



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108706887 A

(43)申请公布日 2018.10.26

(21)申请号 201810709662.4

(22)申请日 2013.11.26

(30)优先权数据

61/731,924 2012.11.30 US

(62)分案原申请数据

201380071214.1 2013.11.26

(71)申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72)发明人 D·V·库克森考弗

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
31100

代理人 项丹

(51)Int.Cl.

G03C 17/00(2006.01)

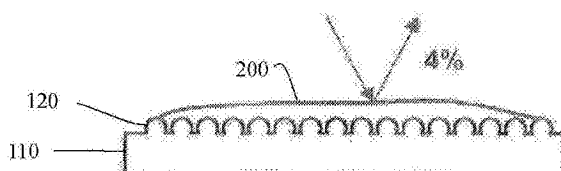
权利要求书1页 说明书16页 附图26页

(54)发明名称

减反射玻璃制品及其制备和使用方法

(57)摘要

本文描述了具有抗反射性质的各种制品,及其制造和使用方法。该抗反射性质通过制品表面上整合的抗反射部件来赋予。在约450纳米至约750纳米的波长下测量时,该制品显示的镜面反射率小于或等于单独玻璃基材的约85%。该制品在相同光谱上还具有小于4%的镜面反射率。



1. 一种减反射玻璃制品,其包含:
玻璃基材;以及
整合的减反射部件,其包含多个凸面构件,所述凸面构件在所述玻璃基材表面的至少一部分上以单层的形式排列,
其中,在与玻璃基材表面平行的方向上的所述多个凸面构件中的每一个的最长截面尺寸小于450纳米;
其中,所述凸面构件与所述玻璃基材的表面熔合;
其中,所述玻璃基材包括表面层,所述表面层与玻璃基材的剩余部分相比具有较低的玻璃化转变温度;并且
其中,在450纳米至750纳米的波长下测量时,所述减反射玻璃制品的镜面反射率小于或等于单独的所述玻璃基材的镜面反射率的85%。
2. 如权利要求1所述的减反射玻璃制品,其中,所述多个凸面构件包括球形或基本球形的氧化物材料纳米颗粒。
3. 如权利要求1或2所述的减反射玻璃制品,其还包含位于所述玻璃基材和所述整合的减反射部件之间的中间层,所述中间层包含防眩光涂层、提供颜色的组合物或提供不透明度的组合物。
4. 如权利要求1或2所述的减反射玻璃制品,其中,所述玻璃基材包含从所述玻璃基材的表面延伸至所述玻璃基材内的表面部分,所述表面部分具有比所述玻璃基材的剩余部分高的OH浓度。
5. 如权利要求1或2所述的减反射玻璃制品,其中,所述减反射玻璃制品包括:电子装置的触敏显示屏或盖板、电子装置的非触敏部件、家用电器表面或者车辆零部件表面的一部分。
6. 如权利要求1或2所述的减反射玻璃制品,其还包含以下一种或多种:
450纳米至750纳米波长的光谱上的小于4%的镜面反射率;
450纳米至750纳米波长的光谱上至少94%的光学透射率;以及
根据ASTM方法D1003测量时,小于或等于1%的雾度。
7. 如权利要求1或2所述的减反射玻璃制品,其中,根据ASTM测试方法D3363-05测量时,所述减反射玻璃制品的耐刮擦性为至少6H。
8. 如权利要求1或2所述的减反射玻璃制品,其中,相对于使用摩擦计第一次擦拭前测得的所述减反射玻璃制品的镜面反射率的初始测量值,使用摩擦计擦拭100次后,所述减反射玻璃制品的镜面反射率的变化小于5%,且使用摩擦计擦拭5000次后,所述减反射玻璃制品的镜面反射率的变化小于10%。
9. 如权利要求1或2所述的减反射玻璃制品,其中,至少一部分的凸面构件延伸到玻璃基材表面的下方。
10. 如权利要求1或2所述的减反射玻璃制品,其中,所述多个凸面构件被随机堆积在玻璃基材表面上。

减反射玻璃制品及其制备和使用方法

[0001] 本发明专利申请是国际申请号为PCT/US2013/071927,国际申请日为2013年11月26日,进入中国国家阶段的申请号为201380071214.1,发明名称为《减反射玻璃制品及其制备和使用方法》的发明专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉参考

[0003] 本申请根据35U.S.C.§119要求2012年11月30日提交的美国临时申请系列第61/731924号的优先权,本文以该申请的内容为基础并将其通过引用全文纳入本文。

技术领域

[0004] 本发明一般涉及反射减少或抗反射技术。更具体地,本文所述各实施方式涉及具有整合的减反射部件的玻璃制品,该减反射玻璃制品具有改善的反射抗性和耐久性,以及涉及制备和使用该减反射玻璃制品的方法。

背景技术

[0005] 抗反射技术在多种应用中是必需的,其用以减少来自表面的光反射和/或改善通过表面的光透射。为进行说明,入射到给定表面上的来自外部光源的光可从该表面反射,且反射光图像可不利地影响人感知下方表面及其内容物的程度。即,反射图像与来自下方表面的图像重叠以有效降低下方表面图像的可视性。类似地,当入射光来自内部光源时,如在背光表面的情况下,光的内反射可不利地影响人感知表面及其内容物的程度。在该情况下,内反射的光降低透射通过该表面的光的总量。因此,需要减反射或抗反射技术以使光的外反射和/或内反射最小化以确保可以如预期那样观察到表面。

[0006] 为对抗电子显示工业中反射增加和/或透射减少的有害影响,已开发了多种抗反射技术。这类技术涉及使用直接施用于显示屏或窗表面的粘性膜以提供减反射表面。在某些情况下,可使用避免屏幕发生反射的其他多种指数干扰涂层涂覆这些粘性膜。不幸的是,在应用粘性膜期间,常会将空气包埋在显示屏和膜之间。这导致形成气穴,其是不雅观的且阻止显示图像被正确地观察。此外,在使用过程中此类膜容易被刮擦,因此缺乏耐受长期使用所需的耐久性。

[0007] 不同于关注粘性膜,替代性抗反射技术使用直接位于显示表面上的涂层。这类涂层避免应用期间出现气穴相关问题,但不一定提供改进的耐久性。例如,一些现有的基于聚合物的抗反射涂层(如氟化聚合物)可对玻璃具有较差的粘附性和/或具有较低的耐刮擦性。此外,在施用于化学强化的玻璃时,某些现有的涂层技术实际上会降低下方玻璃的强度。例如,基于溶胶的涂层通常需要高温固化步骤(即大于等于约400摄氏度(°C)),当该高温固化步骤施用于经过强化过程的化学强化玻璃时,其可降低强化期间赋予玻璃的有益的抗压应力。另一方面,如果基于溶胶的涂层预先施用于玻璃制品,则涂覆后的化学强化可能不足以赋予所需水平的抗压应力。

