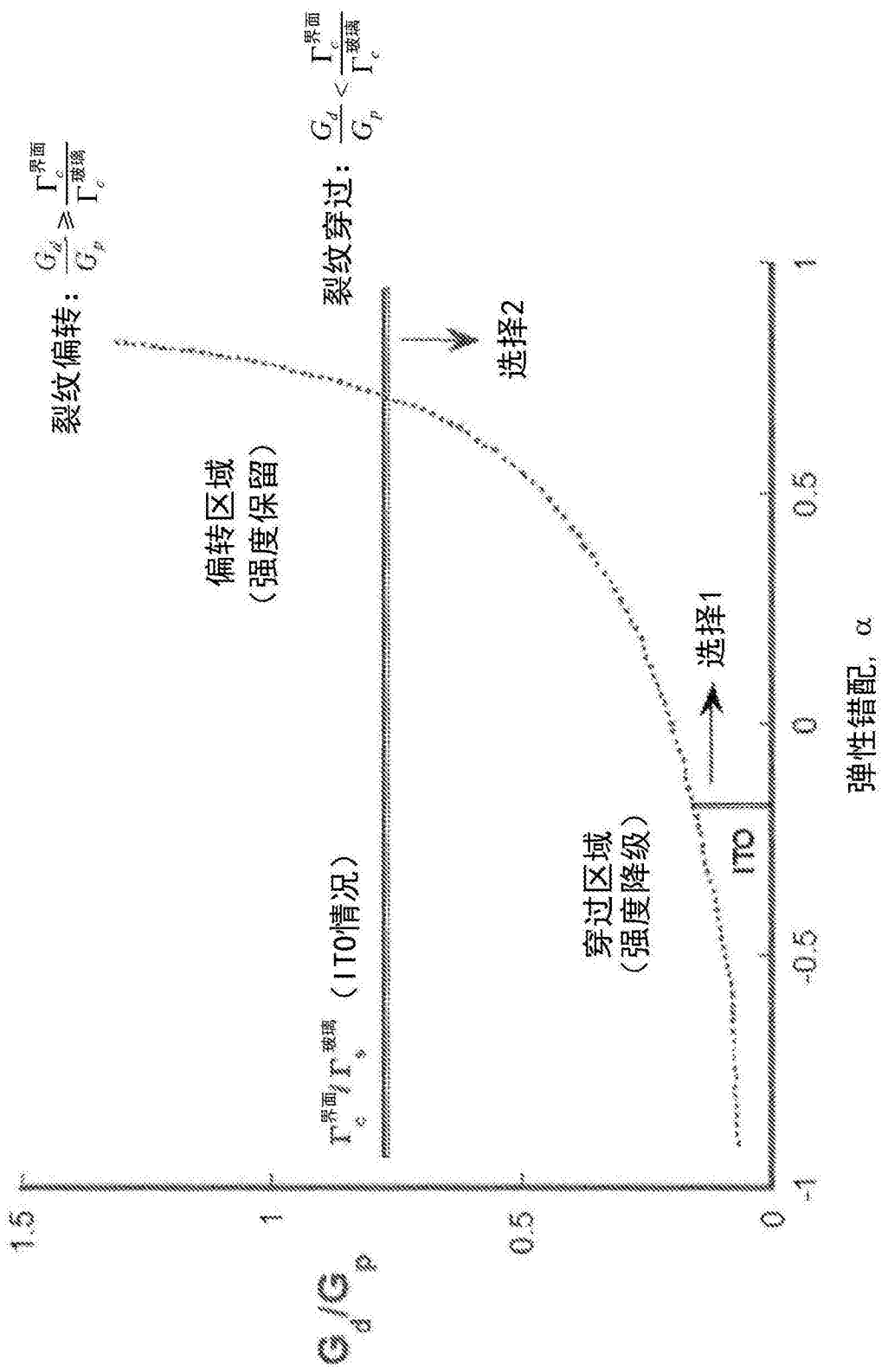

裂纹偏转：$\frac{G_d}{G_p} \geq \frac{\Gamma_c^{界面}}{\Gamma_c^{玻璃}}$
裂纹穿过：$\frac{G_d}{G_p} < \frac{\Gamma_c^{界面}}{\Gamma_c^{玻璃}}$
偏转区域
（强度保留）
穿过区域
（强度降级）
$\Gamma_c^{界面}/\Gamma_c^{玻璃}$（ITO情况）
选择2
选择1
ITO
G_d/G_p
弹性错配，α
1.5
1
0.5
0
-1
-0.5
0
0.5
1

