



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105492662 A

(43) 申请公布日 2016. 04. 13

(21) 申请号 201480047233. 5

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

(22) 申请日 2014. 08. 27

利商标事务所 11038

(30) 优先权数据

14/040, 528 2013. 09. 27 US

代理人 李跃龙

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2016. 02. 26

(51) Int. Cl.

C25D 11/02(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/052843 2014. 08. 27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/047635 EN 2015. 04. 02

(71) 申请人 苹果公司

地址 美国加利福尼亚

(72) 发明人 M·健部 J·R·阿卡纳 T·大岛

P·N·拉塞尔-克拉克 A·宏欧

K·原

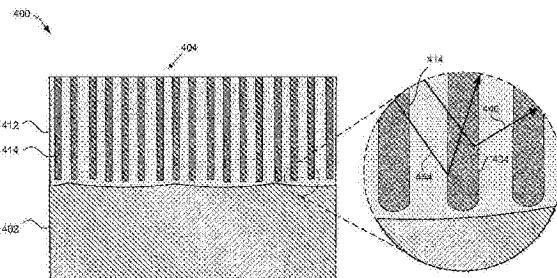
权利要求书4页 说明书8页 附图16页

(54) 发明名称

用于通过金属络合物注入形成白色阳极化膜的方法

(57) 摘要

本文描述的实施例涉及对膜进行阳极化以及阳极化膜。可使用所述方法在衬底上形成不透明的白色阳极化膜。在一些实施例中，所述方法涉及形成具有分支孔结构的阳极化膜。分支孔结构为入射可见光提供光散射介质，从而赋予阳极化膜不透明的白色外观。在一些实施例中，所述方法涉及在阳极化膜的孔内注入金属络合物离子。一旦处于孔内，金属络合物离子就经历化学变化，从而形成金属氧化物颗粒。金属氧化物颗粒为入射可见光提供光散射介质，从而赋予阳极化膜不透明的白色外观。在一些实施例中，将用于形成不规则或分支孔的方法和用于在孔内注入金属络合物离子的方法的各个方面组合在一起。



1. 一种用于在部件上提供阳极膜的方法，所述阳极膜包括阳极孔，所述阳极孔在所述阳极膜的外表面处具有孔开口，所述阳极孔被表征为具有平均孔径，所述方法包括：

通过所述孔开口将金属离子注入到所述阳极孔中，其中所述金属离子被表征为具有小于所述平均孔径的平均离子直径，从而使所注入的金属离子迁移到所述阳极孔的孔末端，所述孔末端与所述孔开口相对定位；以及

在所述孔末端处将所注入的金属离子转换成金属氧化物颗粒，所述金属氧化物颗粒具有足够大的平均尺寸，以将所述金属氧化物颗粒包埋在所述阳极孔内，其中所述金属氧化物颗粒提供光散射介质，所述光散射介质通过对入射在所述外表面的几乎所有波长的可见光进行漫反射而赋予所述阳极膜白色外观。

2. 根据权利要求1所述的方法，还包括：

在所述转换之后利用密封工艺闭合所述孔开口。

3. 根据权利要求2所述的方法，其中所述密封工艺包括将所述部件暴露于包含热水和乙酸镍的溶液。

4. 根据权利要求1所述的方法，还包括：

在将所述金属离子注入到所述阳极孔中之前，加宽所述阳极孔以在所述阳极孔内容纳更多金属离子。

5. 根据权利要求4所述的方法，其中加宽所述阳极孔包括将所述部件暴露于具有弱酸性溶液的电解工艺。

6. 根据权利要求5所述的方法，其中所述弱酸性溶液包含金属盐。

7. 根据权利要求1所述的方法，其中所述金属离子是金属络合物阴离子。

8. 根据权利要求7所述的方法，其中所述金属络合物阴离子包括氧化钛(IV)络合物。

9. 根据权利要求8所述的方法，其中转换所注入的金属离子包括将所述氧化钛(IV)络合物转换成二氧化钛。

10. 根据权利要求1-9中任一项所述的方法，其中在所述阳极孔内注入所述金属离子包括将所述阳极膜暴露于电解工艺，其中在所述电解工艺期间，所述金属离子被朝向与所述孔末端相邻的底层金属表面驱动。

11. 一种金属部件，包括：

保护膜，所述保护膜设置于所述金属部件的金属表面上方，所述保护膜包括：

多孔阳极膜，所述多孔阳极膜具有与所述部件的外表面对应的暴露表面，所述多孔阳极膜包括多个平行布置的阳极孔，所述阳极孔具有与所述暴露表面相邻的第一端以及与所述金属表面相邻的第二端，其中所述阳极孔的至少一部分具有注入其中的金属氧化物颗粒，其中所述金属氧化物颗粒提供光散射介质，以用于对入射在所述暴露表面的几乎所有可见波长的光进行漫反射，从而赋予所述多孔阳极膜白色外观。

12. 根据权利要求11所述的金属部件，其中所述金属氧化物颗粒至少驻留在所述阳极孔的所述第二端内。

13. 根据权利要求11所述的金属部件，其中所述金属氧化物颗粒包括 $TiO_2$ 。

14. 根据权利要求11所述的金属部件，其中所述阳极孔的所述第一端被密封。

15. 根据权利要求11所述的金属部件，其中所述金属表面包含铝。

16. 根据权利要求11所述的金属部件，其中通过在所述阳极孔内将金属离子转换成所

述金属氧化物颗粒而形成所述金属氧化物颗粒。

17. 根据权利要求11-16中任一项所述的金属部件,其中所述金属氧化物颗粒被表征为具有足够大的尺寸,以将所述金属氧化物颗粒包埋在所述阳极孔中。

18. 一种用于在金属衬底上形成保护层的方法,所述保护层包括多个阳极孔,所述阳极孔被表征为具有平均孔径并且各自在所述保护层的暴露表面处具有开口,所述方法包括:

利用电解工艺在所述阳极孔的至少一部分内驱动多个金属络合物离子,其中在所述电解工艺期间,所述金属衬底充当电极,所述电极朝向所述金属衬底吸引所述多个金属络合物离子并将所述多个金属络合物离子吸引至与所述开口相对的孔末端;以及

使所述多个金属络合物离子在所述阳极孔内发生化学反应,从而形成多个金属氧化物颗粒,其中所述多个金属氧化物颗粒提供光散射介质,以用于对入射在所述暴露表面的几乎所有可见波长的光进行漫反射,由此赋予所述保护层白色外观。

19. 根据权利要求18所述的方法,还包括:

在所述阳极孔内驱动所述多个金属络合物离子之前,加宽所述阳极孔以在所述阳极孔内为更多金属络合物离子提供空间。

20. 根据权利要求18所述的方法,其中所述多个金属氧化物颗粒与阳极孔的形状和尺寸相符。

21. 根据权利要求18-20中任一项所述的方法,其中所述多个金属络合物离子包括氧化钛(IV)阴离子。

22. 一种用于赋予阳极膜白色的方法,所述阳极膜包括阳极孔,所述阳极孔在所述阳极膜的外表面处具有孔开口,所述阳极孔被表征为具有平均孔径,所述方法包括:

通过所述孔开口将钛离子电解驱动到所述阳极孔中,其中所述钛离子被表征为具有小于所述平均孔径的平均离子直径,使得所述钛离子迁移到所述阳极孔的孔末端,所述孔末端与所述孔开口相对定位;以及

当所述钛离子定位在所述阳极孔内时,通过将所述钛离子转换成二氧化钛颗粒来赋予所述阳极膜所述白色,所述二氧化钛颗粒具有足够大的平均尺寸,以将所述二氧化钛颗粒包埋在所述阳极孔内,其中所述二氧化钛颗粒提供光散射介质,所述光散射介质赋予所述阳极膜所述白色。

23. 根据权利要求22所述的方法,其中所述钛离子是

24. 根据权利要求22所述的方法,还包括:

在将所述钛离子电解驱动到所述阳极孔中之前,加宽所述阳极孔以在所述阳极孔内容纳更多钛离子。

25. 根据权利要求22所述的方法,其中所述钛离子是钛络合物阴离子。

26. 根据权利要求22-25中任一项所述的方法,其中所述钛离子是氧化钛(IV)络合物。

27. 一种金属部件,包括:

阳极膜,所述阳极膜设置于所述金属部件的金属表面上方,使得所述阳极膜的暴露表面对应于所述金属部件的外表面,所述阳极膜具有阳极孔,所述阳极孔具有与所述暴露表面相邻的第一端以及与所述金属表面相邻的第二端,所述阳极膜包括:

光散射介质,所述光散射介质注入于所述阳极膜内,从而赋予所述阳极膜白色,所述光散射介质由定位在所述阳极孔的至少一部分内的多个二氧化钛颗粒构成,其中所述多个二

氧化钛颗粒具有足够大的平均尺寸,以将所述多个二氧化钛颗粒包埋在阳极孔的至少一部分内。

28.根据权利要求27所述的金属部件,其中所述金属部件包括用于电子设备的外壳的至少一部分。

29.根据权利要求27所述的金属部件,其中所述第一端的至少一部分是密封闭合的。

30.根据权利要求27所述的金属部件,其中所述多个二氧化钛颗粒在所述阳极孔内由钛离子形成为所述二氧化钛颗粒。

31.根据权利要求27-30中任一项所述的金属部件,其中所述多个二氧化钛颗粒的至少一部分定位在所述阳极孔的第二端处。

32.一种赋予阳极膜白色的方法,所述阳极膜包括多个阳极孔,所述方法包括:

通过使所述阳极膜暴露于使用包含钛阴离子的电解质浴的电解工艺来将所述钛阴离子注入到所述多个阳极孔的至少一部分中,其中所述钛阴离子的平均尺寸小于所述多个阳极孔的平均孔尺寸;

将所注入的钛阴离子通过化学方式转换成二氧化钛颗粒,从而在所述阳极膜内形成光散射介质,其中所述二氧化钛颗粒具有足够大的平均尺寸,以将所述二氧化钛颗粒包埋在所述阳极孔内;以及

密封所述多个阳极孔的至少一部分将所述二氧化钛颗粒进一步保持在所述阳极孔内。

33.根据权利要求32所述的方法,其中所述密封包括将所述阳极氧化物膜暴露于包含热水和乙酸镍的溶液。

34.根据权利要求32所述的方法,其中密封包括使所述阳极孔的孔壁膨胀。

35.根据权利要求32所述的方法,其中所述电解质浴具有介于约10摄氏度和约80摄氏度之间的温度。

36.根据权利要求32所述的方法,其中所述电解质浴具有介于约1和7之间的pH值。

37.根据权利要求32所述的方法,其中所述阳极膜暴露于所述电解质浴持续介于约30秒和约60分钟之间的时间段。

38.根据权利要求32所述的方法,其中向所述电解质浴施加电压以将所述钛阴离子注入到所述多个阳极孔的至少所述部分中,其中所述电压小于或等于约2伏。

39.根据权利要求32-38中任一项所述的方法,其中将所注入的钛阴离子通过化学方式转换成二氧化钛颗粒与注入所述钛阴离子发生在相同的电解质浴中。

40.一种赋予部件的阳极膜白色的方法,所述阳极膜包括多个阳极孔,所述方法包括:

通过将所述部件浸入在具有金属络合物离子的电解质浴中并向所述电解质浴施加电压来将所述金属络合物离子电解驱动到所述多个阳极孔的至少一部分中,其中所述金属络合物离子的平均尺寸小于所述多个阳极孔的平均孔尺寸,其中所述电解质浴包含氢氧离子(OH<sup>-</sup>),所述氢氧离子与所注入的金属络合物离子反应,从而在所述多个阳极孔的所述至少一部分内形成金属氧化物颗粒,其中所述金属氧化物颗粒在所述阳极膜内形成光散射介质,从而赋予所述阳极膜所述白色。

41.根据权利要求40所述的方法,还包括在电解驱动所述金属络合物离子之前加宽所述多个阳极孔,以将更多金属络合物离子容纳到所述多个阳极孔的所述至少一部分中。

42.根据权利要求40所述的方法,其中所述金属络合物离子包括钛络合物离子。

43. 根据权利要求40所述的方法,其中通过在含水电解质溶液中添加硫酸氧钛(TiOSO<sub>4</sub>)和草酸(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)来形成所述金属络合物离子。

44. 根据权利要求40所述的方法,其中通过在含水电解质溶液中添加Ti(OH)<sub>2</sub>[OCH(CH<sub>3</sub>)COOH]<sub>2</sub>和C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O来形成所述金属络合物离子。