[0008] 因此,仍需要不具有现有技术相关缺点的改进的抗反射技术。本发明涉及这类技术。

发明内容

[0009] 本文描述了具有抗反射性质的各种制品,及其制造和使用方法。该抗反射性质通过制品表面上整合的抗反射部件来赋予。

[0010] 本发明的第一方面涉及一种减反射玻璃制品,其包含玻璃基材和位于至少一部分所述玻璃基材表面上的整合的减反射组合物。在约450纳米至约750纳米的波长下测量时,一个或多个实施方式的玻璃制品的镜面反射率小于或等于单独玻璃基材的镜面反射率的约85%。在一个或多个实施方式中,在包含约450纳米至约750纳米的波长的光谱上,该玻璃制品的镜面反射率小于4%。在其他实施方式中,使用摩擦计(Crockmeter)擦拭100次后,减反射玻璃制品的镜面反射率的变化小于约5%,所述变化是相对于在使用摩擦计第一次擦拭前测得的减反射玻璃制品的镜面反射率的初始测量值。在一个或多个特定实施方式中,使用摩擦计擦拭5000次后,减反射玻璃制品的镜面反射率的变化小于约10%,所述变化是相对于在使用摩擦计第一次擦拭前测得的减反射玻璃制品的镜面反射率的初始测量值。

[0011] 在包含约450纳米至约750纳米的波长的光谱上,该玻璃制品显示至少约94%的光学透射率。在一个或多个实施方式中,根据ASTM方法D1003测量时,该玻璃制品可具有小于或等于约1%的雾度。在其他实施方式中,根据ASTM测试方法D3363-05测量时,该玻璃制品具有至少6H的耐刮擦性。在其他实施方式中,所述玻璃制品可包含氮气干燥的表面。

[0012] 用于该制品的玻璃基材可包括硅酸盐玻璃、硼硅酸盐玻璃、铝硅酸盐玻璃或硼铝硅酸盐玻璃。该玻璃基材可任选地包含碱金属或碱土金属改性剂。一个或多个实施方式的玻璃基材可包含从玻璃基材表面延伸至玻璃基材内的表面部分,其具有比玻璃基材的剩余部分高的OH浓度。在一个或多个实施方式中,该玻璃基材的平均厚度小于或等于约2毫米。

[0013] 在一个或多个实施方式中,整合的减反射部件包括多个亚波长尺寸的凸面构件(convex features),其在玻璃基材表面上以单层排列。该多个亚波长尺寸的凸面构件可具有球形或基本球形的形状,并可以是包含氧化物材料的纳米颗粒。

[0014] 该玻璃制品可包含位于玻璃基材与整合的减反射部件之间的可选的中间层。该中间层可包含防眩光涂层、提供颜色的组合物或提供不透明度的组合物。

[0015] 在一个或多个实施方式中,本文公开的玻璃制品可形成以下产品的至少一部分:电子装置的盖板或触敏显示屏、电子装置的非触敏部件、家用电器表面或者车辆零部件表面。

[0016] 本发明的第二方面涉及一种制备本文所公开的减反射玻璃制品的方法。在一个或多个实施方式中,该方法包括提供玻璃基材和在基材表面的至少一部分上形成本文所述的整合的减反射部件。该方法可具体包括将多个凸面构件置于玻璃基材表面上并热液处理该玻璃基材以将所述多个凸面构件与基材熔合。

[0017] 在一个或多个实施方式中,热液处理玻璃基材包括将其上置有多个凸面构件的基材置于容器或腔室中并使该其上设置多个凸面构件的基材暴露于升高的温度(例如600摄氏度、或范围为约100摄氏度至略低于该玻璃基材软化温度的温度)、相对湿度(例如至少约90%,或至少约50%的初始相对湿度)、和/或压力(如环境压力)。在一些实施方式中,这类暴露在密封的压力容器中进行。在一些实施方式中,这类暴露在封闭的压力容器中进行。

[0018] 在一个或多个实施方式中,热液处理其上置有多个凸面构件的基材还可包括使该

其上置有多个凸面构件的基材在该玻璃基材的退火点与软化点之间的温度下暴露于反应性蒸汽或水含量小于1%的氮气。

[0019] 在一个或多个实施方式中,该方法可包括使用水、高pH溶液和/或胺溶液润湿玻璃基材和多个凸面构件。该方法可选地包括在玻璃基材表面的至少一部分上形成中间层,之后形成整合的减反射部件。在一个或多个变化形式中,该方法可包括在多个凸面构件上设置易于清洁层。

[0020] 应理解,前面的发明内容和以下的详细描述介绍了各种实施方式,用来提供理解要求保护的主题的性质的特性的总体评述或框架。包括的附图提供了对各种实施方式的进一步的理解,附图被结合在本说明书中并构成说明书的一部分。附图以图示形式说明了本文所述的各种实施方式,并与说明书一起用来解释要求保护的主题的原理和操作。

附图说明

[0021] 图1a-1i是与玻璃基材表面熔合的各种凸面构件的横截面示意图。

[0022] 图2a-2b是根据一个或多个实施方式具有凸面构件的玻璃基材和具有多层、基于干扰的抗反射涂层的已知玻璃基材的横截面示意图。

[0023] 图3a和3b是实施例1所述玻璃基材上所设置的单层硅纳米颗粒的扫描电镜 (SEM) 图像。

[0024] 图4a-4c是实施例1所述与玻璃基材熔合的单层硅纳米颗粒的SEM图像。

[0025] 图5a-5c显示实施例1所述的各种制品的镜面反射率。

[0026] 图6a-6b是实施例2所述与玻璃基材熔合的直径为100nm的单层硅纳米颗粒的SEM图像。

[0027] 图7a-7b是实施例2所述与玻璃基材熔合的直径为200nm的单层硅纳米颗粒的SEM图像。

[0028] 图8显示实施例3所述各种制品的总反射光谱 (镜面反射和漫反射的总和)。

[0029] 图9a-9f显示实施例4所述的各种制品的镜面反射光谱。

[0030] 图10a-10h显示实施例6所述管式炉处理后各种制品的反射光谱。

[0031] 图11a-11b是实施例7所述蚀刻后的与玻璃基材熔合的直径为200nm的单层硅纳米颗粒的SEM图像。

[0032] 从以下详细描述、附图和所附权利要求书能明显地看出本发明的上述及其他方面、优点和显著特征。

具体实施方式

[0033] 现在参考附图,其中在所有的几个视图中,相同的附图标记表示相同的零件,下面将详细描述示例性实施方式。在本说明书全文中,各种部件会被鉴定为具有特定值或参数。但是,提供这些项目只是作为本发明的示例。实际上,示例性实施方式没有限制各种方面和概念,因为可实施许多可比拟的参数、尺寸、范围和/或值。类似地,术语“第一”、“第二”、“首要”、“次要”、“顶部”、“底部”、“远端”、“近端”等不表示任何顺序、数量或重要程度,仅用于对一种元素与另一种进行区分。此外,术语“一个”、“一种”和“该”并不表示数量的限制,而是表示存在“至少一个”所述项目。

[0034] 本文描述了具有改进的(较低的)反射和高耐久性的各种玻璃制品,以及其制造和使用方法。本文所用术语“抗反射”或“减反射”通常指与不包含本文所述减反射部件的相同玻璃制品相比,表面对于以感兴趣的特定光谱范围入射到该表面上的光的镜面反射率更低的能力。