图4

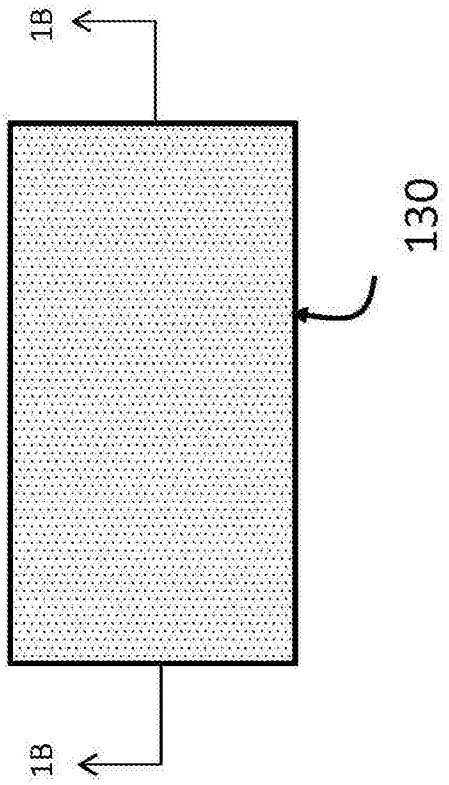


图5A

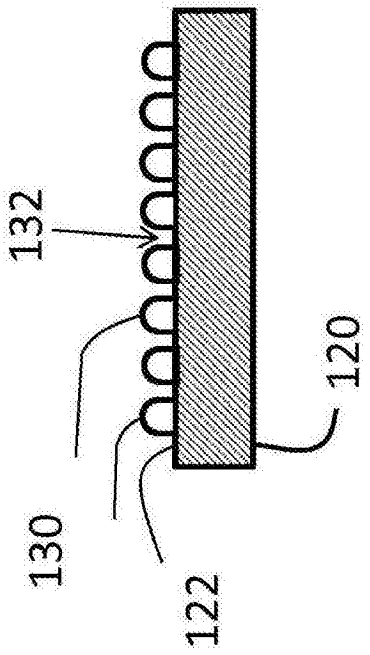


图5B

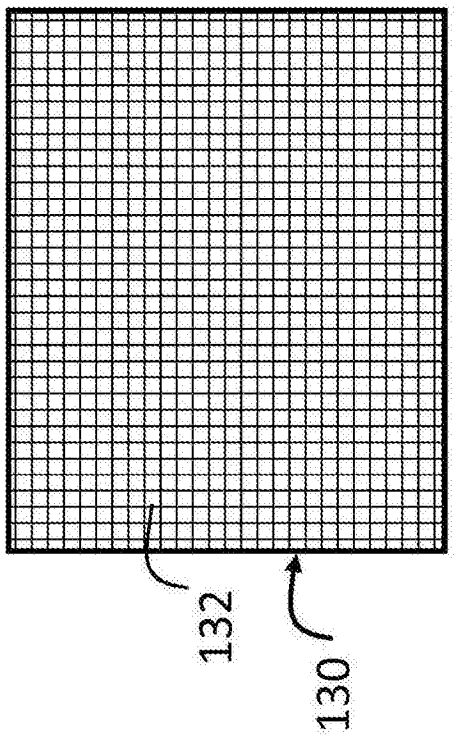


图5C

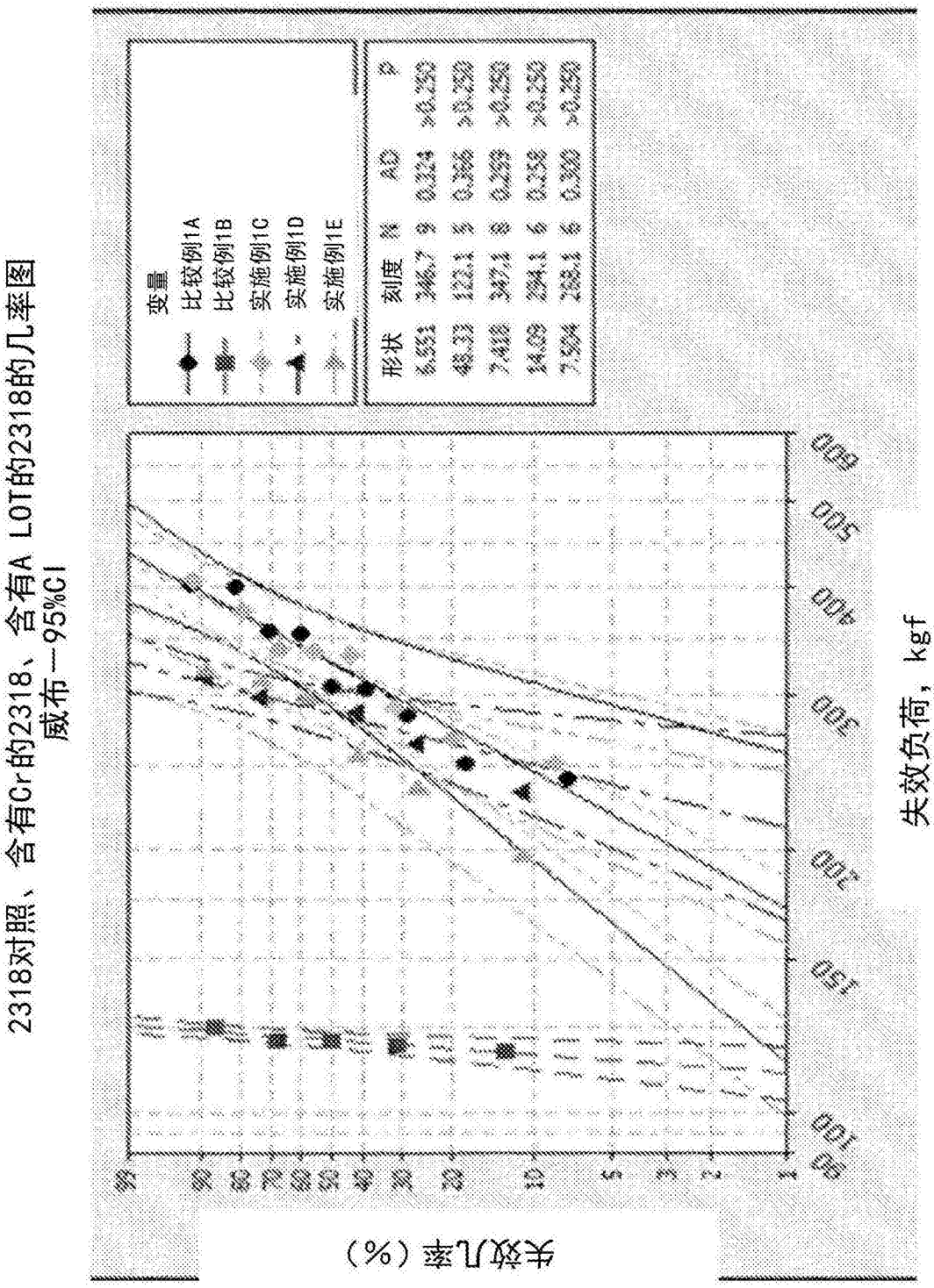

2318对照、含有Cr的2318、含有A LOT的2318的几率图
威布－95%CI
变量
比较例1A
比较例1B
实施例1C
实施例1D
实施例1E
形状 刻度 AD P
6.551 346.7 9 0.324 >0.250
48.33 122.1 5 0.266 >0.250
7.418 347.1 6 0.259 >0.250
14.09 294.1 6 0.238 >0.250
7.594 288.1 6 0.320 >0.250
失效几率（%）
失效负荷，kgf

图6

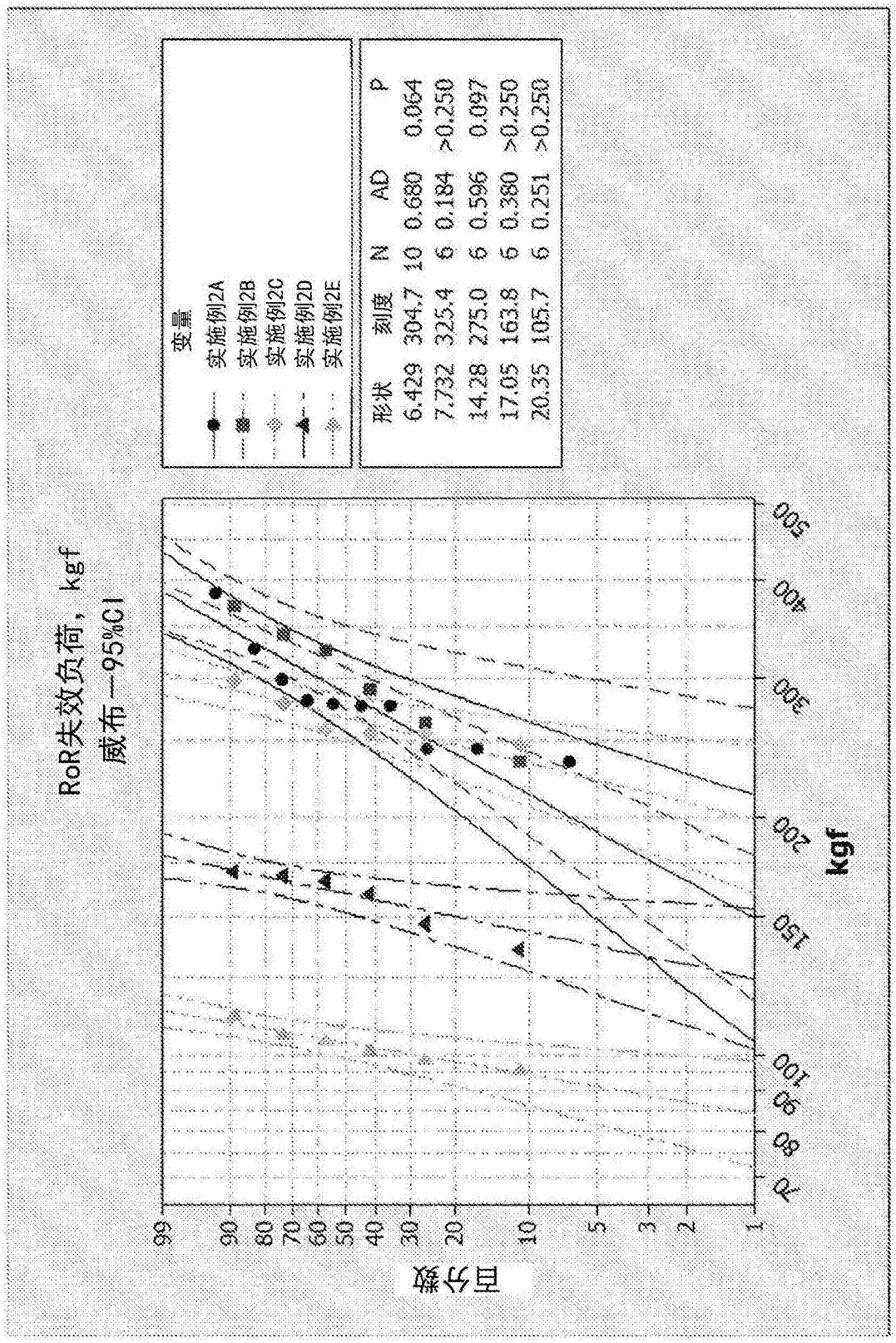

RoR失效负荷，kgf
威布—95%CI
变量
实施例2A
实施例2B
实施例2C
实施例2D
实施例2E
形状 刻度 N AD P
6.429 304.7 10 0.680 0.064
7.732 325.4 6 0.184 >0.250
14.28 275.0 6 0.596 0.097
17.05 163.8 6 0.380 >0.250
20.35 105.7 6 0.251 >0.250
百分数
99
90
80
70
60
50
40
30
20
10
5
3
2
1
kgf
70
80
90
100
150
200
300
400
500