45. 根据权利要求40所述的方法,其中所述电解质浴具有介于约10摄氏度和约80摄氏度之间的温度。

46. 根据权利要求40所述的方法,其中所述电解质浴具有介于约1和7之间的pH值。

47. 根据权利要求40所述的方法,其中向所述电解质浴施加所述电压持续介于约30秒和约60分钟之间的时间段。

48. 根据权利要求40-47中任一项所述的方法,其中所述电压小于或等于约2伏。

49. 一种电子设备,包括:

金属外壳,所述金属外壳具有形成于其上的阳极膜,使得所述阳极膜的暴露表面对应于所述金属外壳的外表面,所述阳极膜具有多个阳极孔,所述阳极孔具有与所述暴露表面相邻的第一端以及与底层金属衬底的表面相邻的第二端,所述阳极膜包括:

光散射介质,所述光散射介质赋予所述阳极膜白色,所述光散射介质由分布在所述多个阳极孔内的多个金属氧化物颗粒构成,其中所述金属氧化物颗粒的一部分设置于所述多个阳极孔的所述第二端内。

50. 根据权利要求49所述的电子设备,其中所述多个金属氧化物颗粒具有足够大的平均尺寸,以将所述多个金属氧化物颗粒包埋在所述多个阳极孔内。

51. 根据权利要求49所述的电子设备,其中所述金属外壳包含铝合金。

52. 根据权利要求49所述的电子设备,其中所述金属氧化物颗粒与所述多个阳极孔的尺寸和形状相符。

53. 根据权利要求49所述的电子设备,其中所述第一端的至少一部分被密封。

54. 根据权利要求49所述的电子设备,其中所述多个孔的平均直径在10纳米到20纳米的范围内。

55. 根据权利要求49所述的电子设备,其中所述阳极膜具有约5微米和约30微米之间的厚度。

56. 根据权利要求49所述的电子设备,其中所述多个金属氧化物颗粒是通过将多个金属络合物离子电沉积到所述多个阳极孔中而形成的。

57. 根据权利要求56所述的电子设备,其中所述金属络合物离子是钛络合物离子。

58. 根据权利要求49所述的电子设备,其中所述多个孔的平均直径宽于20纳米。

59. 根据权利要求49所述的电子设备,其中所述光散射介质对入射在所述暴露表面的几乎所有可见波长的光进行漫反射。

60. 根据权利要求49-59中任一项所述的电子设备,其中所述多个金属氧化物颗粒包括二氧化钛。

## 用于通过金属络合物注入形成白色阳极化膜的方法

### 技术领域

[0001] 本发明描述的实施例涉及阳极化膜和用于形成阳极化膜的方法。更具体地，描述了用于提供具有不透明白色外观的阳极化膜的方法。

### 背景技术

[0002] 阳极化是一种电化学工艺，其使得金属表面上自然形成的保护性氧化物变厚且变坚韧。阳极化工艺涉及将金属表面的一部分转换成阳极膜。因此，阳极膜变成金属表面的一体部分。由于其硬度的原因，阳极膜可为底层金属提供耐腐蚀性和表面硬度。此外，阳极膜可增强金属表面的外表外观。阳极膜具有可被染料注入的多孔微结构。染料可添加从阳极膜的顶表面观察到的特定颜色。例如，可在阳极膜的孔内注入有机染料以向阳极膜添加多种颜色中的任一种。可通过调整染色工艺来选择颜色。例如，可控制染料的类型和数量以向阳极膜提供特定颜色和暗度。

[0003] 然而，用于对阳极膜进行着色的常规方法一直未能获得具有清晰饱满的白色外观的阳极膜。相反，常规技术获得的膜看起来是灰白色、浅灰色、奶白或略透明的白色。在一些应用中，这些接近白色的阳极膜可能看起来颜色单调并在外观上不吸引人。

### 发明内容

[0004] 本文描述了涉及阳极膜或阳极化膜以及用于在衬底上形成阳极膜的各种实施例。实施例描述了用于制备视觉上不透明且颜色为白色的保护性阳极膜的方法。

[0005] 根据一个实施例，描述了一种用于提供对入射在暴露的第一表面上的几乎所有波长的可见光进行反射的阳极膜的方法。阳极膜包括多个孔，所述孔被表征为具有平均孔径并且各自在第一表面处具有开口。该方法包括通过第一表面处的开口将金属离子注入到阳极孔中。金属离子被表征为具有小于平均孔径的平均离子直径，从而使注入的金属离子迁移到与开口相对的孔末端。该方法还涉及将注入的金属离子转换成更大的金属氧化物颗粒，该金属氧化物颗粒被表征为具有将金属氧化物颗粒包埋在孔中的尺寸。金属氧化物颗粒提供光散射介质，该介质通过对入射在第一表面上的几乎所有波长的可见光进行漫反射而形成白色外观。

[0006] 根据另一个实施例，描述了一种金属部件。该金属部件包括设置于金属部件的底层金属表面上方的保护膜。该保护膜包括多孔阳极膜，该阳极膜具有与部件的顶表面对应的顶表面。多孔阳极膜包括多个平行布置的孔，该孔具有与顶表面相邻的顶端和与该部件的底层金属表面相邻的底端。孔的至少一部分具有注入其中的金属氧化物颗粒。金属氧化物颗粒提供光散射介质，以用于对入射在顶表面上的几乎所有可见波长的光进行漫反射，并赋予多孔阳极膜白色外观。

[0007] 根据另外一个实施例，描述了一种用于在部件上形成对入射在暴露的第一表面上的几乎所有波长的可见光进行反射的保护层的方法。保护层包括多个孔，该孔被表征为具有平均孔径并且各自在第一表面处具有开口。该方法包括利用电解工艺在孔的至少一部分

内驱动多个金属络合物离子。在电解工艺期间，底层金属表面充当电极，该电极朝向金属衬底吸引金属络合物离子并将其吸引至与孔的开口相对的孔底端。该方法还涉及允许金属络合物离子在孔内进行化学反应以形成金属氧化物颗粒。金属氧化物颗粒提供光散射介质，该介质用于对入射在顶表面上的几乎所有可见波长的光进行漫反射，由此赋予保护层白色外观。

## 附图说明

[0008] 参考以下描述以及附图可更好地理解所述实施例。此外，参考以下描述和附图可更好地理解所述实施例的优点。

[0009] 图1A和图1B分别示出了利用传统阳极化技术形成的阳极化膜的一部分的透视图和剖视图。

[0010] 图2A-图2E示出了经历阳极化工艺以提供具有分支孔的阳极化膜的金属衬底的剖视图。

[0011] 图3示出了指示用于提供具有分支孔的阳极化膜的阳极化工艺的流程图。

[0012] 图4A-图4E示出了经历阳极化工艺以提供具有注入金属氧化物颗粒的阳极化膜的金属衬底的剖视图。

[0013] 图5示出了描述用于提供具有注入金属络合物的阳极化膜的阳极化工艺的流程图。

[0014] 图6A和图6B示出了经历阳极化工艺以提供具有注入金属氧化物颗粒的分支孔结构的阳极化膜的金属衬底的剖视图。

[0015] 图7示出了指示用于提供具有分支孔和注入金属络合物的阳极化膜的阳极化工艺的流程图。

## 具体实施方式

[0016] 以下公开描述了阳极膜和用于形成阳极膜的方法的各种实施例。在以下描述和附图中阐述了特定细节，以提供对本发明技术的各种实施例的透彻理解。此外，在其他合适的结构和环境中可组合本发明技术的各种特征、结构和/或特性。在其他情况下，在以下公开中未详细示出或描述熟知的结构、材料、操作和/或系统，以避免不必要的使该技术的各种实施例的描述难以理解。然而，本领域的普通技术人员将认识到，可无需本文阐述的一个或多个细节，或利用其他结构、方法、部件等来实践本发明技术。

[0017] 本申请论述了外观为白色的阳极膜和用于形成此类阳极膜的方法。通常，白色是对几乎所有可见波长的光进行漫反射的物体的颜色。本文描述的方法提供了阳极膜内的内表面，该内表面可对通过阳极膜的外表面基本上所有波长的可见光进行漫反射，从而赋予阳极膜白色外观。该阳极膜可充当保护层，因为它能够为底层衬底提供耐腐蚀性和表面硬度。白色阳极膜很适合向消费产品的可见部分提供保护性且美观的表面。例如，本文描述的方法可用于为电子设备的金属外壳和壳体提供保护性且具有吸引力的外观部分。

[0018] 用于形成白色阳极膜的一种技术涉及一种光学方法，在该方法中，膜的多孔微结构被修改以提供光散射介质。该技术涉及在阳极膜内形成分支的或不规则布置的孔。该分支孔系统可对来自衬底的顶表面的入射可见光进行散射或漫反射，从而给予阳极膜如从衬

底的顶表面观看到的白色外观。

[0019] 另一项技术涉及一种化学方法，在该方法中，在阳极膜的孔内注入金属络合物。金属络合物是金属氧化物的离子形式，其是在电解质溶液中提供的。在向电解质溶液施加电压时，可以向阳极膜的孔中汲取金属络合物。一旦处于孔中，金属络合物就可经历化学反应以形成金属氧化物。在一些实施例中，金属氧化物的颜色为白色，由此赋予阳极膜白色外观，该白色外观可从衬底的顶表面被观察到。

[0020] 如本文所用，术语阳极膜、阳极化膜、阳极层、阳极化层、氧化物膜和氧化物层可互换使用，并且指任何适当的氧化物膜。阳极膜形成于金属衬底的金属表面上。金属衬底可包括多个合适金属中的任一种金属。在一些实施例中，金属衬底包含纯铝或铝合金。在一些实施例中，合适的铝合金包括1000、2000、5000、6000和7000系列铝合金。

[0021] 图1A和图1B分别示出了利用传统阳极化技术形成的阳极化膜的一部分的透视图和剖视图。图1A和图1B示出了具有设置于金属衬底104上方的阳极膜102的部件100。通常，通过将金属衬底的顶部部分转换成氧化物来在金属衬底上生长阳极膜。因此，阳极膜变成金属表面的一体部分。如图所示，阳极膜102具有多个孔106，它们是相对于衬底104的表面基本垂直形成的细长开口。孔106均匀地形成于整个阳极膜102内并相对于彼此平行，并相对于顶表面108和金属衬底104垂直。每个孔106都具有阳极膜102的顶表面108处的开口端和邻近金属衬底104的封闭端。阳极膜102一般具有半透明的特性。也就是说，入射在顶表面108上的大部分可见光能够穿透阳极膜102并由金属衬底104反射。因此，具有阳极膜102的金属部件一般会具有略柔和的金属外观。

#### [0022] 形成分支孔结构

[0023] 一种用于在衬底上提供白色阳极膜的方法涉及在阳极膜内形成分支孔结构。图2A-图2E示出了经历阳极化工艺以提供具有分支孔的阳极膜的金属部件200的表面的剖视图。在图2A处，将衬底202的顶部部分转换成阻隔层206。如此，阻隔层206的顶表面对应于部件200的顶表面204。阻隔层206一般是薄型的较致密的具有均匀厚度的阻隔氧化物，该阻隔氧化物是非多孔层，因为其基本没有孔，诸如部件100的孔106。在一些实施例中，形成阻隔层206可涉及在包含中性至弱碱性溶液的电解质浴中对部件200进行阳极化。在一个实施例中，使用包含单乙醇胺和硫酸的弱碱性浴。在一些实施例中，阻隔层206在顶表面204处具有锯齿状部分208。与典型的多孔阳极膜的孔相比，锯齿状部分208的形状一般宽而浅。阻隔层206通常生长至小于约1微米的厚度。

[0024] 在图2B处，在阻隔层206内形成分支结构210。在一些实施例中，锯齿状部分208可方便形成分支结构210。类似于阳极化工艺，可通过利用弱酸浴使部件200暴露于电解工艺而在阻隔层206内形成分支结构210。在一些实施例中，在形成分支结构210期间施加恒定电压。表1提供了适于在阻隔层206内形成分支结构210的电解工艺条件范围。