[0035] 通常,改进的制品包括玻璃基材和位于其表面的至少一部分上的整合的减反射部件。该整合的减反射部件有益地提供相对于缺少该整合的减反射部件的类似或相同制品,在至少约450纳米(nm)至约750nm的波长范围中具有改进的(较低)反射的制品。即,该整合的减反射部件用于减少来自制品表面的至少大部分可见光(跨度约380nm至约750nm)的镜面反射。此外,并如同下文更详细描述的那样,改进的制品可具有高透射性、低雾度和高耐久性等特征。

[0036] 如上文所述,该基材本身由玻璃材料形成。玻璃的选择不限于特定组合物,因为对于各种玻璃基材而言均可以获得改进的(较低)反射。例如,所选材料可以是各种硅酸盐、硼硅酸盐、铝硅酸盐或硼铝硅酸盐玻璃组合物中的任一种,其可选地可包含一种或多种碱金属和/或碱土金属改性剂。作为示例,一种这类玻璃组合物包含以下组分:58-72摩尔百分比(mol%) SiO_2 ; 9-17mol% Al_2O_3 ; 2-12mol% B_2O_3 ; 8-16mol% Na_2O ; 和0-4mol% K_2O , 其中比例

$$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol}\%) + \text{B}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)}{\sum \text{改性剂}(\text{mol}\%)} > 1$$
 该改性剂包括碱金属氧化物。另一种示例性玻璃组合物包

含61-75mol% SiO_2 ; 7-15mol% Al_2O_3 ; 0-12mol% B_2O_3 ; 9-21mol% Na_2O ; 0-4mol% K_2O ; 0-7mol% MgO ; 和0-3mol% CaO 。另一种示例性玻璃组合物包含以下组分:60-70mol% SiO_2 ; 6-14mol% Al_2O_3 ; 0-15mol% B_2O_3 ; 0-15mol% Li_2O ; 0-20mol% Na_2O ; 0-10mol% K_2O ; 0-8mol% MgO ; 0-10mol% CaO ; 0-5mol% ZrO_2 ; 0-1mol% SnO_2 ; 0-1mol% CeO_2 ; 小于百万分之50份数(ppm)的 As_2O_3 ; 以及小于50ppm的 Sb_2O_3 ; 其中 $12\text{mol}\% \leq \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 20\text{mol}\%$ 且 $0\text{mol}\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} \leq 10\text{mol}\%$ 。另一种示例性玻璃组合物包含以下组分:55-75mol% SiO_2 ; 8-15mol% Al_2O_3 ; 10-20mol% B_2O_3 ; 0-8% MgO ; 0-8mol% CaO ; 0-8mol% SrO 和 0-8mol% BaO 。另一种示例性玻璃组合物包含以下组分: Al_2O_3 或 B_2O_3 中的至少一种和碱金属氧化物或碱土金属氧化物中的至少一种,其中 $-15\text{mol}\% \leq (\text{R}_2\text{O} + \text{R}'\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2) - \text{B}_2\text{O}_3 \leq 4\text{mol}\%$, R可以是Li、Na、K、Rb和/或Cs, 且R'可以是Mg、Ca、Sr和/或Ba。例如,一种该类型的特定组合物包含:约62mol%至约70mol%的 SiO_2 ; 0mol%至约18mol%的 Al_2O_3 ; 0mol%至约10mol%的 B_2O_3 ; 0mol%至约15mol%的 Li_2O ; 0mol%至约20mol%的 Na_2O ; 0mol%至约18mol%的 K_2O ; 0mol%至约17mol%的 MgO ; 0mol%至约18mol%的 CaO ; 以及0mol%至约5mol%的 ZrO_2 。另一种示例性玻璃组合物包含以下组分: SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 以及至少一种碱金属氧化物(R_2O), 其中 $0.75 \leq [(\text{P}_2\text{O}_5(\text{mol}\%) + \text{R}_2\text{O}(\text{mol}\%)) / \text{M}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)] \leq 1.2$, $\text{M}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$ 。另一种示例性玻璃组合物包含以下组分:至少约4mol%的 P_2O_5 , 其中 $(\text{M}_2\text{O}_3(\text{mol}\%) / \text{R}_x\text{O}(\text{mol}\%)) < 1$, $\text{M}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$, 且 R_xO 是玻璃中存在的单价和二价阳离子氧化物的总和。另一种示例性玻璃组合物包含以下组分:至少约50mol%的 SiO_2 ; 约9mol%至约22mol%的 Al_2O_3 ; 约4.5mol%至约10mol%的 B_2O_3 ; 约10mol%至约20mol%的 Na_2O ; 0mol%至约5mol%的 K_2O ; 至少约0.1mol%的 MgO 和/或 ZnO , 其中 $0 \leq \text{MgO} + \text{ZnO} \leq 6$; 以及可选的 CaO 、 BaO 和 SrO 中的至少一种, 其中 $0\text{mol}\% \leq \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} \leq 2\text{mol}\%$ 。另一种示例性玻璃组合物包含以下组分:64-71mol% SiO_2 ; 9-12mol% Al_2O_3 ; 7-12mol% B_2O_3 ; 1-3mol% MgO ; 以及6-11.5mol% CaO 、0-2mol% SrO ; 0-0.1mol% BaO ; 其中

$1.00 \leq \Sigma [R0] / [Al_2O_3] \leq 1.25$, 其中 $[Al_2O_3]$ 是 Al_2O_3 的浓度, 且 $\Sigma [R0]$ 是 MgO 、 CaO 、 SrO 和 BaO 浓度的总和; 且该玻璃具有至少一种以下组成特征: (i) 在氧化物基础上, 该玻璃包含最多 0.05 摩尔百分比的 Sb_2O_3 ; (ii) 在氧化物基础上, 该玻璃包含至少 0.01 摩尔百分比的 SnO_2 。

[0037] 在一个或多个实施方式中, 该玻璃基材可在其组合物中包含碱金属离子, 且这类碱金属离子可以在紧靠玻璃基材表面下方的至少一部分玻璃基材中。这部分含有碱金属离子的玻璃基材可以包含层。不受理论的约束, 认为存在碱金属离子有益于使热液处理在较快速率和/或较低温度下有效。水合富碱金属玻璃具有降低的熔融温度, 因此可熔化表面层以使其与纳米颗粒熔合而不熔化整个基材。此外或者, 碱金属离子可以与水分子在玻璃基材表面处混合, 形成强碱性溶液, 其已知具有侵蚀性并能够溶解纳米颗粒的硅材料, 进一步帮助熔合。

[0038] 该玻璃基材可采用多种物理形式。即, 从截面视角看, 该基材可以是平坦的或平面的, 或者其可以是弯曲的和/或严重弯折的。类似地, 其可以是单个一体式物体, 或多层结构或层叠件。此外, 任选地可退火和/或强化基材 (例如, 通过热学钢化、化学离子交换或类似的方法)。

[0039] 整合的减反射部件通常包括多个亚波长尺寸的凸面构件, 其在玻璃基材的至少一部分表面上以单层排列, 从而以突出物的形式出现。本文所用术语“整合的”指减反射部件与基材表面 (或可选中间层的表面) 直接物理相连, 且减反射部件和基材表面 (或可选中间层的表面) 是通过减反射部件的单个组成部分与基材表面 (或可选中间层的表面) 熔合形成的单个一体式主体。