图7

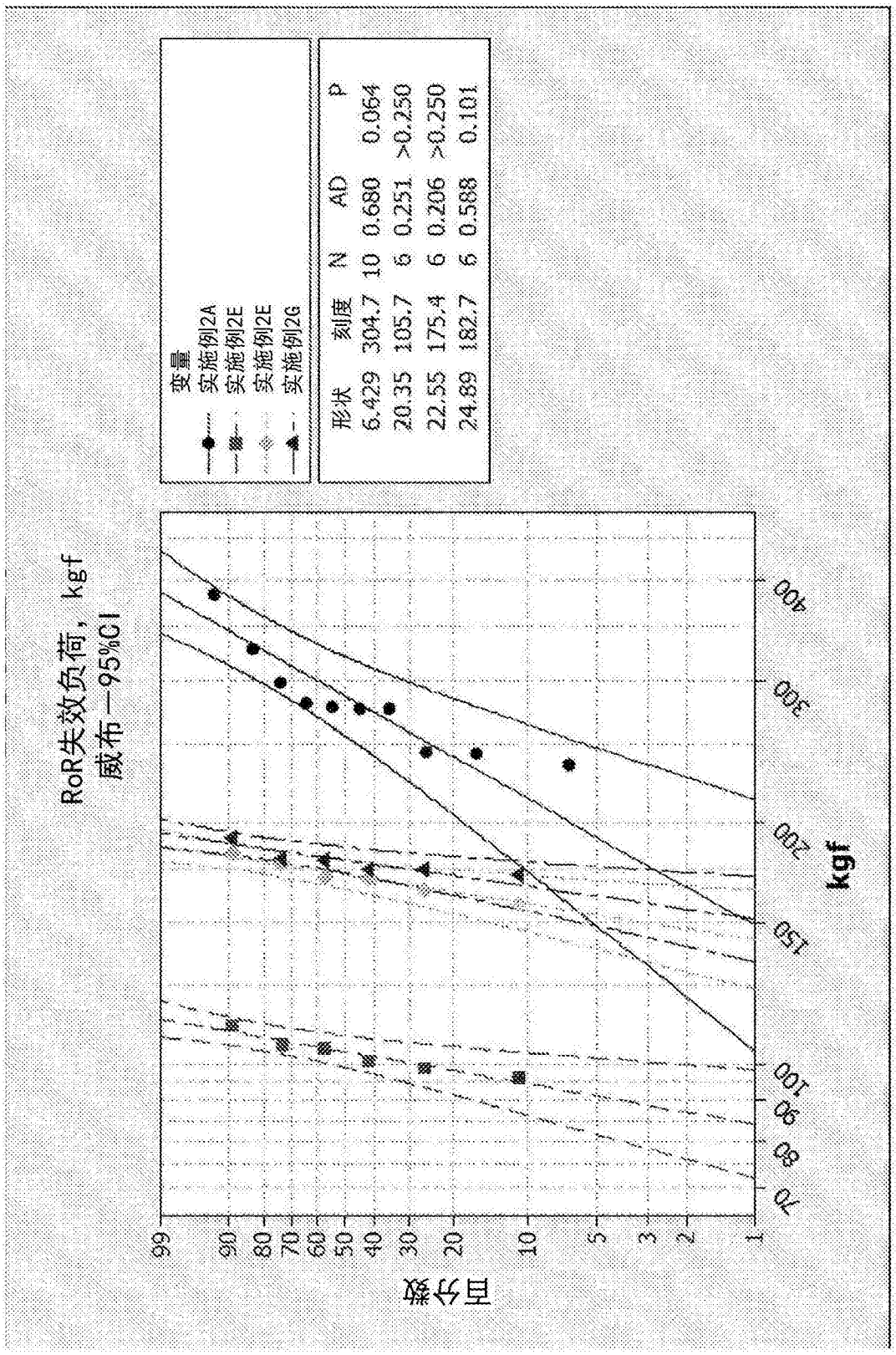

RoR失效负荷，kgf
威布—95%CI
变量
实施例2A
实施例2E
实施例2E
实施例2G
形状 刻度 N AD P
6.429 304.7 10 0.680 0.064
20.35 105.7 6 0.251 >0.250
22.55 175.4 6 0.206 >0.250
24.89 182.7 6 0.588 0.101
百分数
99
90
80
70
60
50
40
30
20
10
5
3
2
1
70
80
90
100
150
200
300
400
kgf