#### [0025] 表1

#### [0026]

参数	值范围
浴温度	16C-24C
电压(直流)	5V-30V
电流密度	0.2-3.0A/dm <sup>2</sup>

持续时间	≤ 60分钟
------	--------

[0027] 由于阻隔层206一般不导电且为致密的,因此在阻隔层206内形成分支结构210的电解工艺与使用典型阳极化工艺形成孔相比一般较慢。该工艺期间的电流密度值一般较低,因为电解工艺较慢。并非诸如图1A和图1B的孔106所示的长的平行孔,分支结构210在与慢分支结构210相应的分支图案中生长。分支结构210一般不彼此平行,并且与典型的阳极孔相比一般长度更短。如图所示,分支结构210相对于表面204以不规则且不平行的取向来布置。因此,从顶表面204进入的光可被分支结构210的壁散射或漫反射。为了进行例示,光线240可从顶表面204进入并以第一角度从分支结构210的一部分反射。光线242可进入顶表面204并以与第一角度不同的第二角度从分支结构208的不同部分反射。通过这种方式,在阻隔层206内组装分支结构210能够充当光散射介质,以用于对从顶表面204进入的入射可见光进行漫反射,从而赋予阻隔层206和部件200不透明的白色外观。阻隔层206的不透明量将取决于由分支结构210的壁反射的光量,而不是取决于透过阻隔层206的光量。

[0028] 当分支结构210通过阻隔层206的厚度完成形成时,电流密度达到所谓的恢复电流值。在那时,电流密度升高,并且电解工艺继续将金属衬底202转换成多孔阳极氧化物。图2C示出了阻隔层206下方的被转换成多孔阳极层212的金属衬底202的一部分。一旦达到电流恢复值,孔214就开始形成,并继续形成并转换金属衬底202的一部分,直到达到期望的厚度。在一些实施例中,达到电流恢复值所花的时间介于约10到25分钟之间。在一些实施例中,在达到电流恢复值之后,使用恒定电流密度的阳极化工艺。在多孔阳极层212继续构建时,可增加电压以保持恒定的电流密度。通常多孔阳极层212生长至比阻隔层206更大的厚度,并可向阻隔层206提供结构支撑。在一些实施例中,多孔阳极层212生长至介于约5微米和30微米的厚度之间。

[0029] 孔214实际上继续或从分支结构210分支出来。也就是说,酸性电解质溶液可行进通过到达分支结构210中孔214开始形成的底部。如图所示,孔214以彼此基本平行的取向被形成,并相对于顶表面204基本垂直,这非常类似标准阳极化工艺。孔214具有从分支结构210延续的顶端,以及与底层金属衬底202的表面相邻的底端。在形成多孔阳极层212之后,衬底202具有包括分支结构210系统的保护层216,从而赋予部件200不透明的白色品质并支撑多孔阳极层212。

[0030] 在一些实施例中,还可赋予多孔阳极层212不透明的白色品质。图2D示出了在多孔阳极层212已被处理以具有不透明的白色外观之后的部件200。可通过使部件200暴露于具有电压较弱的酸性浴的电解工艺来获得不透明的白色外观。在一些实施例中,电解质浴溶液包含磷酸。表2提供了适于形成球根形底部部分218的阳极化工艺条件范围。

[0031] 表2

[0032]

参数	值范围
浴温度	12C-30C
电压(直流)	2V-25V
持续时间	0.5分钟-16分钟

[0033] 如图所示,孔214的底部部分218的形状已被修改以具有球根形状。球根形底部部分218的平均宽度比孔214其余部分220的平均宽度宽。球根形底部部分218具有倒圆的侧

壁,其相对于孔214的其余部分220向外延伸。光线244可从顶表面204进入,并以第一角度从球根形底部部分218的一部分反射。光线246可进入顶表面204,并以与第一角度不同的第二角度从球根形底部部分218的不同部分反射。通过这种方式,在多孔阳极层212内组装球根形底部部分218能够充当光散射介质,以用于对从顶表面204进入的入射可见光进行漫反射,从而向多孔阳极层212和部件200添加不透明的白色外观。多孔阳极层212的不透明量可取决于由球根形底部部分218反射的光量,而不是取决于透过多孔阳极层212的光量。

[0034] 在一些实施例中,可向多孔阳极层212施加附加处理。图2E示出了在多孔阳极层212已经历附加处理之后的部件200。如图所示,使孔214的壁232粗糙化以具有凸起或不规则形状。在一些实施例中,用于制造不规则孔壁232的工艺还可涉及加宽孔214。可通过使部件200暴露于弱碱性溶液来完成不规则孔壁232的形成。在一些实施例中,溶液包含金属盐。表3提供了适于使孔壁232粗糙化的典型溶液条件范围。

[0035] 表3

[0036]

参数	值范围
浴温度	30C-100C
pH	1-3
持续时间	2秒钟-2分钟

[0037] 不规则形状孔壁232的部分相对于孔214的其余部分220向外延伸,从而形成可对入射光进行散射的表面。光线248可从顶表面204进入,并以第一角度从不规则形状孔壁232反射。光线250可进入顶表面204,并以与第一角度不同的第二角度从不规则形状孔壁232的不同部分反射。通过这种方式,在多孔阳极层212内组装不规则形状孔壁232能够充当光散射介质,以用于对从顶表面204进入的入射可见光进行漫反射,由此增加多孔阳极层212和部件200的不透明的白色外观。

[0038] 图3示出了指示根据所述实施例用于在衬底上形成具有分支孔系统的阳极化膜的阳极化工艺的流程图300。在流程图300的阳极化工艺之前,可利用例如抛光或纹理化工艺对衬底的表面进行抛光。在一些实施例中,衬底经历一个或多个预阳极化工艺以清洁表面。在302处,将衬底的第一部分转换成阻隔层。在一些实施例中,阻隔层具有顶表面,该顶表面具有锯齿状部分,与阳极孔相比,锯齿状部分宽而浅。这些锯齿状部分可方便形成分支结构。在304处,在阻隔层内形成分支结构。与典型的阳极化工艺相比,可通过使衬底在低电压或低电流密度下暴露于酸性电解质浴而形成分支结构。分支结构的形状细长,并在与阳极化工艺期间施加的低电压或低电流密度相应的分支图案中生长。分支结构的分支或不规则布置可对入射可见光进行漫反射,从而赋予阻隔层不透明的白色外观。在306处,将衬底的在阻隔层下方的第二部分转换成多孔阳极层。多孔阳极层可向阻隔层添加结构支撑。可通过继续进行用于形成分支结构的阳极化工艺直到电流达到恢复电流值并随后继续进行阳极化工艺直到达到目标阳极层厚度来形成多孔阳极层。在工艺302、304和306之后,所得的阳极膜可具有不透明的白色外观,该外观可足够厚以为底层衬底提供保护。

[0039] 在308处,孔的底部形状被任选地修改以具有球根形状。多孔阳极层内孔底部的球根形状能够充当第二光散射介质,以用于向衬底添加不透明的白色品质。在310处,任选地加宽孔,并任选地使孔壁粗糙化。粗糙化的不规则形状的壁可增加从多孔阳极层散射的光

量，并增加衬底的白色和不透明度。

[0040] 注入金属络合物

[0041] 另一种用于在衬底上提供白色阳极膜的方法涉及在阳极膜的孔内注入金属络合物。颜色为白色的标准染料通常不适用于阳极膜的孔内。例如，一些白色染料包含二氧化钛( $TiO_2$ )颗粒。二氧化钛通常在直径为2到3微米范围内的颗粒中形成。然而，典型氧化铝膜的孔通常具有10到20纳米范围内的直径。本文描述的方法涉及将金属络合物注入到阳极膜的孔中，其中它们经历化学反应以便一旦在孔内留存时就形成金属氧化物颗粒。通过这种方式，可在阳极孔内形成本来不适用于阳极孔内的金属氧化物颗粒。

[0042] 图4A-图4E示出了经历阳极化工艺以提供使用注入金属络合物的阳极膜的金属衬底的表面的剖视图。在图4A处，将包括顶表面404的一部分转换成多孔阳极层412。如此，多孔阳极层412的顶表面对应于部件400的顶表面404。多孔阳极层412具有孔414，孔414形状细长且彼此基本平行，并相对于顶表面404基本垂直。孔414具有顶表面404处的顶端和与底层金属402的表面相邻的底端。可使用用于形成多孔阳极层212的任何合适的阳极化条件。多孔阳极层412一般在外观上是半透明的。如此，可通过多孔阳极层412部分地看到底层金属402的表面，从而赋予部件400在从顶表面404观看时的柔和的金属色彩和外观。在一些实施例中，阳极层412生长至介于约5微米和30微米的厚度之间。

[0043] 在图4B处，任选地加宽阳极层412的孔414以达到比加宽之前孔414的平均直径更宽的平均直径430。可加宽孔414以适应后续过程中金属络合物的注入。孔414的加宽的量可取决于特定的应用要求。通常，更宽的孔414允许金属络合物注入更大的空间中。在一个实施例中，可通过使部件400暴露于具有电压较弱的酸性浴的电解工艺来实现孔414的加宽。在一些实施例中，溶液包含金属盐。在一些情况下，加宽工艺还使孔414的壁粗糙化和/或修改孔414的底部部分。

[0044] 在图4C处，使用金属络合物424注入孔414，该金属络合物是含金属的化合物。在一些实施例中，金属络合物424是离子形式的金属氧化物化合物。在使用或不使用孔加宽工艺的情况下，金属络合物424的平均直径小于典型氧化铝膜的平均孔尺寸。因此，金属络合物424能够易于适用于阳极层412的孔414内。此外，在金属络合物424是阴离子形式的实施例中，在电解工艺中向溶液施加电压时，金属络合物424被朝向衬底402电极吸引，并被驱动到孔414的底部中。在一些实施例中，添加金属络合物424直到孔414基本被金属络合物424填满，如图4C中所示。在一个实施例中，金属络合物424包含氧化钛阴离子。可通过在含水电解质溶液中提供硫酸氧钛( $TiOSO_4$ )和草酸( $C_2H_2O_4$ )来形成氧化钛阴离子。在溶液中，硫酸氧钛形成氧化钛(IV)络合物( $[TiO(C_2O_4)_2]^{2-}$ )。在一个实施例中，通过在含水电解质溶液中提供 $Ti(OH)_2[OCH(CH_3)COOH]_2+C_3H_8O$ 来形成氧化钛(IV)阴离子。表4提供了适于将氧化钛金属络合物注入孔414的典型电解工艺条件范围。

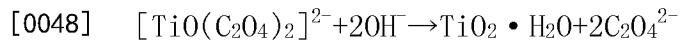
[0045] 表4

[0046]

参数	值范围
浴温度	10C-80C
pH	1-7
持续时间	30秒钟-60分钟

电压	$\geq 2V$
----	-----------

[0047] 在图4D处,一旦位于孔414内部,金属氧化物络合物424就可经历化学反应以形成金属氧化物化合物434。例如,氧化钛络合物( $[TiO(C_2O_4)_2]^{2-}$ )可在孔414内经历以下反应。



[0049] 因此,一旦位于孔414内部,就可将氧化钛(IV)络合物转换成氧化钛化合物。一旦位于孔414内部,金属氧化物化合物的颗粒434就大体具有大于金属络合物424的尺寸,并由此被包埋在孔414内。在一些实施例中,金属氧化物颗粒434与孔414的形状和尺寸相符。在本文描述的实施例中,金属氧化物颗粒434一般是白色的,因为它们基本对所有可见波长的光进行漫反射。例如,光线444可从顶表面404进入,并以第一角度从金属氧化物颗粒434的一部分反射。光线446可进入顶表面404,并以与第一角度不同的第二角度从金属氧化物颗粒434的不同部分反射。通过这种方式,多孔阳极层412内的金属氧化物颗粒434能够充当光散射介质,以用于对从顶表面404进入的入射可见光进行漫反射,从而赋予多孔阳极层412和部件400不透明的白色外观。可通过调节注入孔414内并被转换成金属氧化物颗粒434的金属络合物424的量来控制多孔阳极层412的白度。通常,孔414内金属氧化物颗粒434越多,白色多孔阳极层412和部件400将显得越饱和。

[0050] 在图4E处,任选地使用密封工艺来密封孔414。密封使孔414闭合,使得孔414能够有助于保持金属氧化物颗粒434。密封工艺可使多孔阳极层412的孔壁膨胀并闭合孔414的顶端。可使用任何合适的密封工艺。在一个实施例中,密封工艺包括将部件400暴露于包含热水和乙酸镍的溶液。在一些实施例中,密封工艺迫使金属氧化物颗粒434中的一些金属氧化物颗粒从孔414的顶部部分发生位移。如图所示,在图4D中,孔414的顶部部分处的金属氧化物颗粒434的部分已在密封工艺期间发生位移。在一些实施例中,金属氧化物颗粒434驻留在孔414的底部部分内。因此,即使在密封工艺之后,金属氧化物颗粒434的部分仍然保留在孔内。