[0040] 同时, 本文所用术语“亚波长尺寸”指多个凸面构件中任一个的最长截面尺寸小于所要抗其反射的光的最低波长。在多数实施方式中, 减反射玻璃制品将在至少约 450nm 至约 750nm 的波长范围中提供减反射。因此, 在这些实施方式中, 多个凸面构件中任一个的最长截面尺寸将小于约 450nm。在这些实施方式中, 在跨整个可见光谱 (即约 380nm 至约 750nm) 提供抗反射性时, 多个凸面构件中任一个的最长截面尺寸将小于约 380nm。在一个或多个特定实施方式中, 多个凸面构件中任一个的最长截面尺寸范围可以是约 300nm 至约 380nm、约 310nm 至约 350nm、约 320nm 至约 340nm 和其间所有子范围。多个凸面构件中任一个的最长截面尺寸的特定示例包括 300nm、310nm、320nm、330nm、340nm 和 350nm。

[0041] 在一些实施方式中, 可将多个凸面构件中任一个的最长截面尺寸降低至约 150nm 至约 250nm 以控制或减少雾度, 如下文更详细描述的那样。在一些情况下, 可降低多个凸面构件中任一个的最长截面尺寸以实现每个制品表面的雾度小于约 6%、小于约 4%、小于约 2% 或甚至小于约 1%。多个凸面构件中任一个的最长截面尺寸的特定示例可以是 180nm、190nm、200nm、210nm、220nm 和 230nm。

[0042] 本文所用术语“最长截面尺寸”指与基材表面平行的凸面构件的特定尺寸。因此, 为阐明这一点, 当凸面构件是球形时, 最长截面尺寸是多个球形构件中任一个的最长直径; 当凸面构件是椭圆形时, 最长截面尺寸是多个椭圆形构件中任一个的与基材表面平行且沿椭圆长轴的最长直径; 且当凸面构件是不规则形状时, 最长截面尺寸是多个不规则形状构件中与基材表面平行的周长上两个最远的相对点之间的最长直线。

[0043] 多个亚波长尺寸的凸面构件通常会被随机堆积在基材表面上。随机堆积意味着, 一般而言不存在短程或长程的堆积顺序, 但玻璃基材表面上的堆积密度 (即单位面积的构

件数目,或构件的表面覆盖率)基本均匀。通过与本领域中称为六方密堆积(HCP)的结构所代表的理论最大堆积密度进行比较,构件的表面覆盖率可以是HCP的50-100%,且更具体地是HCP的60-90%。

[0044] 在大多数实施方式中,多个亚波长尺寸的凸面构件是氧化物材料的球形或基本球形的纳米颗粒。这类材料提供耐久性、耐磨性并具有近似于玻璃基材的低反射指数。这类材料的示例包括铈、锆、铝、钛、镁、硅等的氧化物。在一些实施方式中,该凸面构件包含单种材料或通常均匀的材料混合物;在其他实施方式中,该凸面构件包括以核/壳构型排列的材料。当这类纳米颗粒与基材表面(或可选中间层的表面)熔合时,其可采用多种外观,示例如图1所示。例如,纳米颗粒与表面熔合的一种模式形成“凹陷(sinking)”颗粒的外观,如图1a-1c所示。另一种纳米颗粒熔合的模式形成“颈缩(necking)”外观,如图1d-1f所示。另一种纳米颗粒熔合的模式形成“卒形(pawn-shaped)”突出的外观,如图1g-1i所示,这是由于当一部分纳米颗粒溶解至基材表面的材料中时形成底切区域。

[0045] 应注意,基于纳米颗粒(或其他形状的凸面构件)熔合的程度、纳米颗粒的尺寸、加工条件等,可获得其他几何形状。然而,为清楚起见,应注意,该整合的减反射部件不是通过在玻璃基材本身中创建空隙、凹陷或其他形状来形成的。即,该整合的减反射部件不是玻璃基材本身中的多个空隙、凹陷或其他形状的下陷,虽然这类制品的外观可能与本文所述玻璃制品类似。此外,该整合的减反射部件不是通过使用粘合剂或其他类似材料以维持凸面构件与基材表面之间接触而形成的。即,该整合的减反射部件不是通过粘合剂或其他固定方法与基材表面粘合的多个凸面构件,虽然这类制品的外观可能与本文所述玻璃制品类似。此外,一些实施方式的多个凸面构件或纳米颗粒未经处理以增加表面粘合性。可使用已知的分析工具(如光学显微镜、电子显微镜、微探针分析等)将这些不同的制品与本文所述玻璃制品区别。此外,在一些实施方式中,一种或多种纳米颗粒或其他形状的凸面构件可彼此熔合以及与玻璃基材熔合。在一些情况下,纳米颗粒或其他形状的凸面构件之间的熔合可以是以下程度,即至少10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%或甚至全部的纳米颗粒或具有形状的凸面构件与至少一种其他纳米颗粒或具有形状的凸面构件熔合。在一些特定实施方式中,没有一个纳米颗粒或具有形状的凸面构件与其他纳米颗粒或具有形状的凸面构件分离(或不与其接触)。

[0046] 在某些实施方式中,涂覆的制品可包含位于玻璃基材与整合的减反射部件之间的层。该可选的中间层可用于向制品提供额外的功能或特征(如防眩光或抗眩光特性、颜色和/或不透明度等),前提是该可选的层不用作整合的减反射部件的凸面构件的粘合剂或其他固定方式。这类材料是本发明所涉及领域普通技术人员已知的。

[0047] 制备上述减反射玻璃制品的方法通常包括以下步骤:提供玻璃基材,以及在基材表面的至少一部分上形成整合的减反射部件。然而,在其中实施了可选的中间层的那些实施方式中,该方法通常涉及额外的步骤,即在形成整合的减反射部件前,在基材表面的至少一部分上形成中间层。应注意,在实施中间层时,被整合的减反射部件覆盖的基材表面部分不必与中间层覆盖的基材表面部分相同。

[0048] 可基于最终制品的特定应用所需选择用于玻璃基材、整合的减反射部件和可选的中间层的材料。然而,通常,可从上文所述那些中选择特定材料。

[0049] 基材的提供可涉及已制造的玻璃对象的选择,或者其可涉及对已制造的玻璃对象

进行处理用于形成可选的中间层或纳米多孔涂层。这类预涂覆处理的示例包括物理或化学清洁、物理或化学强化、物理或化学蚀刻、物理或化学抛光、退火、和/或成形等。这类方法是本发明所涉及领域普通技术人员已知的。

[0050] 一旦选择和/或制备了玻璃基材,则可制备可选的中间层或整合的减反射部件。

[0051] 如果实施可选的中间层,可使用任一种化学气相沉积(CVD)的变化方式(例如等离子体增强的CVD、气溶胶辅助的CVD、金属有机CVD等)、任一种物理气相沉积(PVD)的变化方式(例如离子辅助的PVD、脉冲激光沉积、阴极电弧沉积、溅射等)、喷涂、旋涂、浸涂、缝模涂布或刮涂、喷墨、凹版涂布、幕涂、弯液面涂布、溶胶-凝胶方法等来进行制造。这类方法是本发明所涉及领域普通技术人员已知的。