图8

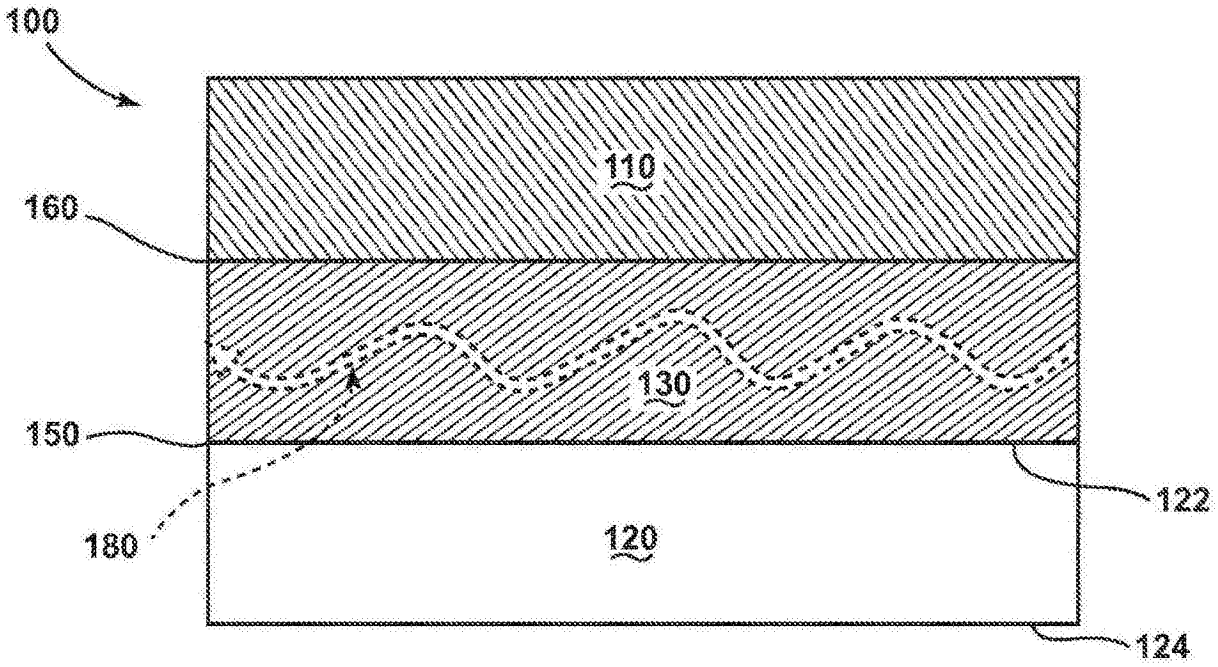

100
110
160
130
150
122
180
120
124

图9A

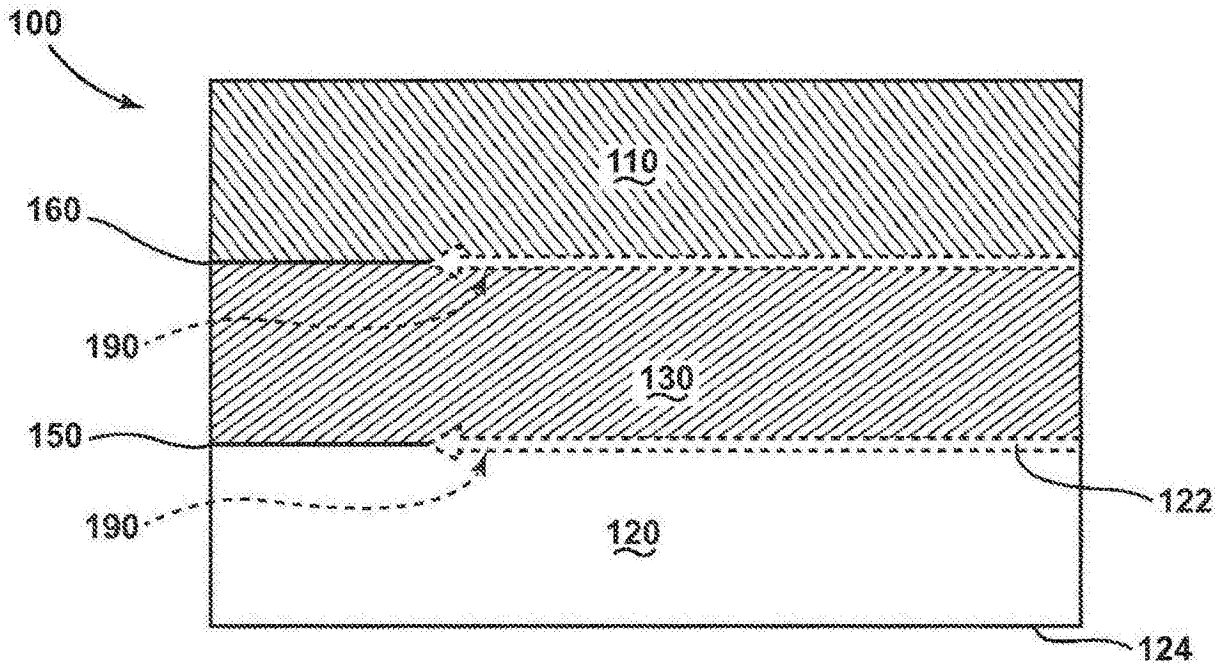

100
110
160
190
130
150
122
190
120
124

图9B

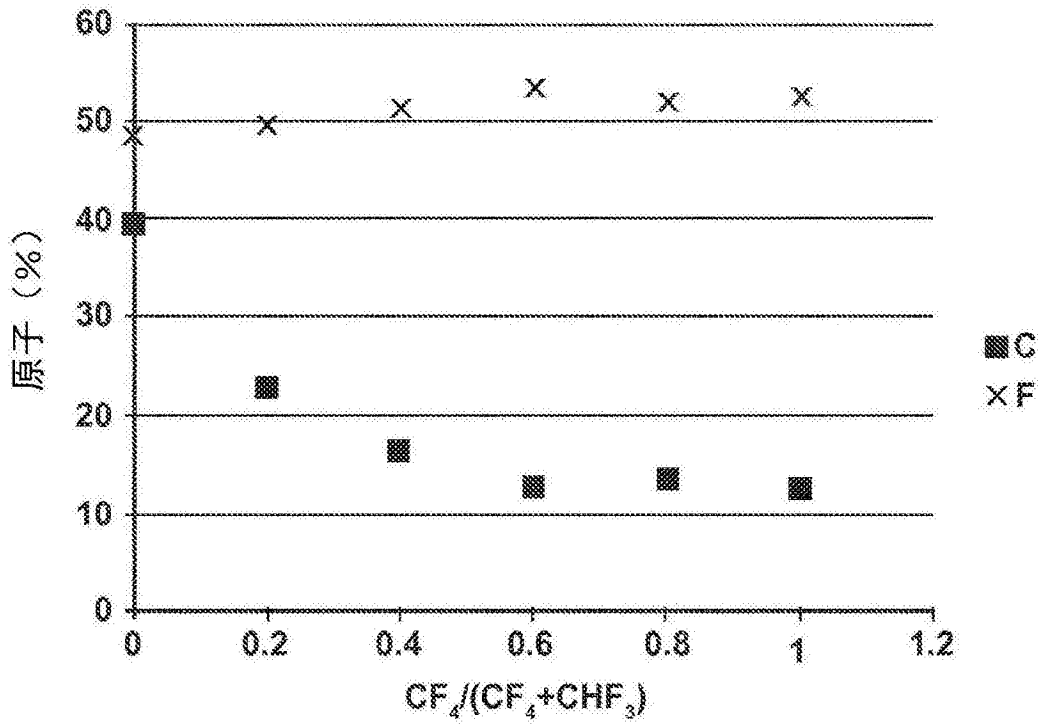

60
50
40
30
20
10
0
原子（%）
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
CF4/(CF4+CHF3)
C
F

图10A

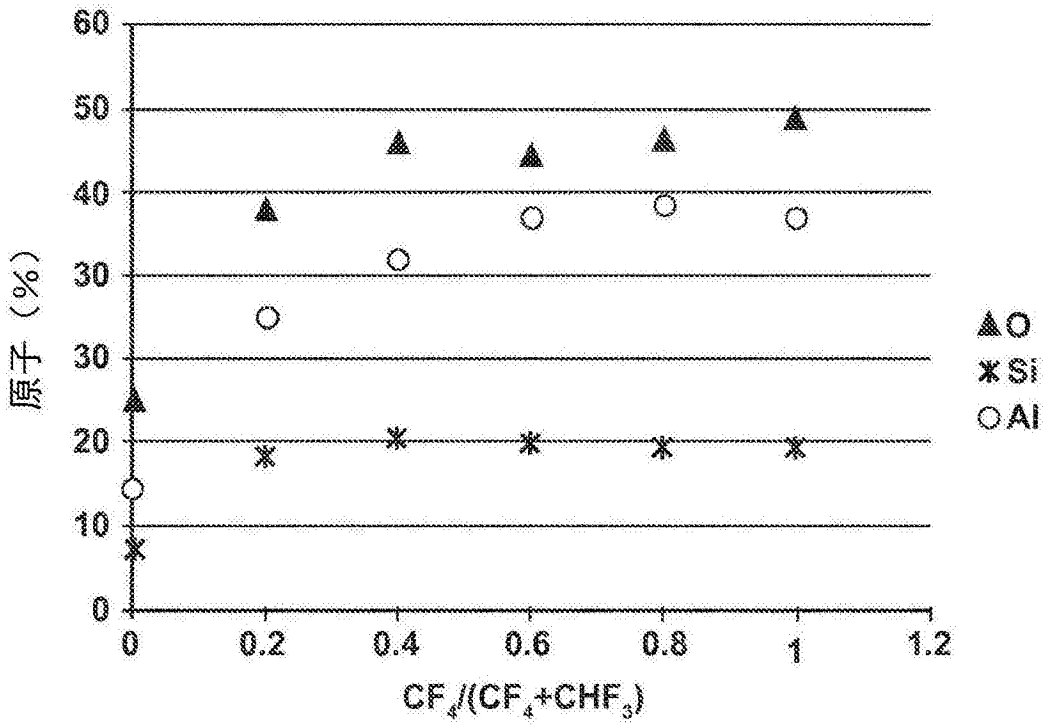

60
50
40
30
20
10
0
原子（%）
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
CF4/(CF4+CHF3)
O
Si
Al