[0051] 图5示出了指示根据所述实施例用于形成具有注入金属氧化物颗粒的阳极化膜的阳极化工艺的流程图500。在流程图500的阳极化工艺之前,可利用例如抛光或纹理化工艺对衬底的表面进行抛光。在一些实施例中,衬底经历一个或多个预阳极化工艺以清洁表面。在502处,在衬底中形成多孔阳极膜。多孔阳极膜具有彼此平行取向而形成的细长孔。此时,多孔阳极膜一般具有半透明外观。在504处,任选地加宽孔以容纳后续过程506中更多的金属络合物。在506,使用金属络合物注入孔。可使用电解工艺向衬底电极驱动阴离子金属络合物并使其进入孔的底部中。一旦位于孔内,金属络合物可经历化学反应以形成金属氧化物颗粒,该金属氧化物颗粒赋予多孔阳极膜和衬底不透明的白色外观。在一个实施例中,金属氧化物颗粒包含具有白色外观的氧化钛。在508处,任选地利用密封工艺来密封多孔阳极膜的孔。密封工艺在阳极化和白化工艺之后将金属氧化物颗粒保持在孔内。

[0052] 在一些实施例中,可组合上述形成分支孔结构的方法和注入金属络合物的方法的各个方面。图6A示出了在衬底602上方形成的具有阻隔层606和多孔阳极层612的部件600。阻隔层606具有分支结构610,该分支结构与多孔阳极层612内的孔614是连续的。如图所示,在分支结构610和孔614内注入金属络合物628,类似于图4C的金属络合物。在图6B处,已通过化学方式改变金属络合物628以形成金属氧化物颗粒630,类似于图4D的金属氧化物颗粒。金属氧化物颗粒630与分支结构610和孔614的形状和尺寸大体相符。金属氧化物颗粒

630一般是白色的,因为它们可对基本上所有波长的可见光进行漫反射。例如,光线644可从顶表面604进入,并以第一角度从金属氧化物颗粒630的一部分反射。光线646可进入顶表面604,并以与第一角度不同的第二角度从金属氧化物颗粒630的不同部分反射。通过这种方式,阻隔层606和多孔阳极层612内的金属氧化物颗粒630能够充当光散射介质,用于对从顶表面604进入的入射可见光进行漫反射,从而赋予阻隔层606和多孔阳极层612和部件400不透明的白色外观。

[0053] 流程图700示出了用于形成具有分支孔和注入金属络合物的阳极化膜的阳极化工艺,如图6中所示。在流程图700的阳极化工艺之前,可利用例如抛光或纹理化工艺对衬底的表面进行抛光。在一些实施例中,衬底经历一个或多个预阳极化工艺以清洁表面。在702处,在衬底上方的保护阳极层内形成分支结构和孔。在704处,使用金属络合物注入分支结构和孔。一旦位于孔内,在706处,金属络合物可经历化学反应以形成可对入射可见光进行漫反射的金属氧化物颗粒,由此赋予多孔阳极膜和衬底不透明的白色外观。在706处,任选地利用密封工艺来密封多孔阳极膜的分支结构和孔。

[0054] 需注意,在流程图300、500和700中的任一者完成之后,可进一步利用一种或多种合适的后期阳极化工艺来处理衬底。在一些实施例中,进一步利用染料或电化学着色工艺来对多孔阳极膜着色。在一些实施例中,利用诸如抛光或打磨等机械方法来对多孔阳极膜的表面进行抛光。

[0055] 在一些实施例中,可在上文所述的一种或多种白化工艺之前掩蔽部件的部分,使得部件的掩蔽部分不暴露于白化工艺。例如,可利用光致抗蚀剂材料来掩蔽部件的部分。通过这种方式,部件的部分可具有白色阳极膜,并且其他部分可具有标准的半透明阳极膜。

[0056] 在上述描述中,为了进行解释,所使用的特定命名提供对所述实施例的彻底理解。然而,对于本领域的技术人员而言将显而易见的是,实践所述实施例不需要这些具体细节。因此,对特定实施例的上述描述是出于例示和描述的目的而呈现的。这些描述不旨在被认为是穷举性的或将所述的实施例限制为所公开的精确形式。对于本领域的普通技术人员而言将显而易见的是,根据上述教导内容,许多修改和变型是可能的。