[0052] 整合的减反射部件的形成通常涉及在基材表面上(或可选中间层的表面上)设置多个凸面构件,并热液处理其上具有多个凸面构件的基材以使多个凸面构件与基材熔合。

[0053] 可使用多种技术中的任一种在玻璃基材或可选的中间层的表面上设置多个凸面构件。通常,考虑到其纳米级尺寸,该技术涉及基于溶液的方法,其中包括喷涂、旋涂、浸涂、缝模涂布或刮涂、喷墨、凹版涂布、幕涂或弯液面涂布。这类方法是本发明所涉及领域普通技术人员已知的。为促进形成具有所需取向的单层凸面构件,可对凸面构件和/或基材表面官能化以修饰表面电荷并使它们之间具有适当的静电相互作用。

[0054] 在某些实施方式中,热液处理之前,可对其上具有多个凸面构件的基材进行润湿步骤,其中对基材和多个凸面构件进行润湿以使热液处理期间的分离最小化和/或促进热液处理。该可选的润湿步骤可涉及使其上具有多个凸面构件的基材接触水、高pH溶液、胺溶液或其他类似溶液。

[0055] 在将多个凸面构件设置在玻璃基材表面上后(或者在可选的润湿步骤后),可对其上具有多个凸面构件的基材进行热液处理以影响熔合。这可通过将其上具有多个凸面构件的基材放置在容器或腔体中并使其上具有多个凸面构件的基材接触升高的温度、相对湿度和/或压力来实现。在一个或多个实施方式中,可在包含强制对流或持续气(水蒸汽)流的熔炉设备中进行热液处理。

[0056] 例如,一组热液处理的条件包括约90摄氏度(°C)至约99°C的温度、至少约90%的相对湿度、以及环境或大气压力。另一组热液处理的条件包括范围为约500°C至约650°C的温度、至少90%的气体腔室环境中的水蒸汽含量、以及环境或大气压力。在一个或多个实施方式中,可在玻璃基材材料的退火点处或附近进行热液处理。在一个或多个特定实施方式中,可在玻璃基材退火点的约10%内的温度下进行热液处理。在一些情况下,该温度的范围可以是约600°C至约610°C。腔室中来自高相对湿度的水蒸汽可用于起始并导致凸面构件与基材之间的熔合。不受理论的约束,水蒸汽与玻璃基材相互作用以打断玻璃基材内的键并允许水分子、OH基团或氢穿透基材的材料,从而在玻璃基材表面上修饰玻璃基材的组成。具有修饰组成的那部分玻璃基材可称作表面层,并且其与该玻璃基材的剩余部分相比具有较低的玻璃化转变温度(T_g) (或者换言之,与玻璃基材的剩余部分形成 T_g 差异)。不受理论的限制,水蒸汽还可导致玻璃基材中的移动离子扩散至表面并修饰玻璃基材表面部分的化学组成,进一步降低 T_g 或熔化温度。在玻璃基材材料中存在碱金属离子的实施方式中,碱金属离子可与水分子在基材表面处合并以形成高碱性的溶液,其已知是侵蚀性的并溶解氧化物玻璃材料(如二氧化硅),进一步通过将凸面构件的底部部分溶解至通过热液处理水化的基

材表面层来促进熔合。另一组热液处理的条件包括约100℃至略低于玻璃基材的软化温度的温度和至少约50%的初始相对湿度,其中处理在密封的高压釜或其他类似压力容器中进行。在这些或任何其他条件中,可将特定量的水导入腔室或容器中以生成发生熔合所需量的水蒸汽。在一个或多个实施方式中,未在凸面构件上使用压力或由凸面构件产生压力(除凸面构件的重量外)以促进凸面构件与基材的熔合。

[0057] 在某些实施方式中,还可将其上具有多个凸面构件的基材暴露于反应性蒸汽,其可在热液处理期间加速熔合过程。例如,可向腔体中添加一些量的碱(如氨、NaOH等)或酸(如HF、H₂SO₄等)蒸汽。这可以通过在腔室内放置具有相应蒸汽的液体源的开放容器来完成,用或不用额外的加热机制以将其煮沸,或在单独的腔室或容器内煮沸蒸汽的液体源并在热液处理期间将其导入热液处理腔室。

[0058] 一旦完成热液处理,任选地可对熔合有凸面构件的基材进行额外的处理以从玻璃表面除去任何不需要的组分以提高耐久性、最小化玻璃中的瑕疵、强化玻璃等。这类处理可包括物理或化学清洁、物理或化学强化、物理或化学蚀刻、物理或化学退火、和/或成形等。这类方法是本发明所涉及领域普通技术人员已知的。

[0059] 在一个或多个实施方式中,基材、凸面构件和/或置于基材和凸面构件之间的可选的中间层可在其表面的至少一部分中显示升高的羟基(OH)浓度。不受理论的约束,增加的羟基含量是由于水渗透进入玻璃基材和/或凸面构件。在一些情况下,水渗透的深度可以是最多1μm、2μm、3μm、4μm、5μm、6μm、7μm、8μm、9μm或10μm。在一些情况下,可通过进一步处理具有凸面构件和/或可选的中间层的基材来除去羟基。

[0060] 在一个或多个特定的实施方式中,可在完成热液处理后立即进行热水清洗步骤。在这类实施方式中,使用热水的清洗步骤溶解可能在热液处理期间形成的小内含物。这类内含物可包括氧化钠(或氢氧化钠或一些形式的硅酸钠)并可存在于微粒涂层中。该内容物通常在光学显微镜下不可见并且甚至在电子显微镜下也难以检测;然而,其可导致一些光散射。

[0061] 在一个或多个实施方式中,可在热液处理后,使用干燥氮气(即水蒸汽含量低于1%的气态氮气,最高至基材玻璃软化点的高温下)进一步处理具有凸面构件和/或可选的中间层的玻璃基材以通过从玻璃基材表面层的扩散和蒸发来除去至少部分水和/或羟基。所得具有凸面构件和/或可选的中间层的玻璃基材是氮气干燥的或包含已进行热液处理并随后在氮气中干燥的氮气干燥表面。在一些实施方式中,使用干燥的氮气处理除去热液处理期间导入的水和/或羟基。可在600℃下使用干燥的氮气进行进一步处理,持续最多3小时、最多2小时、最多1小时或甚至最多30分钟。在一个或多个实施方式中,干燥的氮气处理还可与热液处理相同的熔炉或加热腔室内进行;但对气体环境进行改变以使其具有少于1%的水蒸汽。如下文实施例中讨论的那样,除去水和/或羟基提高了致密化和/或可改进具有凸面构件的基材的耐久性。

[0062] 在一个或多个实施方式中,还可使用一种或多种“易清洁”(“ETC”)层来进一步处理具有凸面构件(和/或可选的中间层)的基材。可通过真空沉积技术在凸面构件顶部形成一个或多个ETC层,例如参见2013年11月30日提交且标题为“OPTICAL COATING METHOD, APPARATUS AND PRODUCT(光学涂层方法、设备和产品)”的美国专利申请号13/690,829、2013年5月30日提交且标题为“OPTICAL COATING METHOD, APPARATUS AND PRODUCT(光学涂