图10B

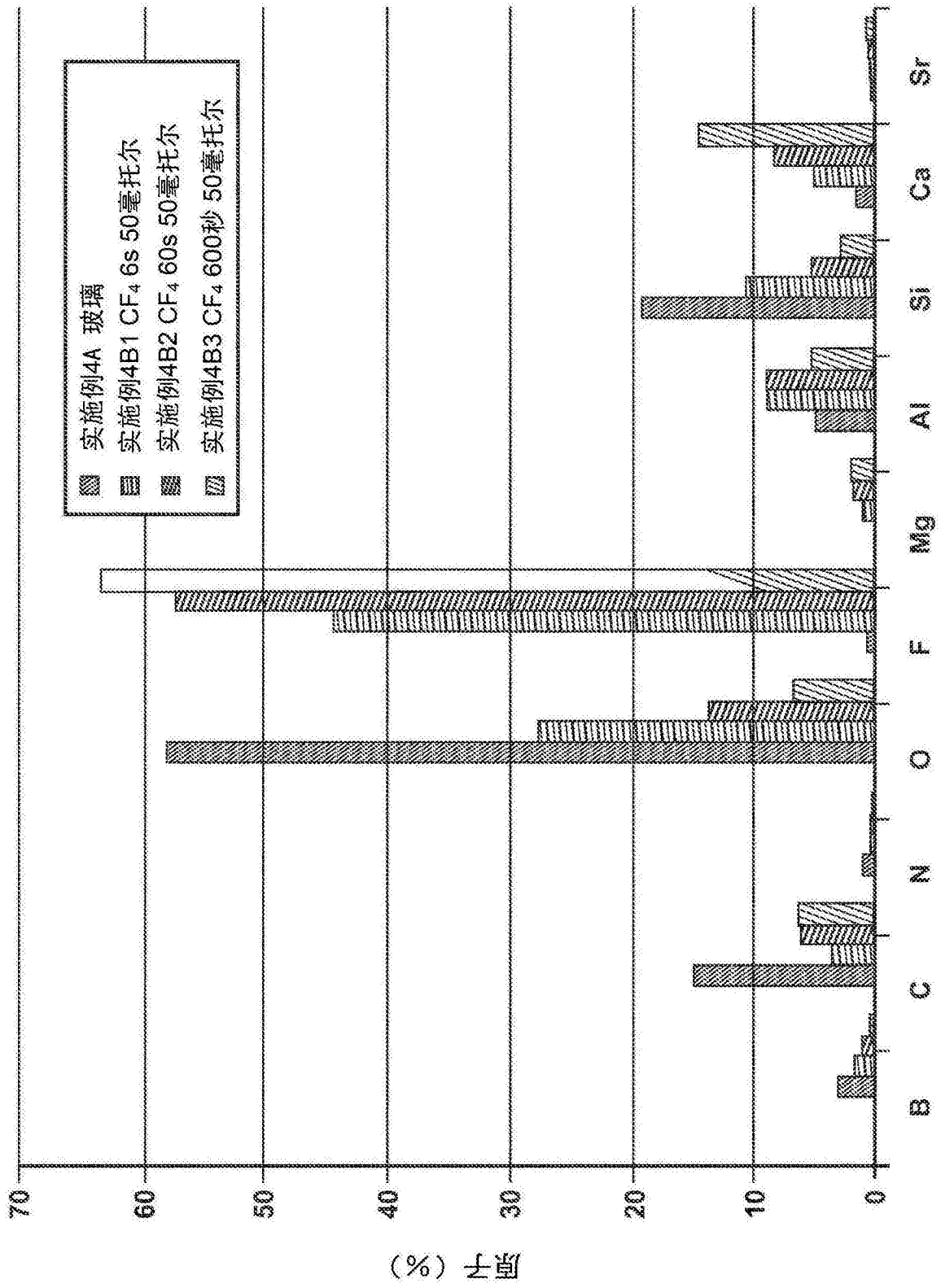

实施例4A 玻璃
实施例4B1 CF_4 6s 50毫托尔
实施例4B2 CF_4 60s 50毫托尔
实施例4B3 CF_4 600秒 50毫托尔
70
60
50
40
30
20
10
0
原子（%）
B
C
N
O
F
Mg
Al
Si
Ca
Sr

图11

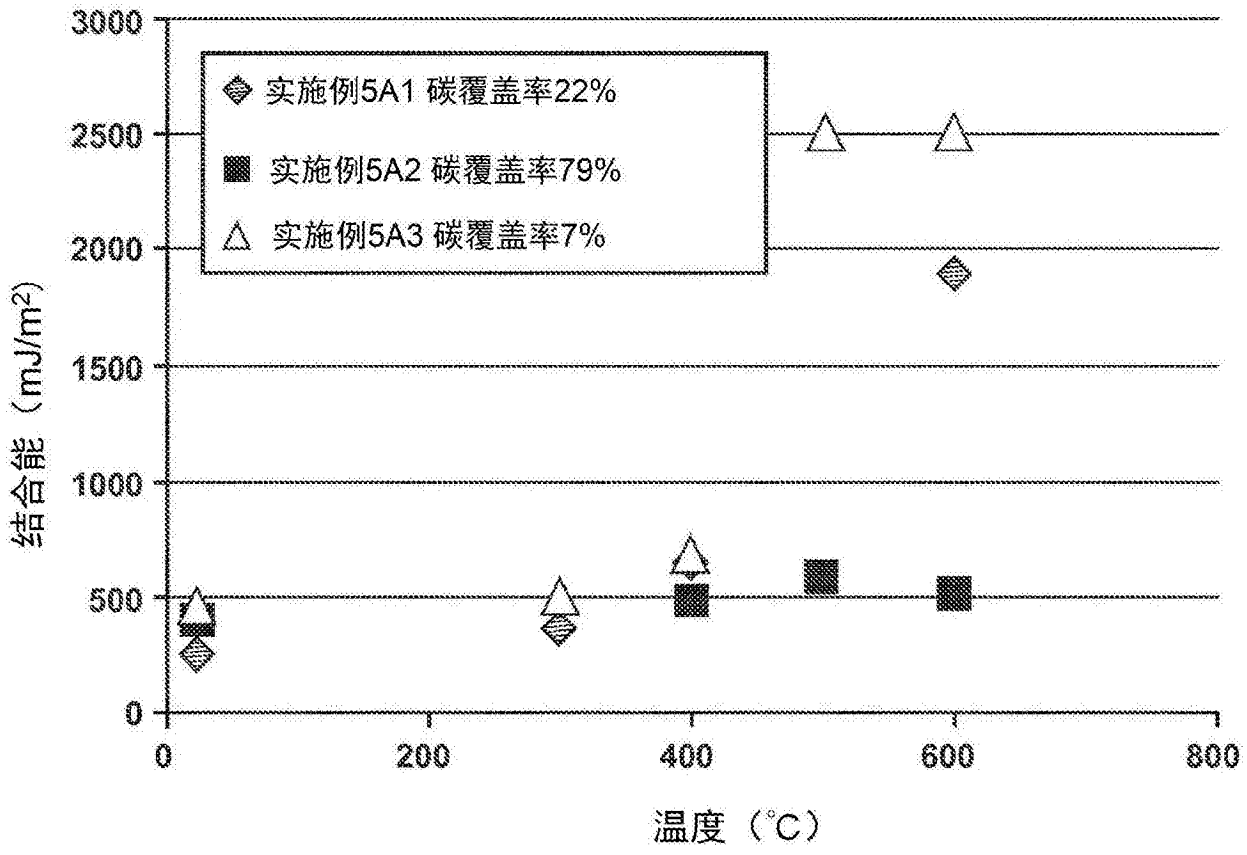

3000
2500
2000
1500
1000
500
0
结合能（mJ/m²）
0
200
400
600
800
温度（°C）
实施例5A1 碳覆盖率22%
实施例5A2 碳覆盖率79%
实施例5A3 碳覆盖率7%