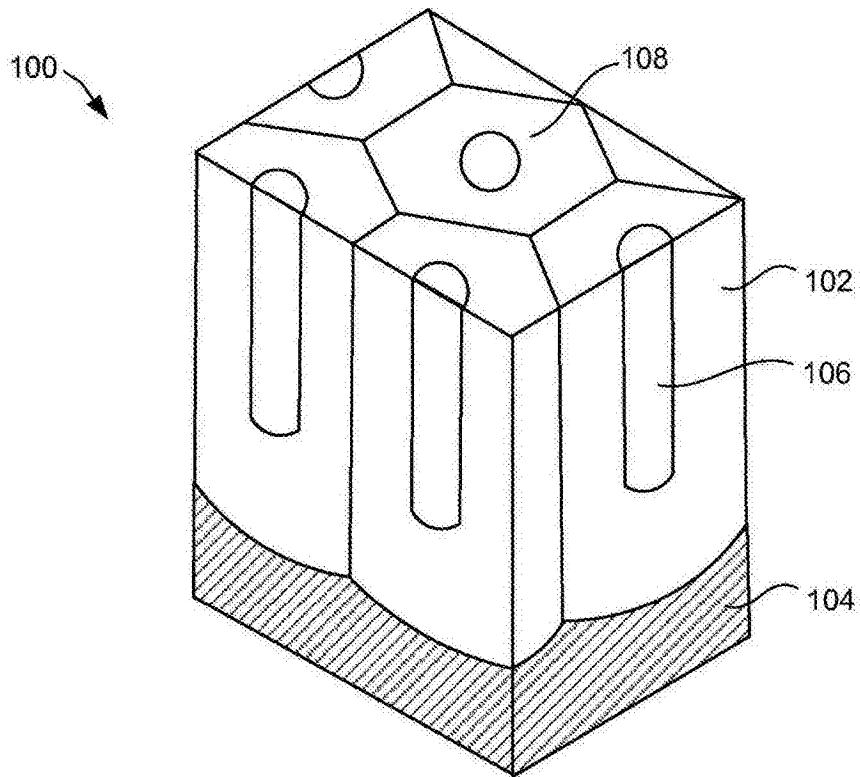


图1A

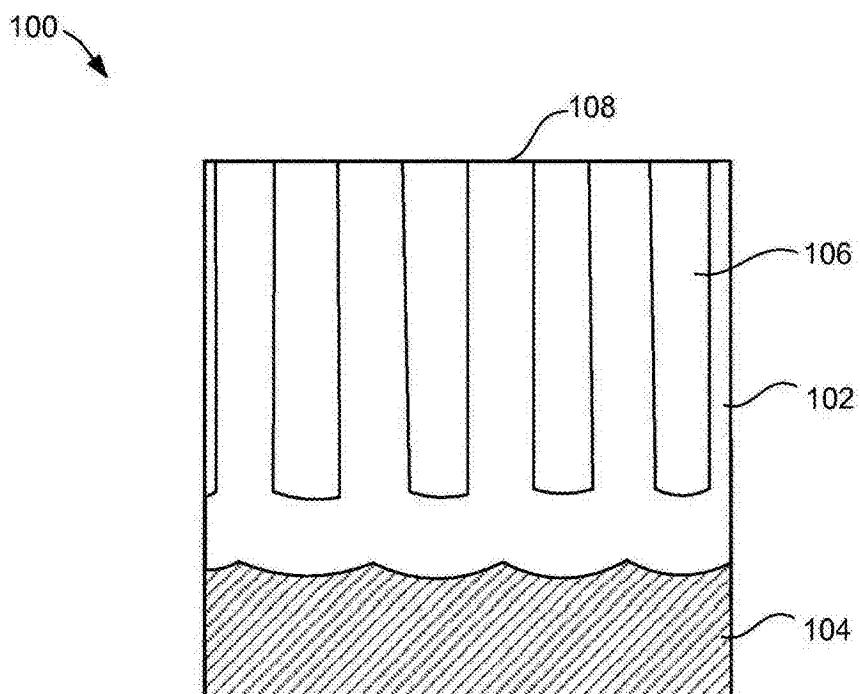


图1B

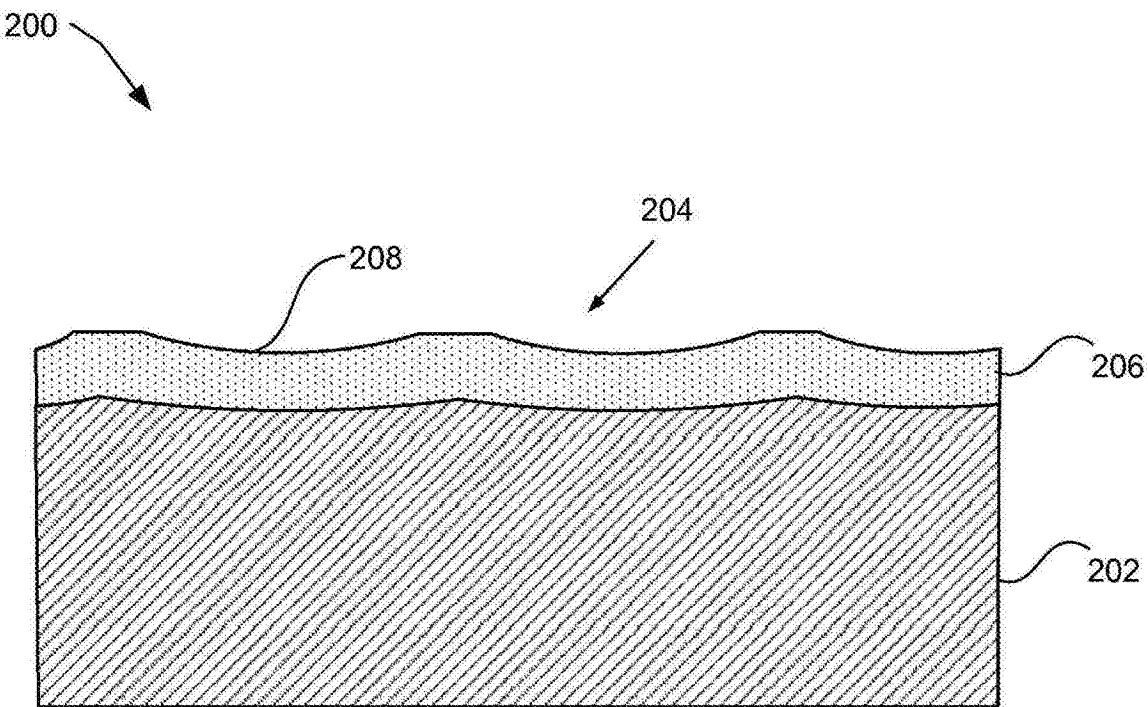


图2A

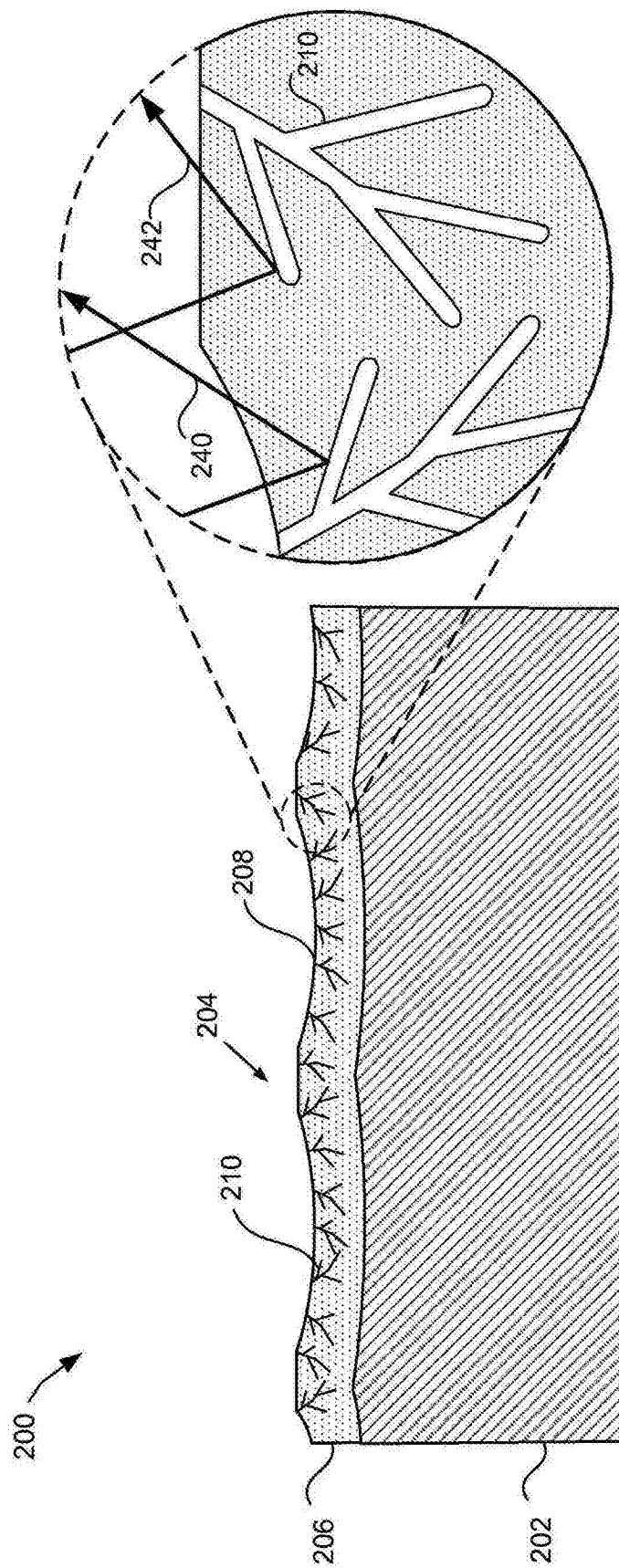


图2B