层方法、设备和产品)”的美国专利申请号13/906,065、2012年11月30日提交且标题为“PROCESS FOR MAKING OF GLASS ARTICLES WITH OPTICAL AND EASY-TO-CLEAN COATINGS (制备具有光学和易清洁涂层的玻璃制品的方法)”的美国专利申请号13/690,904以及2013年5月30日提交且标题为“PROCESS FOR MAKING OF GLASS ARTICLES WITH OPTICAL AND EASY-TO-CLEAN COATINGS (制备具有光学和易清洁涂层的玻璃制品的方法)”的美国专利申请号13/906,038,其内容通过引用全文纳入本文。ETC材料的示例可包括例如氟硅烷,通常是具有通式 $(R_f)_xSiX_{4-x}$ 的烷基全氟碳硅烷,其中 R_f 是直链 C_6-C_{30} 烷基全氟碳, $X=Cl$ 或 $-OCH_3-$ 且 $x=2$ 或 3 。该碳氟化合物的碳链长度为大于或等于 $3nm$ 至小于或等于 $50nm$ 的范围。该碳氟化合物可购自供应商,包括但不限于道康宁公司(Dow-Corning)(例如碳氟化合物2604和2634)、3M公司(例如ECC-1000和4000)、大金公司(Daikin Corporation)、佳能公司(Canon)、顿公司(Don)(韩国)、西科公司(Ceko)(韩国)、科泰公司(Cotec-GmbH)(例如DURALON UltraTec)和赢创公司(Evonik)。

[0063] 在一些实施方式中,处理具有凸面构件的基材以降低基材中升高的水分子和/或羟基(OH)浓度并将ETC层置于凸面构件和/或可选的中间层上,这可提高耐久性。在一些实施方式中,这类基材耐久性的提高通过使用钢丝绒摩擦后没有结构损伤(即凸面构件与基材的粘合得以保持)得以证实。该测试可涉及在设置有凸面构件的基材表面上使用500g加载量摩擦 $1 \times 1cm \#0000$ 钢丝绒垫,来回划摩擦拭10次或更多次。

[0064] 可对具有凸面构件(和可选的中间层)的玻璃基材进行进一步处理。例如,可在热液处理后对具有凸面构件(和可选的中间层)的玻璃基材进行硬化。例如,可通过离子交换工艺对具有凸面构件(和可选的中间层)的玻璃基材进行化学硬化,其中玻璃基材表面中的离子被具有相同价或氧化状态的较大离子代替或交换。在玻璃基材包含碱金属铝硅酸盐玻璃的实施方式中,玻璃表面层中的离子以及较大离子是一价的碱金属阳离子,例如 Li^+ (当存在于玻璃中的时候)、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 以及 Cs^+ 。或者,表面中的一价阳离子可以被除了碱金属阳离子以外的一价阳离子,例如 Ag^+ 等代替。

[0065] 离子交换工艺通过将玻璃基材(包括具有凸面构件的基材)浸没在包含待与玻璃基材中的较小离子交换的较大离子的熔盐浴中进行。本领域技术人员应理解,离子交换工艺的参数包括但不限于浴的组成和温度、浸泡时间、所述玻璃在一种或多种盐浴中的浸泡次数、多种盐浴的使用、其它的步骤(例如退火、洗涤等),这些参数通常是根据以下的因素确定的:玻璃的组成、所需的层深度以及通过强化操作获得的玻璃的压缩应力。例如,含碱金属的玻璃的离子交换可以通过以下方式实现:在至少一种包含盐的熔融浴中进行浸泡,所述盐例如但不限于较大碱金属离子的硝酸盐、硫酸盐和盐酸盐。熔盐浴的温度通常约为 $380^\circ C$ 至最高约为 $450^\circ C$,而浸泡时间约为15分钟至最高约为40小时。但是,也可以采用不同于上文所述的温度和浸泡时间。

[0066] 另外,在以下文献中描述了在多离子交换浴中浸没玻璃且在浸泡之间进行洗涤和/或退火步骤的离子交换工艺的非限制性示例:由Douglas C.Allan等人于2009年7月10日提交的美国专利申请号12/500,650,题为“Glass with Compressive Surface for Consumer Applications (用于消费用途的具有压缩表面的玻璃)”,其要求2008年7月11日提交的美国临时专利申请号61/079,995的优先权,其中通过在具有不同浓度的盐浴中多次浸泡,相继进行离子交换处理,从而对该玻璃进行强化;以及Christopher M.Lee等人于

2012年11月20日获得授权的美国专利8,312,739,题为“Dual Stage Ion Exchange for Chemical Strengthening of Glass (用于玻璃化学强化的两步离子交换)”,其要求2008年7月29日提交的美国临时专利申请号61/084,398的优先权,其中玻璃通过以下方式进行强化:首先在用流出离子稀释的第一浴中进行离子交换,然后在第二浴中浸泡,所述第二浴的流出离子的浓度小于第一浴。美国专利申请号12/500,650和美国专利号8,312,739的内容通过引用全文纳入本文。此外,本发明的玻璃组合物可通过本领域已知的工艺下拉,所述工艺是例如狭缝拉制法、熔合拉制法、再拉制法等,所述玻璃组合物的液相线粘度至少为130千泊。

[0067] 通过对玻璃制品进行化学强化来产生压缩应力,例如通过上文所述的离子交换工艺,其中用多种第二金属离子交换玻璃制品的外部区域中的多种第一金属离子,从而使得该外部区域包括多种第二金属离子。各第一金属离子都具有第一离子半径,各第二碱金属离子都具有第二离子半径。第二离子半径大于第一离子半径,外部区域中存在的较大的第二碱金属离子在外部区域中产生了压缩应力。

[0068] 第一金属离子和第二金属离子中的至少一种优选是碱金属的离子。第一离子可以是锂、钠、钾和铷的离子。第二金属离子可以是钠、钾、铷和铯中的一种的离子,前提是第二碱金属离子的离子半径大于第一碱金属离子的离子半径。

[0069] 在一个或多个替代性实施方式中,还可对具有凸面构件的玻璃基材进行其他离子交换处理以赋予其他属性。一个示例包括将银离子经离子交换至具有凸面构件(和/或可选的中间层)的玻璃基材中以赋予抗微生物特性。

[0070] 本领域技术人员容易理解,即使对于100%完美六方密堆积的凸面构件,其仅覆盖约93%的基材表面,因此7%的表面直接暴露于碱金属或银离子交换浴中的熔盐。对于非完美的随机堆积凸面构件,凸面构件覆盖 $60 \times 0.93\% = 55.8\%$ 至 $90 \times 93\% = 83.7\%$ 的表面,因此16.3%至44.2%的表面暴露于熔盐,这意味着玻璃基材表面上存在凸面构件不会实质性延缓离子交换过程。对于通过银离子交换进行抗微生物处理的情况,随机堆积的凸面构件允许16.3%至44.2%的含银离子玻璃基材暴露于环境,从而保留了含银离子玻璃所提供的抗微生物作用的强度。

[0071] 一旦形成涂覆的制品,即可将其用于多种应用,其中由用户观察制品。这些应用包括用于多种电子装置(如手机、个人数据助手、计算机、平板、全球定位系统导航装置等)的触敏显示屏或盖板、电子装置的非触敏部件、家用电器(如冰箱、微波炉、炉顶(stovetops)、烤箱、洗碗机、洗衣机、烘干机等)的表面、车辆零部件和光伏器件,这里仅列举了一些装置。