图12

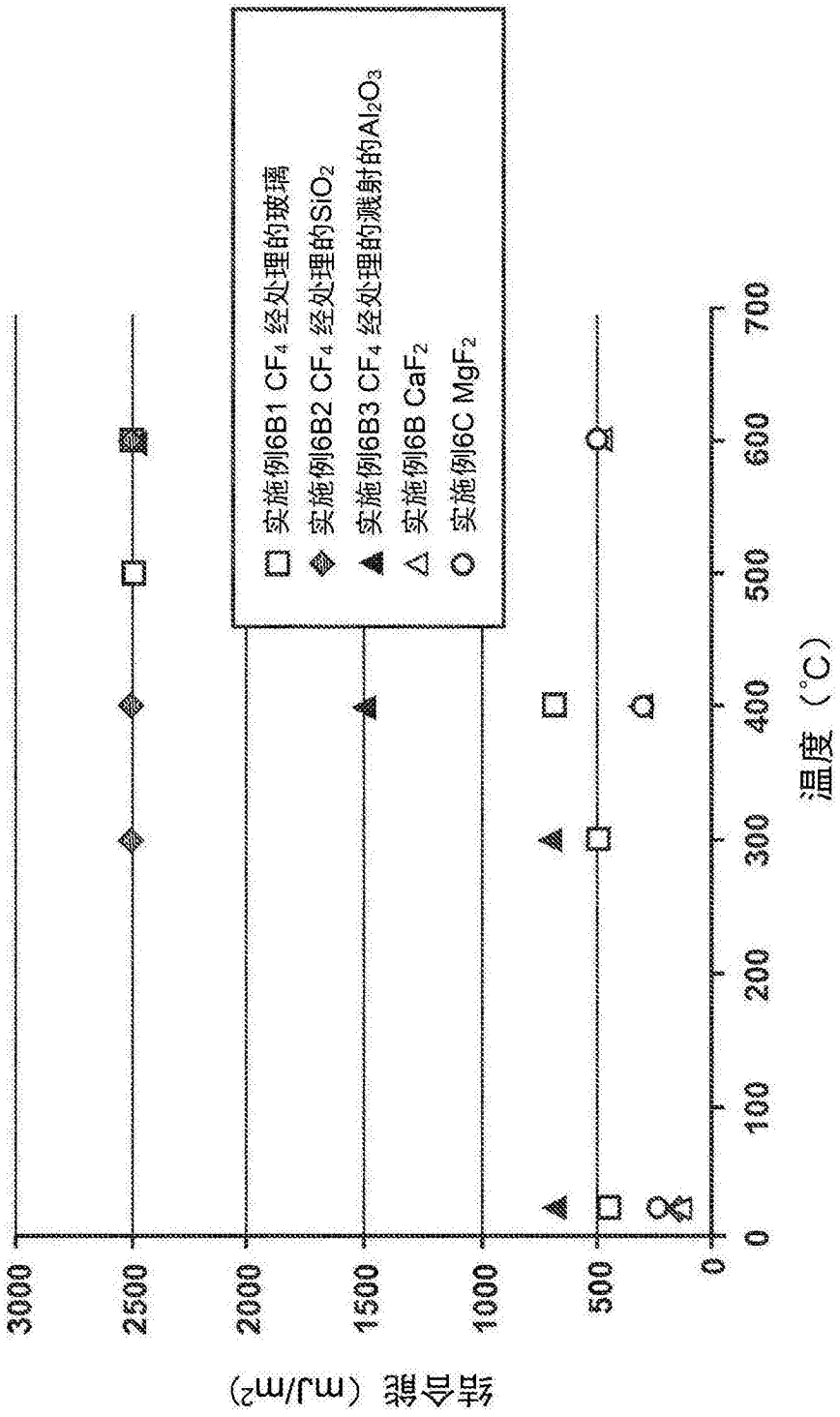
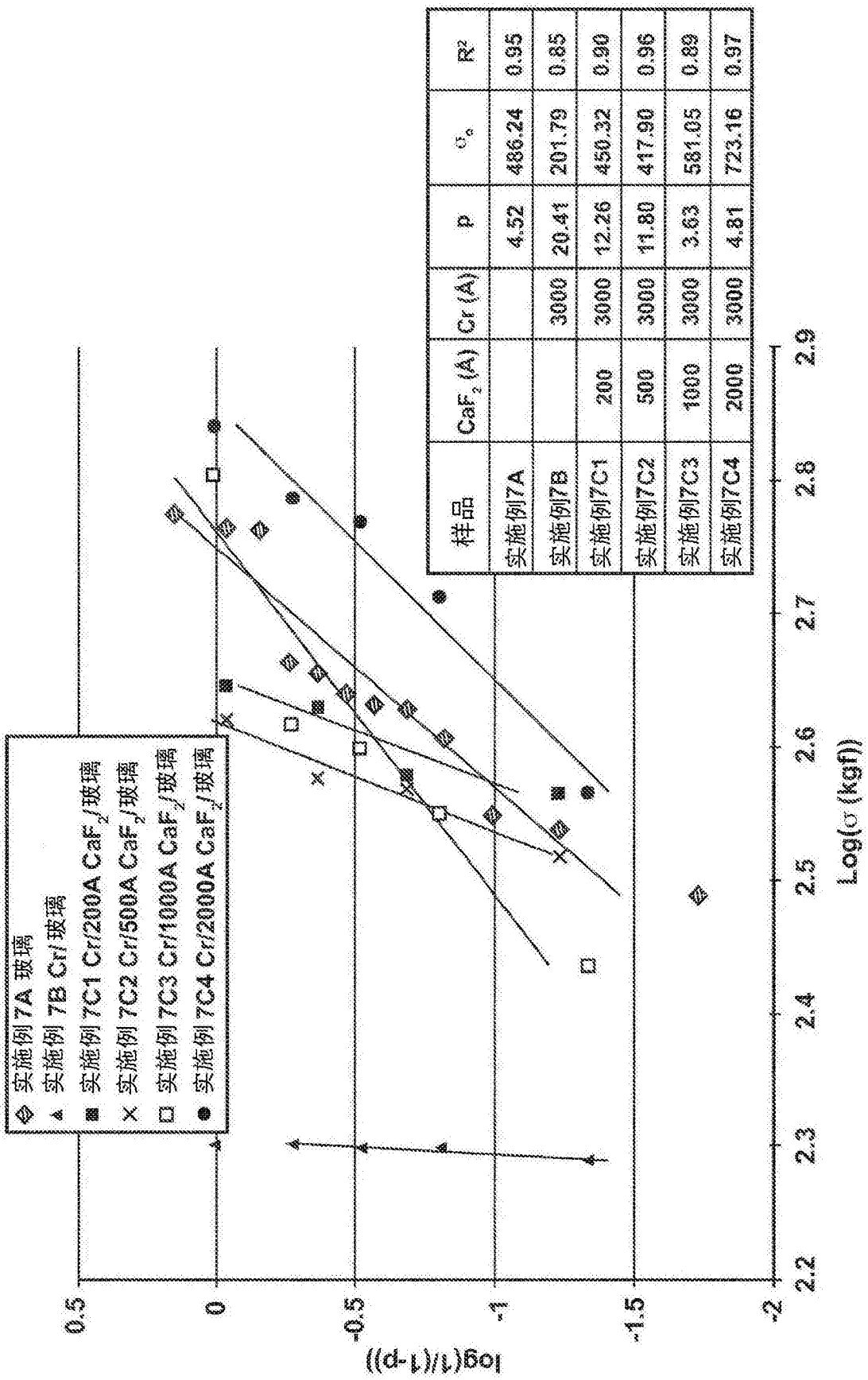
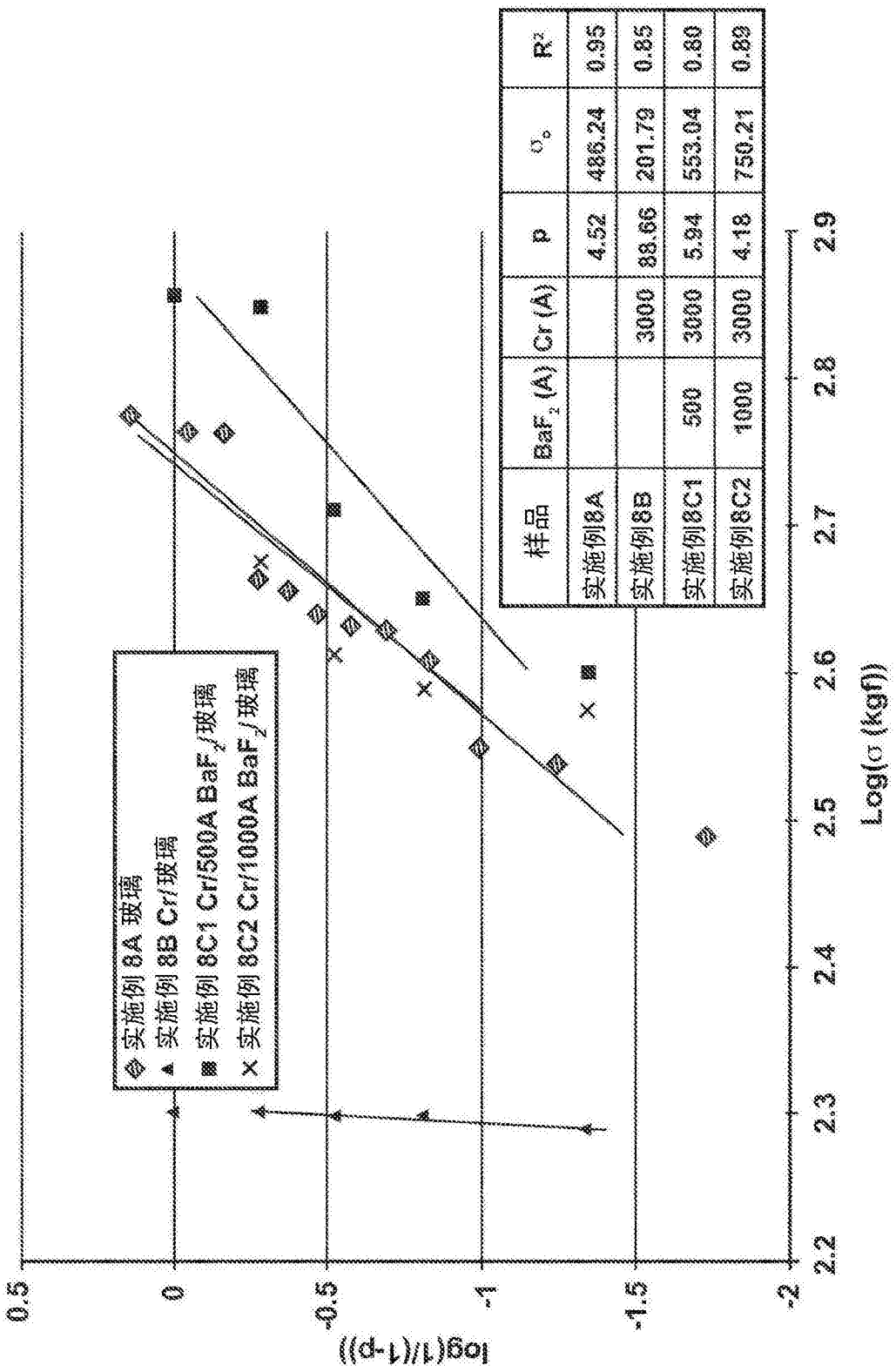