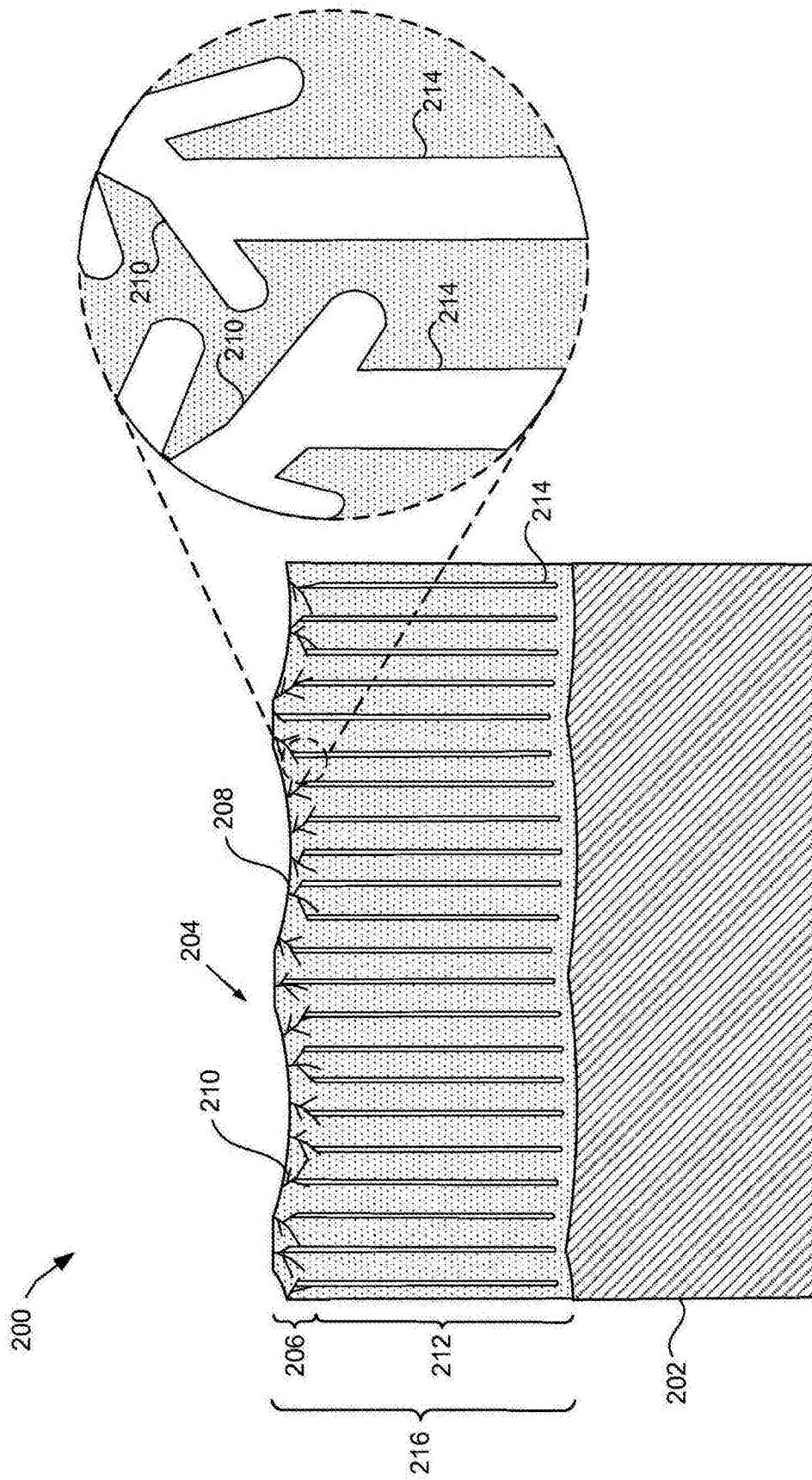


图2C

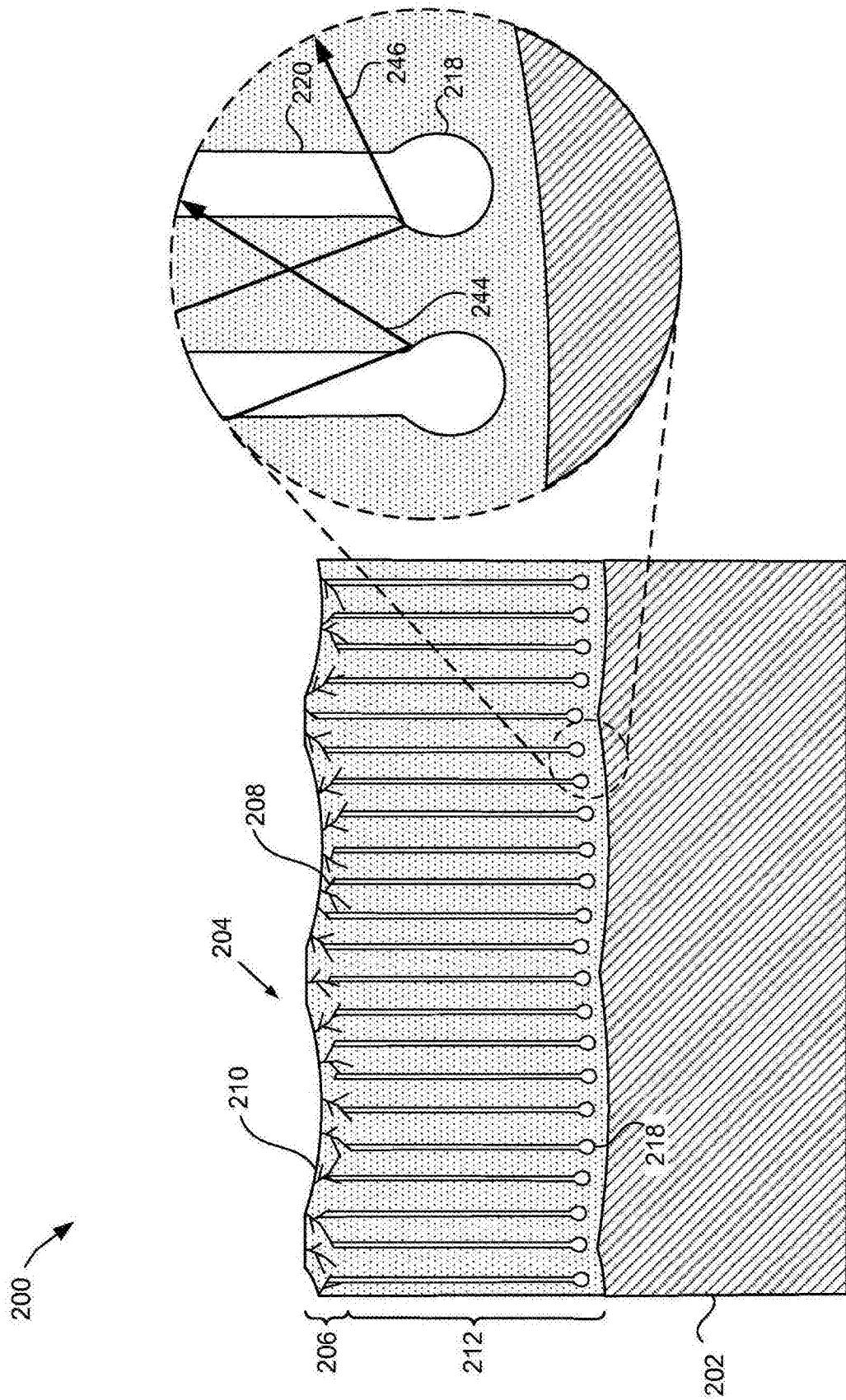


图2D

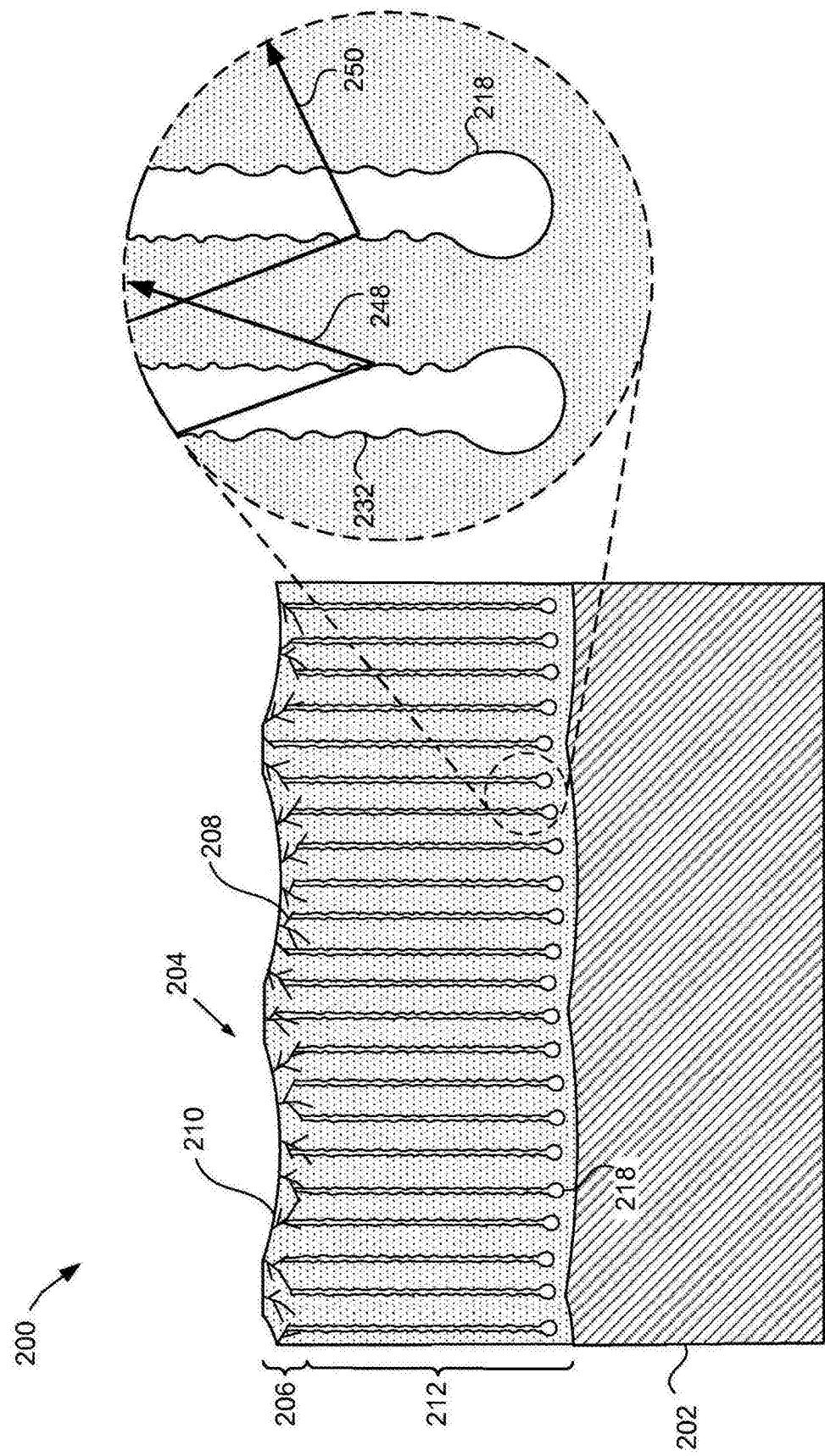


图2E

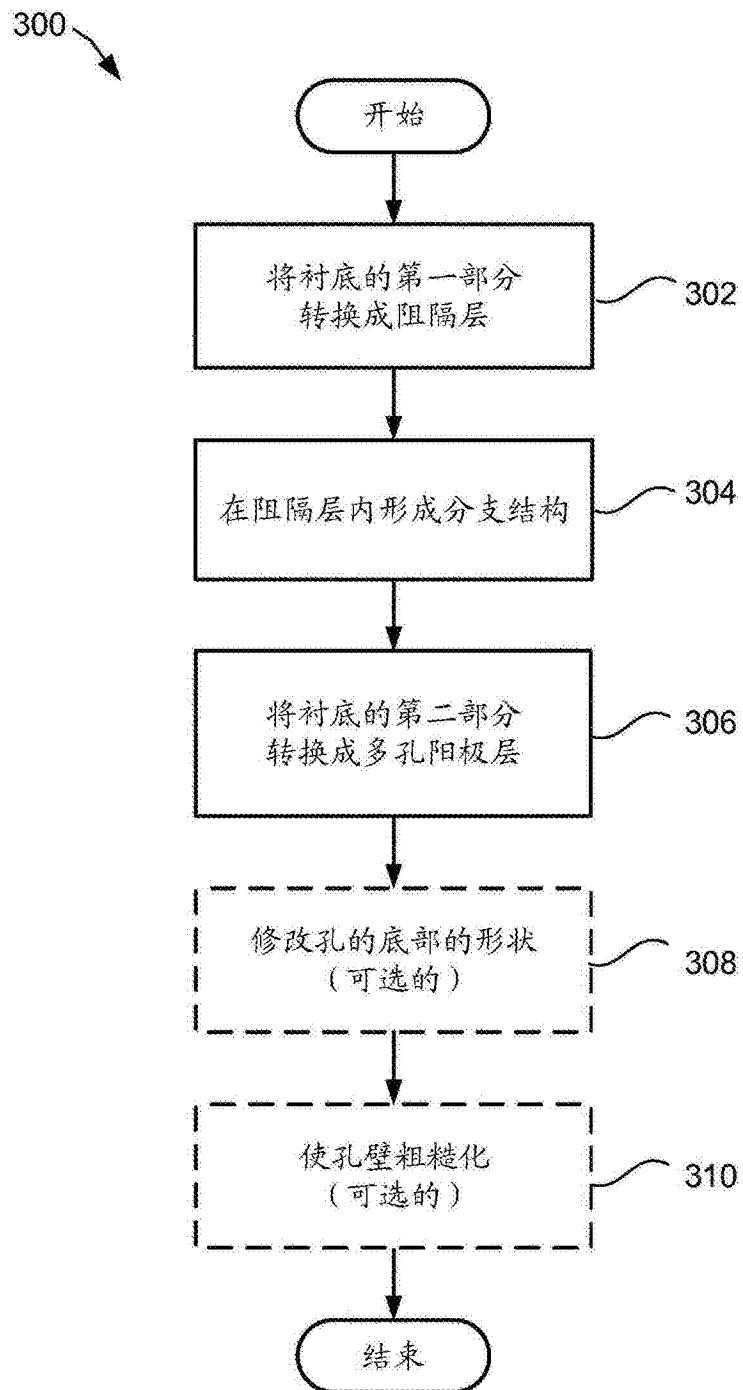


图3

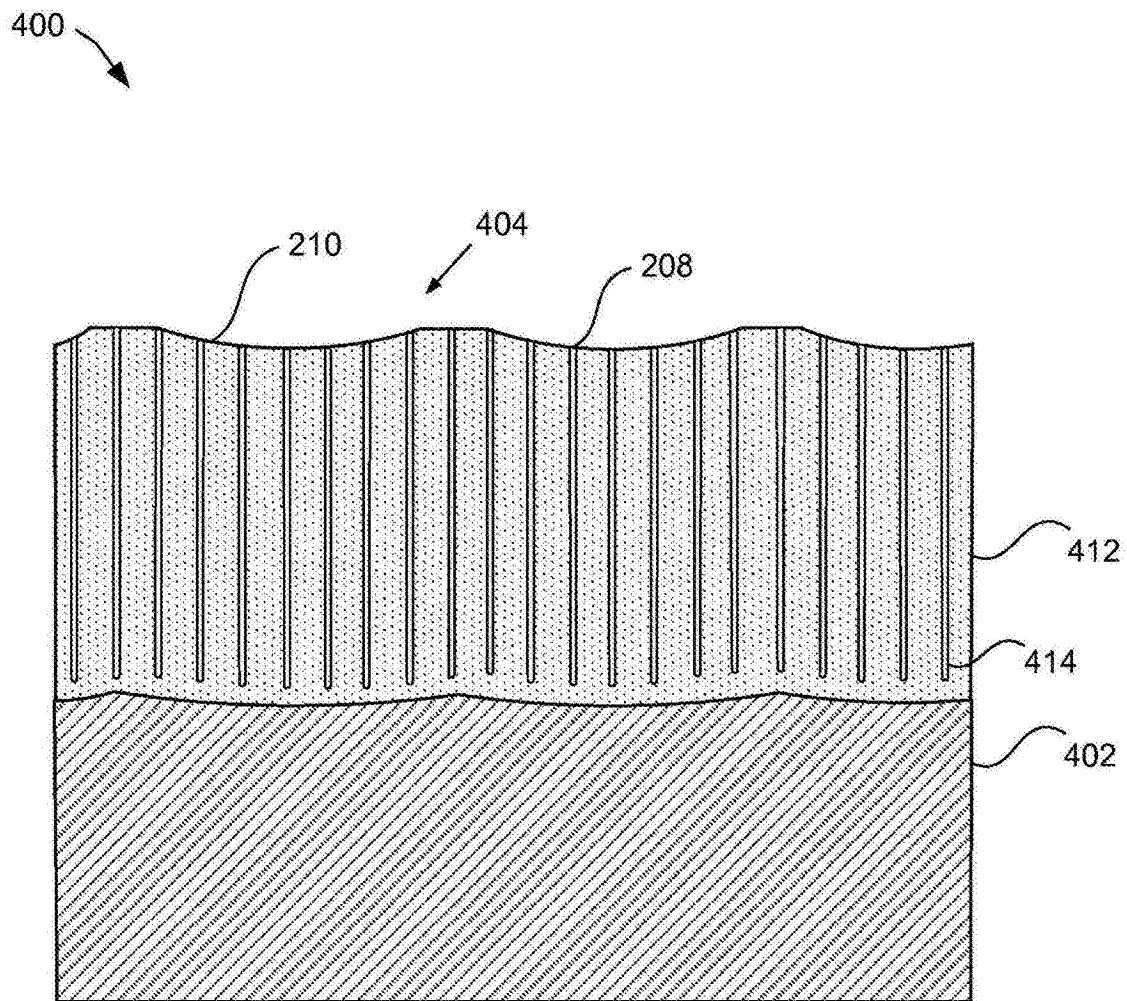