实施例6B1 CF_4 经处理的玻璃
实施例6B2 CF_4 经处理的SiO_2
实施例6B3 CF_4 经处理的溅射的Al_2O_3
实施例6B CaF_2
实施例6C MgF_2
结合能（mJ/m^2）
温度（℃）
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
0
100
200
300
400
500
600
700

图13



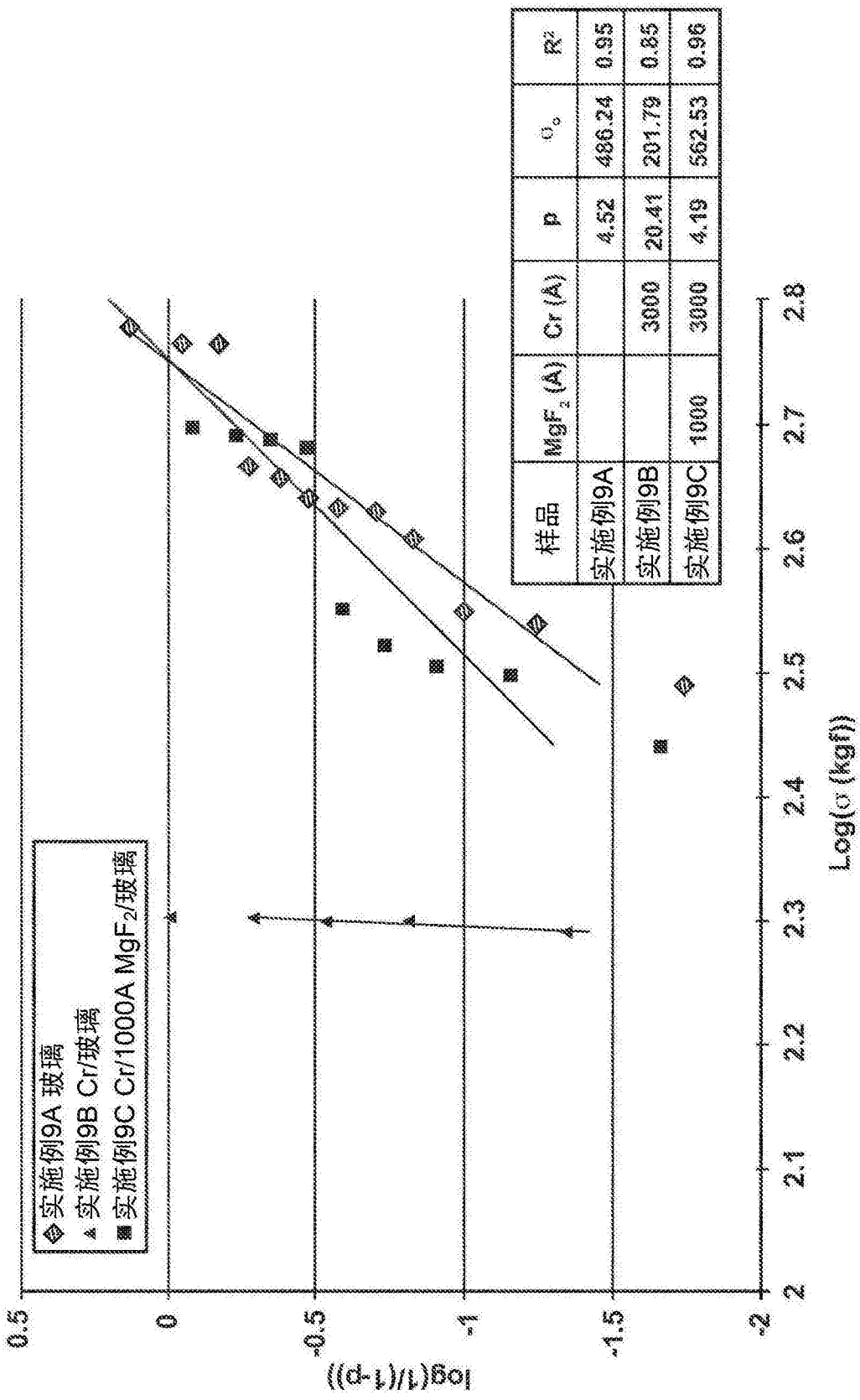
样品	CaF_2 (Å)	Cr (Å)	p	σ_0	R^2
实施例7A			4.52	486.24	0.95
实施例7B		3000	20.41	201.79	0.85
实施例7C1	200	3000	12.26	450.32	0.90
实施例7C2	500	3000	11.80	417.90	0.96
实施例7C3	1000	3000	3.63	581.05	0.89
实施例7C4	2000	3000	4.81	723.16	0.97

图14



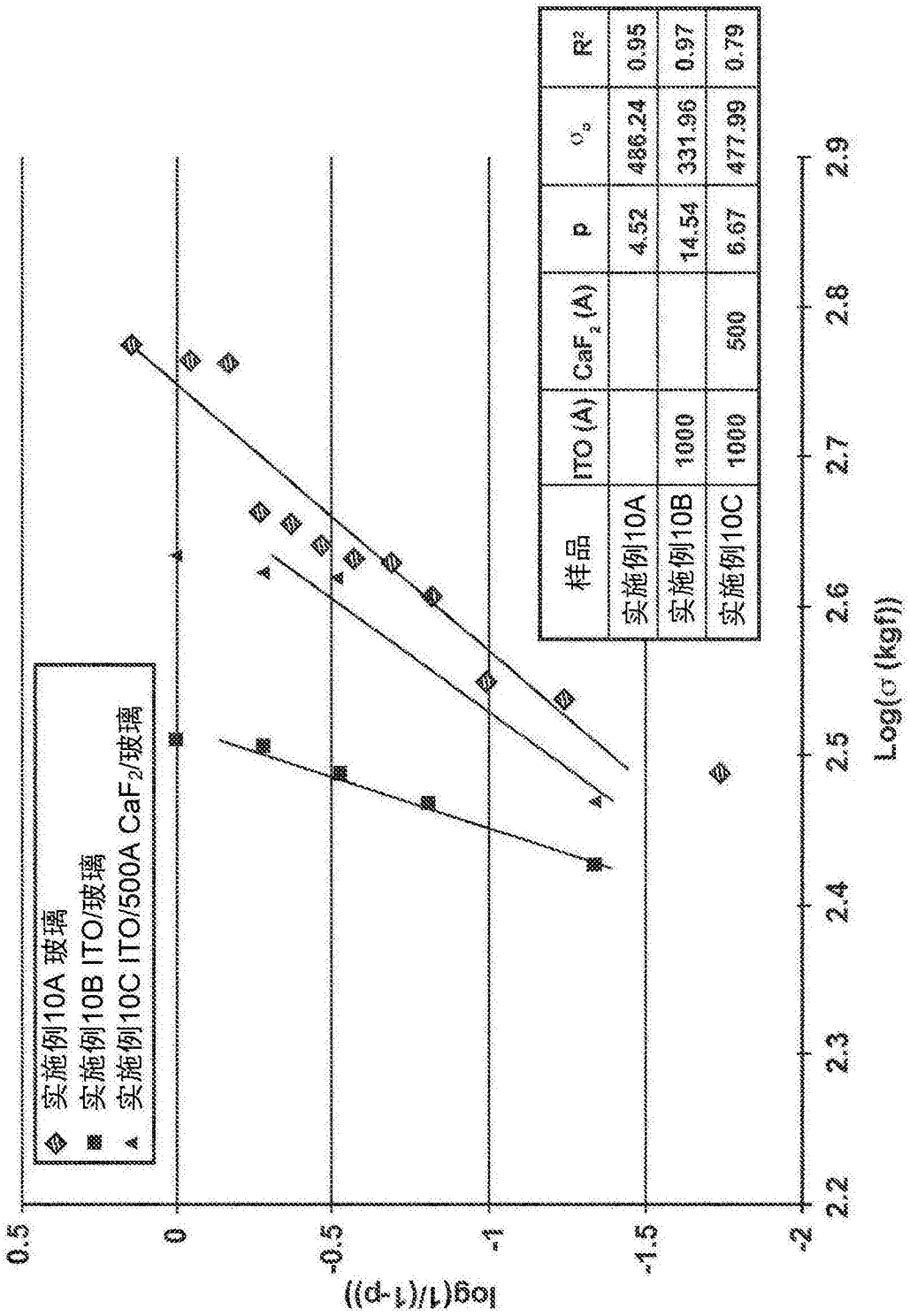
样品	BaF_2 (A)	Cr (A)	p	σ_o	R^2
实施例8A			4.52	486.24	0.95
实施例8B		3000	88.66	201.79	0.85
实施例8C1	500	3000	5.84	553.04	0.80
实施例8C2	1000	3000	4.18	750.21	0.89

图15



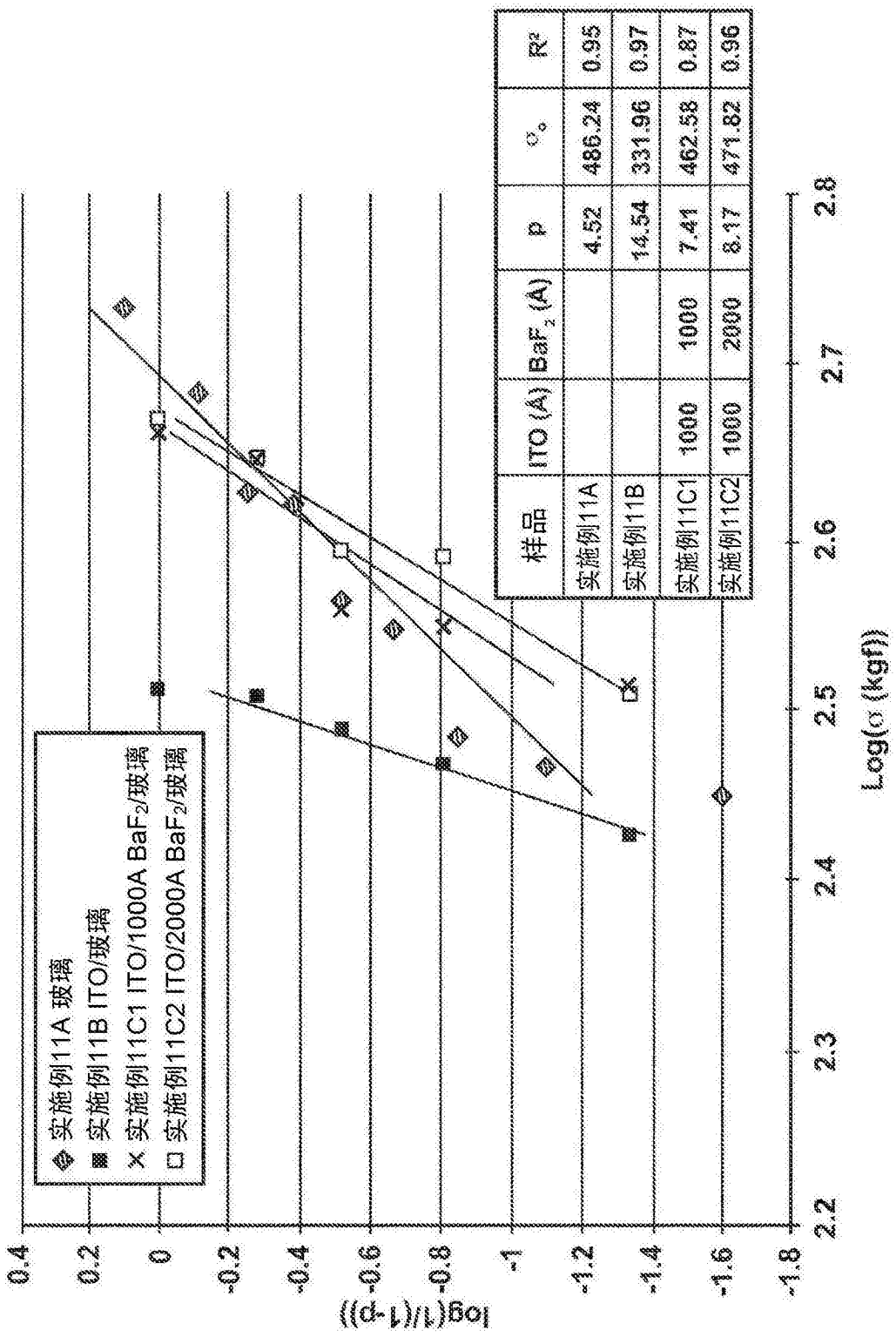
样品	MgF_2 (Å)	Cr (Å)	p	σ_0	R^2
实施例9A			4.52	486.24	0.95
实施例9B		3000	20.41	201.79	0.85
实施例9C	1000	3000	4.19	562.53	0.96

图16



样品	ITO (Å)	CaF_2 (Å)	p	σ_0	R^2
实施例10A			4.52	486.24	0.95
实施例10B	1000		14.54	331.96	0.97
实施例10C	1000	500	6.67	477.99	0.79

图17



样品	ITO (A)	BaF_2 (A)	p	σ₀	R^2
实施例11A			4.52	486.24	0.95
实施例11B			14.54	331.96	0.97
实施例11C1	1000	1000	7.41	462.58	0.87
实施例11C2	1000	2000	8.17	471.82	0.96

图18