图4A

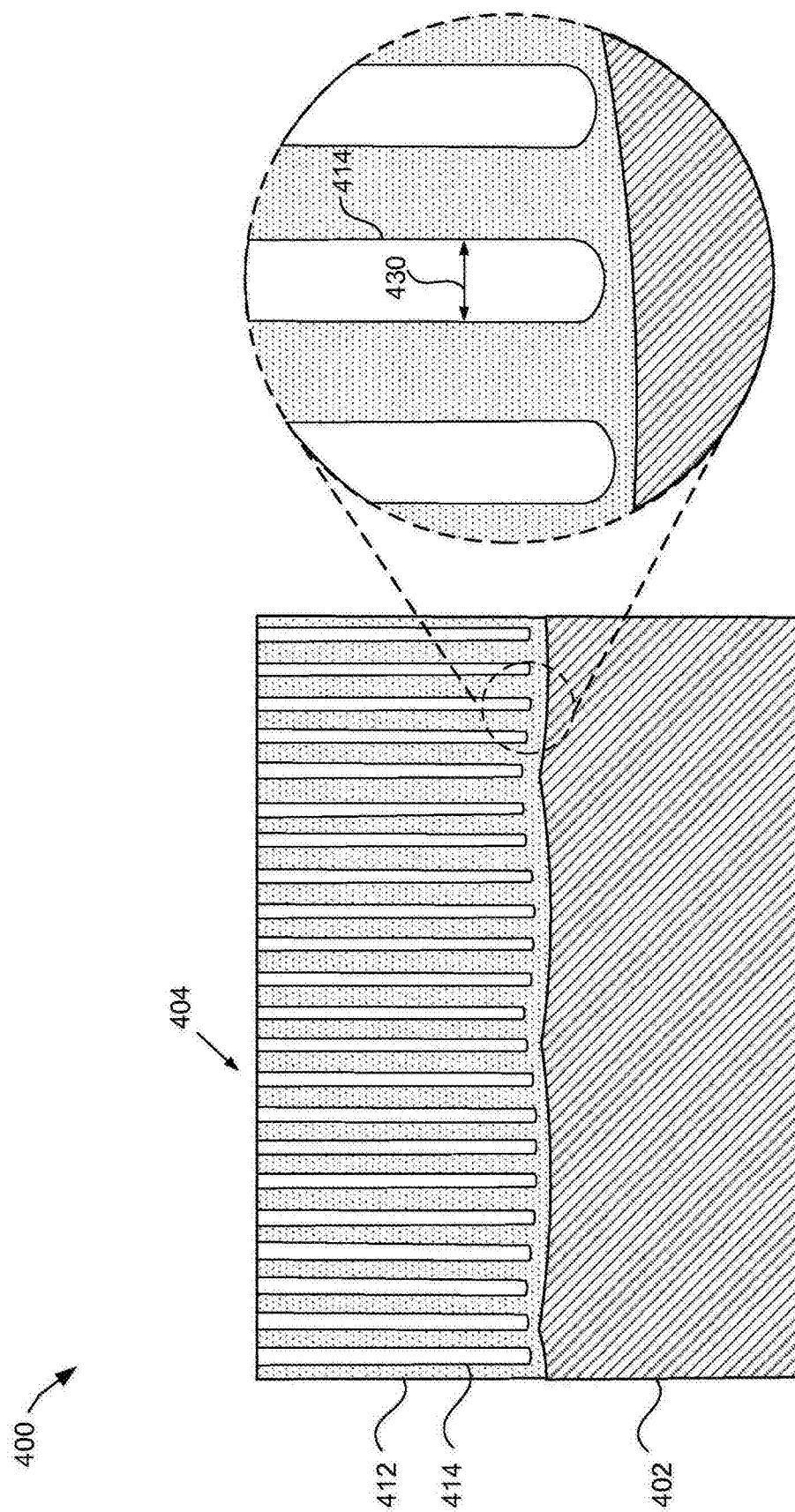


图4B

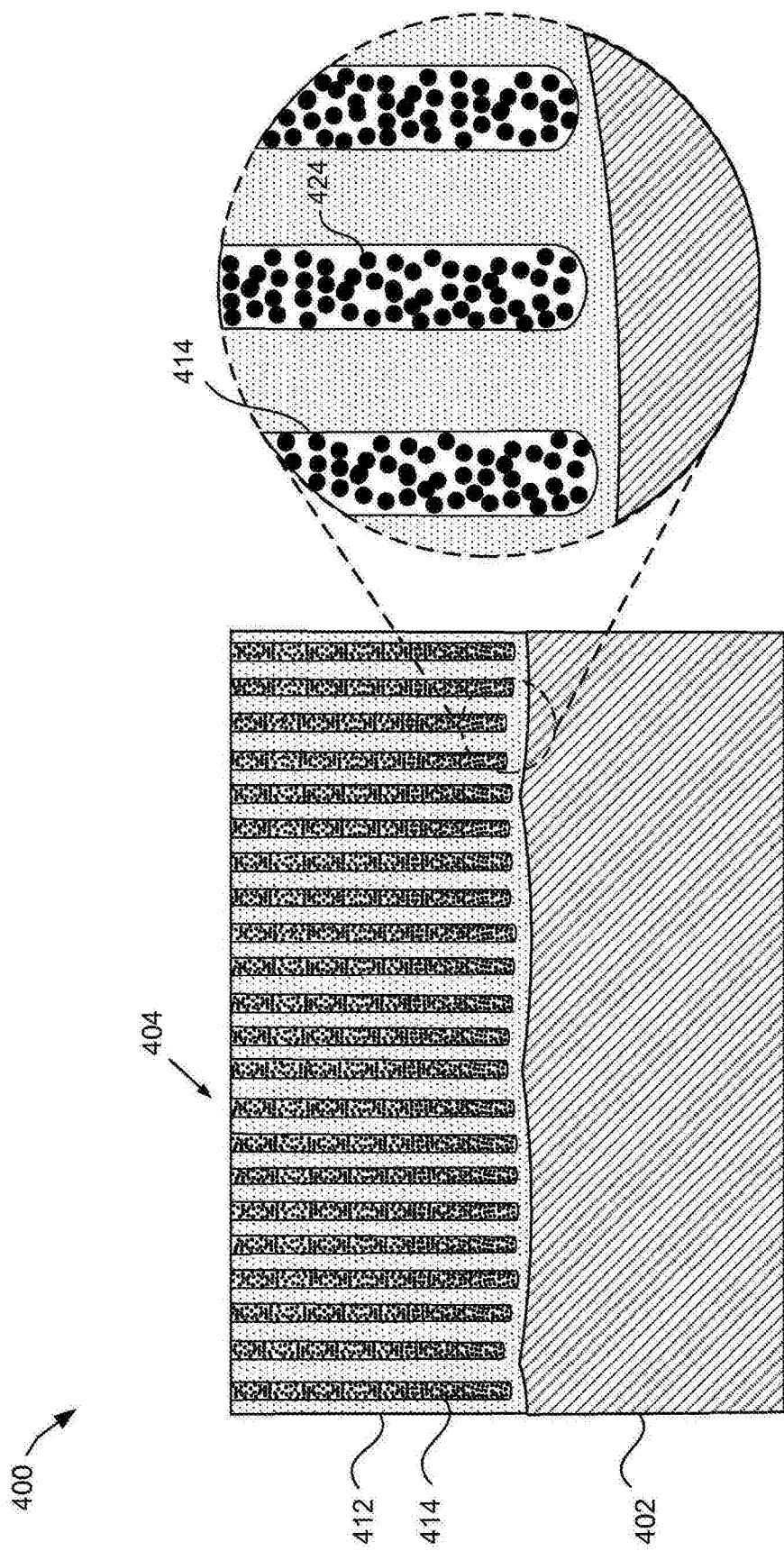


图4C

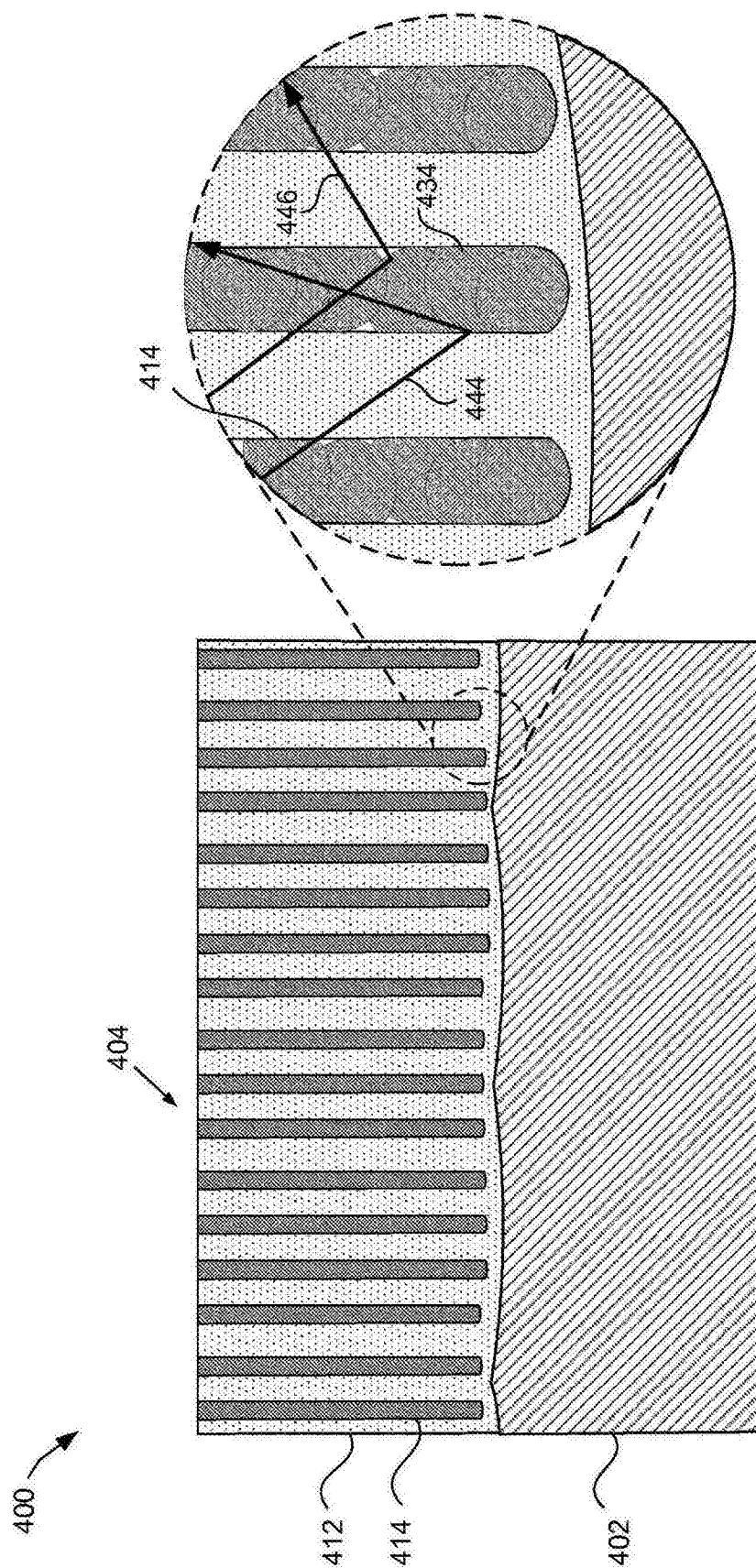


图4D

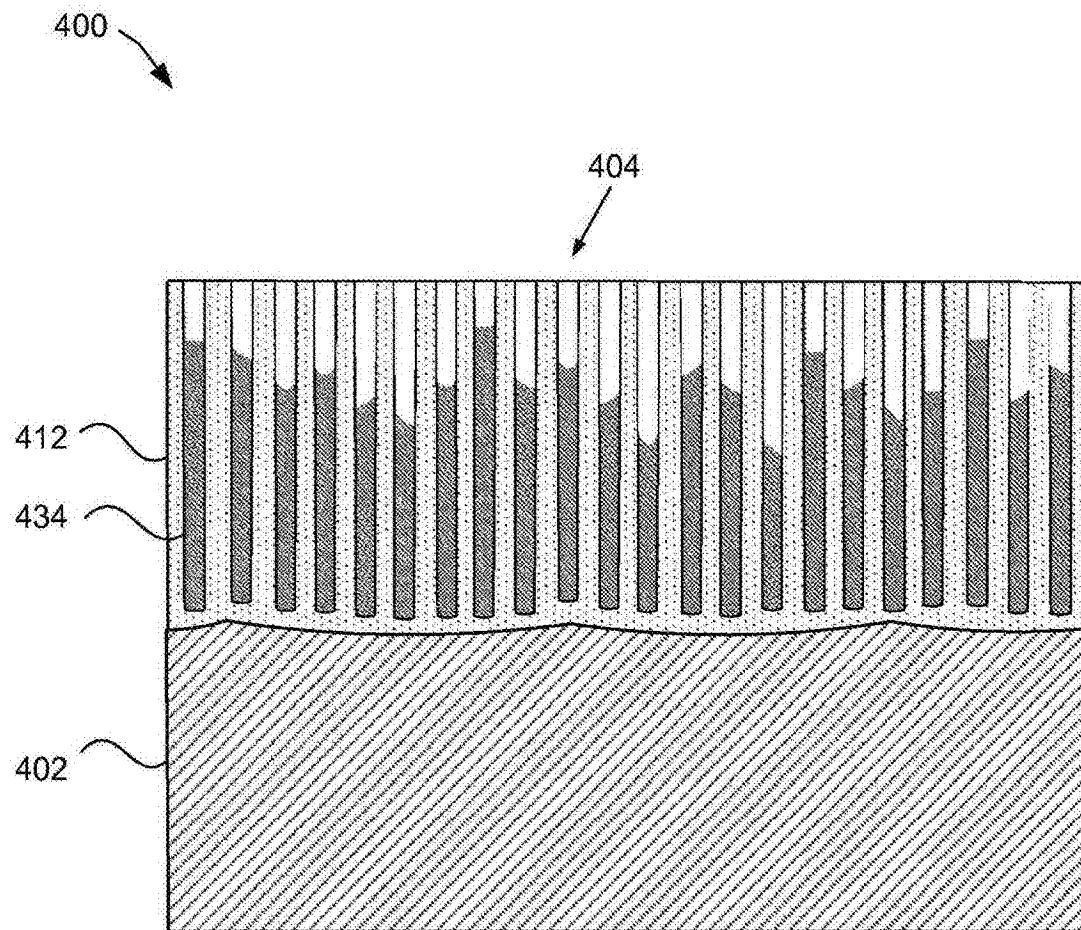


图4E

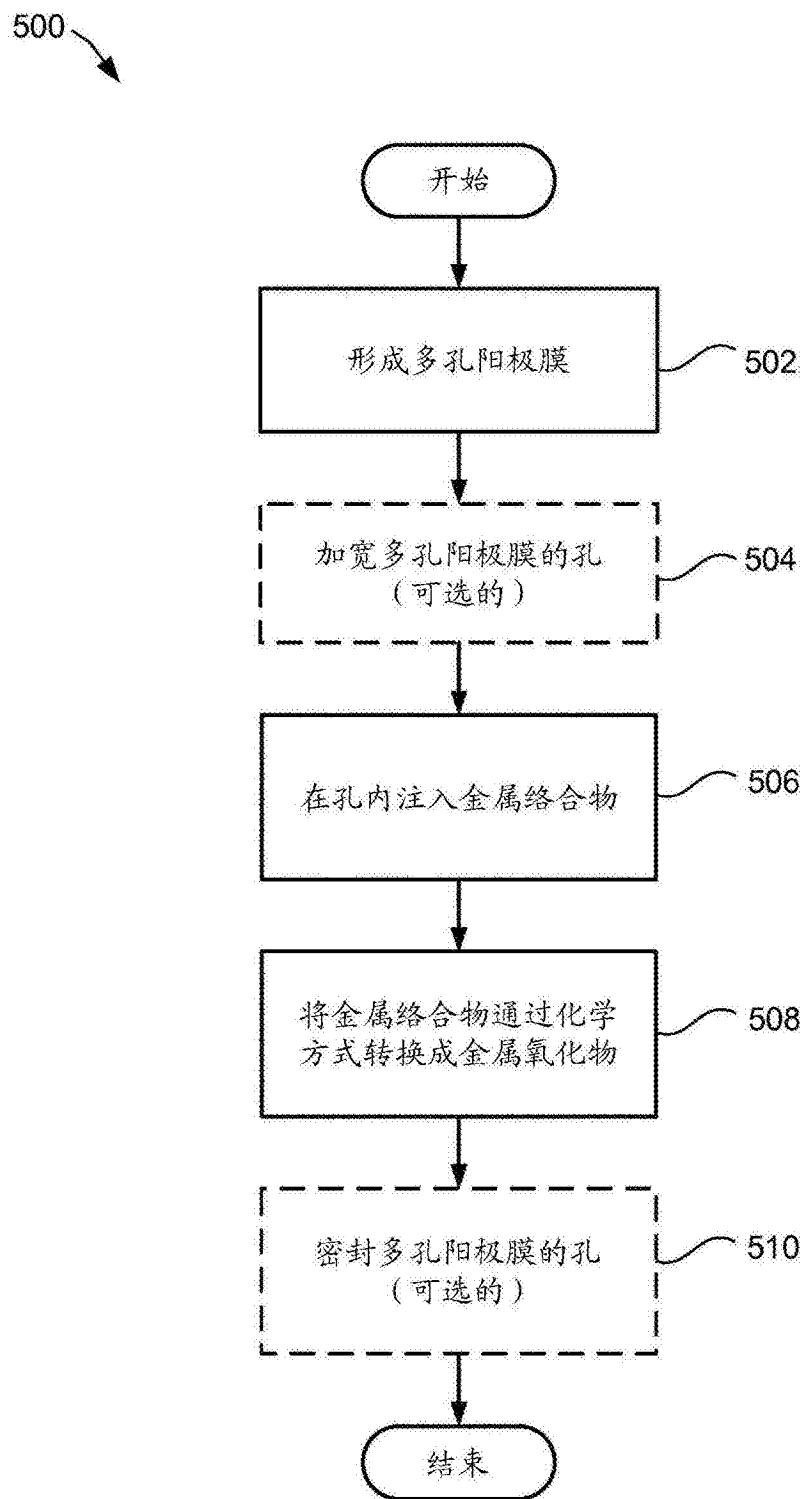


图5

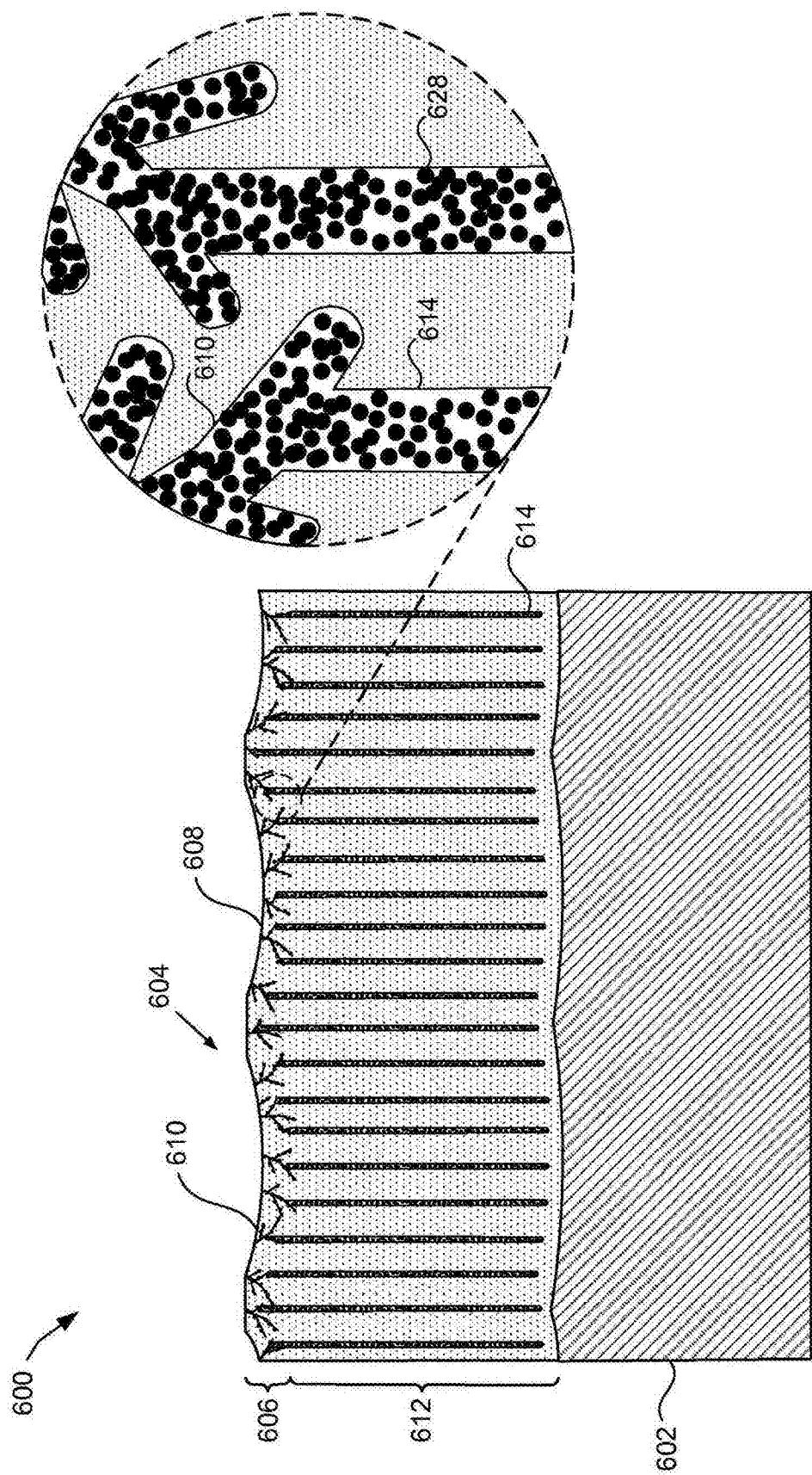


图6A

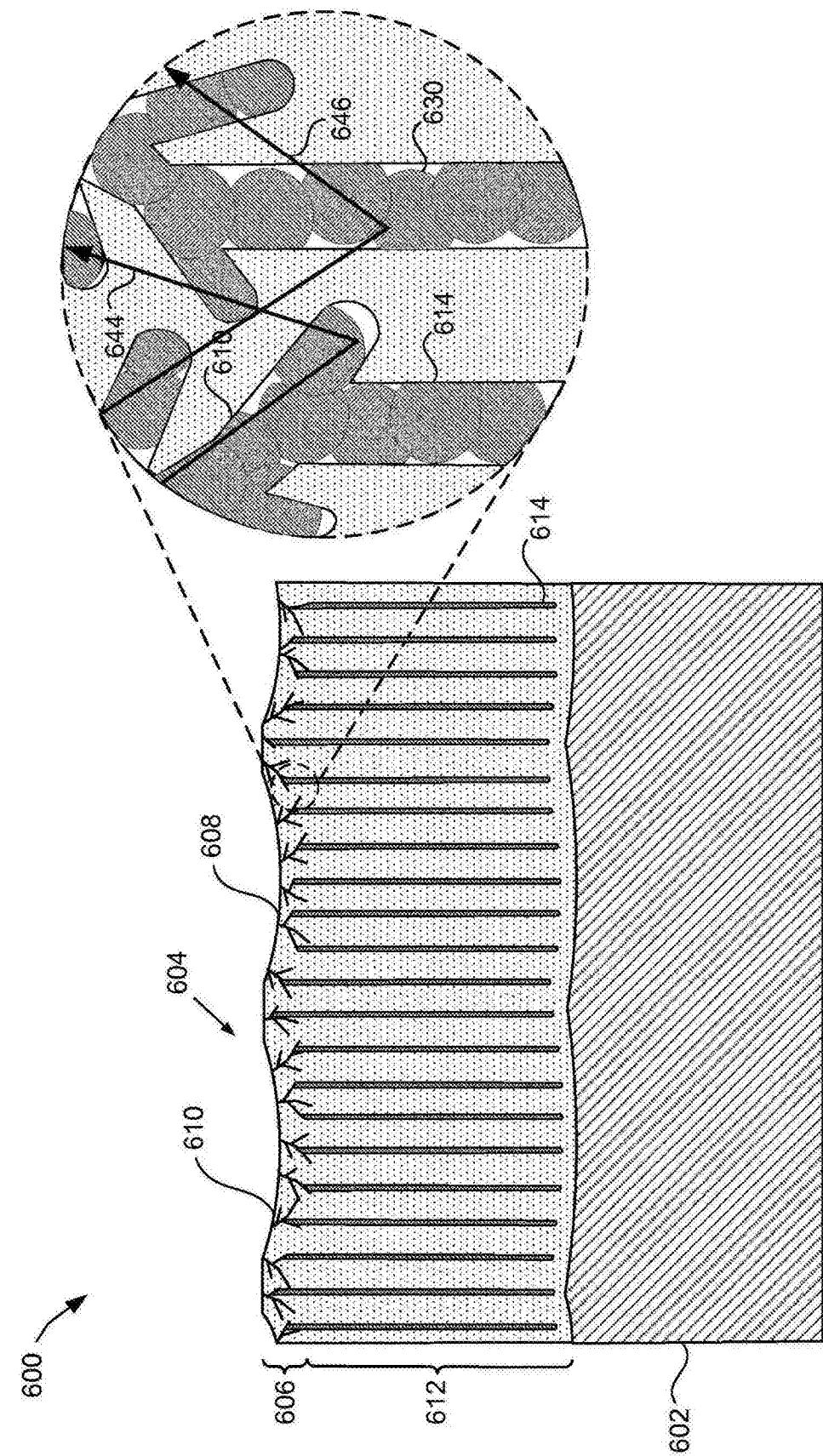


图6B

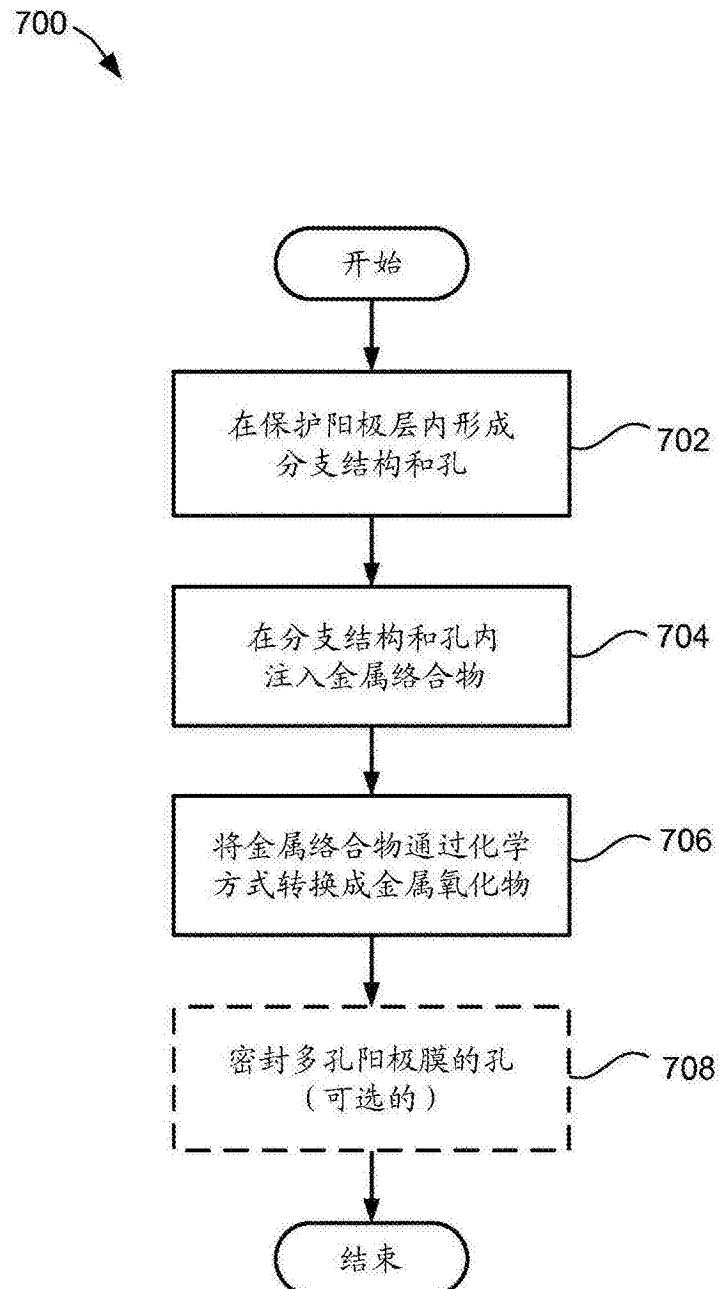


图7