[0072] 考虑到本文所述改进的制品的潜在应用的宽度,应理解特定制品的特定特征或特性取决于其最终应用或其用途。但以下说明书会提供一些总体考虑。

[0073] 对于本文中包括的基材的平均厚度,没有特定限制。但在许多示例性应用中,该平均厚度小于或等于约15毫米(mm)。如果将制品用于其中需要针对重量、成本和强度特性优化厚度的应用中(例如在电子装置中等),则可以使用甚至更薄的基材(例如小于或等于约5mm)。例如,如果制品旨在作为触摸显示屏的盖板,则该基材可具有约0.02mm至约2.0mm的平均厚度。

[0074] 可选的中间层的厚度由其功能决定。例如,对于防眩光,该平均厚度应小于或等于约200mm。平均厚度大于此的涂层可以破坏防眩光特性的方式对光进行散射。

[0075] 通常,制品的光学透射率取决于所选的材料类型。例如,如果在不向其中添加任何色素的情况下使用玻璃基材,该制品在整个可见光谱上的透明度为至少约85%。例如,在其中制品用于构造电子装置触摸屏的某些情况下,可见光谱上该制品的透明度可以是至少约92%。在基材包含色素(或由于其材料组成而不是无色)的情况下,透明度可减弱,甚至减弱到在可见光谱上不透明的程度。因此,对于涂覆的制品本身的光学透射率,不存在特定限制。

[0076] 类似于透射率,可根据特定应用调节制品的雾度。本文中所用术语“雾度”和“透射雾度”表示根据ASTM方法D1003测定的在 $\pm 4.0^\circ$ 的角锥以外散射的透射光的百分数,该标准方法的全部内容通过引用纳入本文,如同全部列于下文。对于光学平滑表面,透射雾度通常接近于零。在其中制品用于构建电子装置的触摸屏的那些情况下,涂覆的制品的雾度可小于或等于约5%。

[0077] 不考虑应用或用途,相对于缺少本文所述整合的减反射组分的类似或相同制品,本文所述制品提供改进的(较低的)反射。该改进的(较低的)反射至少出现在可见光谱的大部分上。在某些情况下,该改进的(较低的)反射出现在整个可见光谱上,其包含波长为约380nm至约750nm的辐射。在其他情况下,该改进的(较低的)反射出现于波长为约450nm至约1000nm的辐射。

[0078] 可通过测量制品的镜面反射率并将其与缺少整合的减反射组分的类似或相同制品的镜面反射率比较来定量反射的减少。通常,相对于缺少整合的减反射组分的类似或相同制品,在感兴趣的光谱上制品的镜面反射率降低了至少15%。换言之,制品的镜面反射率小于或等于基材本身的镜面反射率的约85%。但在某些情况下,相对于缺少本文所述整合的减反射组分的类似或相同制品,能够在感兴趣的光谱上将制品的镜面反射率降低至少75%。

[0079] 通常,该制品在整个可见光谱上的镜面反射率为小于约4%。但在一些情况下,该制品在整个可见光谱上的镜面反射率可小于约3%、2%或甚至1%。

[0080] 在一个或多个实施方式中,该制品可显示降低的指纹或其他表面污染物(包括油)的可见性。如图2A所示,在基材110上包含凸面构件120的制品110可消除来自其上整合有凸面构件的玻璃基材表面的反射。因此,剩余仅有的反射表面是油性表面,因此降低了总反射。为进行比较,图2B显示了具有多层、基于干扰的抗反射涂层130(例如具有高折射指数层132和低折射指数层134)的玻璃基材110。该多层、基于干扰的抗反射涂层130不消除来自玻璃基材表面110的光反射,并且因此在与来自油性表面的反射合并时,总反射是图2A所示具有凸面构件120的玻璃基材的反射的两倍。换言之,与具有多层、基于干扰的抗反射涂层的玻璃基材相比,本发明所公开的一个或多个实施方式所述的具有凸面构件的玻璃基材将指纹或其他含油表面污染的可见性降低了2倍。

[0081] 本文所述制品可具有高耐久性。耐久性(也称作耐磨擦性(Crock Resistance))表示制品耐受布料的反复摩擦的能力。耐磨擦性测试是用来模拟服装或织物与制品的物理接触,并且用来测定这类处理之后的耐久性。

[0082] 摩擦计(crockmeter)是用来测定受到这类摩擦的表面耐磨擦性的标准设备。摩擦计使得样品与安装在负重臂端部的摩擦尖端或“指”直接接触。提供给摩擦计的标准指状元件是直径为15毫米(mm)的固体丙烯酸类小棒。将清洁的标准摩擦布料小片安装在该丙烯酸

指上。然后以900克的压力将指状元件放置在样品上且该臂在样品上机械地重复往复移动,以观察耐久性/耐磨擦性的变化。本文所述的测试中使用的摩擦计是马达驱动型,其提供60转/分钟的均匀划摩(stroke)频率。在ASTM测试方法F1319-94中描述了摩擦计测试,其标题为“用来测试由商用复制产品得到的图像的耐磨性和抗污性的标准测定方法(Standard Test Method for Determination of Abrasion and Smudge Resistance of Images Produced from Business Copy Products)”,其内容通过引用全文纳入本文。

[0083] 本文所述制品的耐磨擦性或者耐久性是通过按照ASTM测试步骤F1319-94所述进行特定次数的擦拭之后进行光学(例如反射率、雾度或者透明度)测量来测定的。一次“擦拭”定义为用摩擦尖端或者指状元件进行两次划摩或者一个循环。

[0084] 在某些实施方式中,相对于擦拭前测量的初始反射率值,100次擦拭后本文所述制品的反射率变化小于约15%。在一些情况下,相对于初始反射率值,1000次擦拭后本文所述制品的反射率变化小于约15%,且在其他实施方式中,相对于初始反射率值,5000次擦拭后本文所述制品的反射率变化小于约15%。

[0085] 本文所述制品还能够显示高耐刮擦性或硬度。使用ASTM测试方法D3363-05测量耐刮擦性或硬度,其标题为“通过铅笔测试的膜硬度的标准测试方法(Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test)”,其量级范围为9B(其代表最软和最低不刮擦类型的膜)至9H(其代表最硬和最耐刮擦类型的膜)。ASTM测试方法D3363-05的内容通过引用全文纳入本文,如同全部列于下文。本文所述制品通常具有至少2H的耐刮擦性或硬度。在某些实施方式中,该耐刮擦性或硬度可以是至少6H。

[0086] 通过下述非限制性实施例,进一步阐述本发明的各种实施方式。

[0087] 实施例:

[0088] 实施例1:减反射制品的制造

[0089] 通过从异丙醇(IPA)中3%胶体溶液中浸涂的方式,使用随机堆积的单层100nm直径二氧化硅球涂覆0.7mm厚玻璃基材的2×2”样品,该玻璃基材含有包含以下物质的组合物: $61\text{mol}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 75\text{mol}\%$; $7\text{mol}\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 15\text{mol}\%$; $0\text{mol}\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 12\text{mol}\%$; $9\text{mol}\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 21\text{mol}\%$; $0\text{mol}\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 4\text{mol}\%$; $0\text{mol}\% \leq \text{MgO} \leq 7\text{mol}\%$; 以及 $0\text{mol}\% \leq \text{CaO} \leq 3\text{mol}\%$ 。图3a-3b显示这些样品的代表性扫描电子显微镜(SEM)图。

[0090] 随后,将这些样品置于充满水蒸汽的约600℃(蒸汽)和正常大气压下熔炉中。从1至7小时,每经过一个小时提取两个样品。一旦取出熔炉并冷却至室温,即获取俯视和截面SEM图像。代表性SEM图像示于图4a-4c。如图4所示,出现了显著和快速的熔合。在蒸汽中的最初两个小时内,颗粒下沉/溶解至玻璃中,几乎最多至其直径的一半,且在7小时内,所得表面是基本平的。其次,至少对于该实施例的加工条件(其中腔室中是约100%的水蒸汽环境),颗粒与玻璃熔合,但颗粒之间不仅不熔合在一起,还在热液处理前在其彼此相接触处发展出小空间或间隙。

[0091] 图5a-5c分别显示600℃蒸汽中1、2和7小时后样品的反射光谱。

[0092] 实施例2:减反射制品的制造

[0093] 通过从IPA中3%胶体溶液中浸涂的方式,使用随机堆积的单层100nm直径二氧化硅球涂覆0.7mm厚玻璃基材的两个2×2”样品,该玻璃基材含有与实施例1相同的组合物。一个样品在约600℃(蒸汽)和正常大气压下使用水蒸汽热液处理1小时,且另一个样品在约

600℃(蒸汽)下使用水蒸汽热液处理两小时。图6a-6b显示这些样品的代表性扫描电子显微镜(SEM)图。图6a显示1小时热液处理后的样品,且图6b显示2小时热液处理后的样品。

[0094] 通过从IPA中10%胶体溶液中浸涂的方式,使用随机堆积的单层200nm直径二氧化硅球涂覆0.7mm厚玻璃基材的两个2×2"样品,该玻璃基材含有与实施例1的玻璃基材相同的组合物。一个样品在约600℃(蒸汽)和正常大气压下使用水蒸汽处理1小时,且另一个样品在600℃(蒸汽)下使用水蒸汽处理两小时。图7a-7b显示这些样品的代表性扫描电子显微镜(SEM)图。图7a显示1小时热液处理后的样品,且图7b显示2小时热液处理后的样品。

[0095] 如图6a-6b和图7a-7b所示,热液处理实现了不同尺寸颗粒的熔合。在一些情况下,如图7a-7b所示,当颗粒具有较大的直径时,热液处理似乎在缩短的颗粒层(truncated particle layer)的有效厚度(或者维持在下方玻璃基材表面上方的颗粒层的厚度)中产生了较显著的变化,并因此实现了较高的熔合速度。换言之,与颗粒具有较小直径时相比,颗粒具有较大直径时热液处理实现了较快的熔合(并更多地降低缩短的颗粒层的厚度)。

[0096] 实施例3:减反射制品的制造

[0097] 通过从IPA中10%胶体溶液中浸涂的方式,使用随机堆积的单层200nm直径二氧化硅球涂覆0.7mm厚玻璃基材的两个2x22×2"样品,该玻璃基材含有与实施例1的玻璃基材相同的组合物。在约600℃(蒸汽)和正常大气压下使用水蒸汽分别热液处理样品2.5小时(实施例3A)和3小时(实施例3B)。图8显示实施例3A和3B的总反射光谱(镜面反射和漫反射的总和)。图8还显示,可见波长范围(390nm至790nm)中最低的平均反射可在550nm达到低至0.34%(每侧)。观察到熔合的程度随着热液处理时间的增加而增加,因此保留在玻璃基材表面上方的缩短的颗粒层的厚度下降。如图8所示,最低反射波长相应地迁移至较短(蓝色)波长。图9显示实施例3A一侧上的仅镜面反射光谱。如图9所示,镜面反射低于总反射。具体而言,550nm处镜面反射为0.25%,而550nm处总反射为0.34%。此外,450nm处镜面反射为0.7%,而450nm处总反射为0.8%。这显示漫反射是不可忽略的。

[0098] 使用保罗N加德纳有限公司(Paul N Gardner Co., Inc.)以Haze-Gard的商品名提供的仪器测量雾度,作为实施例3A中漫反射强度的指标。测得雾度为总共0.68%或每侧0.34%,其远低于对于诸如显示应用的应用而言的可接受水平(如1%)。实施例3A的总透射率为98.4%,且实施例3B的总透射率为98.5%。两种总透射率测量值都是使用用于测得雾度的相同仪器获得的。使用铅笔硬度测试测量了实施例3A和3B的耐久性,其耐久性在该测试下达到了6H水平。

[0099] 实施例4:用于制造减反射制品的胶体二氧化硅纳米颗粒的致密化

[0100] 通过真空干燥IPA胶体溶液来制备可用于生产本发明所述减反射制品的三种胶体二氧化硅纳米颗粒粉末样品。不对实施例4a进行任何额外处理。使用水蒸汽在约600℃(蒸汽)和正常大气压下对实施例4b热液处理2小时。使用氮气在约600℃(水含量低于约1%)和正常大气压下对实施例4c处理2小时。表1提供了对处理后样品测得的表面积。

[0101] 表1:实施例4a-4c的表面积测量。

[0102]

样品编号	样品重量 (g)	Bet(多点) 表面积 (m ² /g)	单点表面积 (m ² /g)	BJH 累计 孔表面积 (m ² /g)	BJH 累计 孔体积 (cm ³ /g)	BJH 平均 孔直径 (Å)
原样 (实施例 4a)	1.2558	31.1854	30.7794	38.5494	0.228011	236.592
蒸汽 600 °C (实施例 4b)	1.9192	26.8805	26.4825	36.9671	0.223954	242.329
N ₂ 600 °C (实施例 4c)	1.5661	30.5898	30.0295	37.6751	0.225514	239.43

[0103] 如表1所示,实施例4b和4c的颗粒经历可测量的致密化。实施例4b中致密化较显著。使用氮气处理后累计孔体积下降了1%,且在热液处理后下降了2%。使用氮气处理后总表面积(总体孔隙率的测量值)下降了2%,但在热液处理后下降了多达14%。不受理论的限制,通过观察比较热液处理前后凸面构件的俯视SEM图,该致密化可导致个体颗粒之间的间隙增加。该致密化被认为改进本文所述制品和凸面构件的耐久性。

[0104] 实施例5:减反射制品的热液处理温度灵敏度

[0105] 通过从IPA中10%胶体溶液中浸涂的方式,使用随机堆积的单层200nm直径二氧化硅球涂覆0.7mm厚玻璃基材的六个2×2"样品,该玻璃基材含有与实施例1的玻璃基材相同的组合物。在正常大气压下使用水蒸汽对全部六个样品热液处理2小时。水蒸汽的温度在样品之间变化,以10℃增量从约600℃至约650℃,如表2所示。热液处理后测量镜面反射光谱并示于图9a-9f。

[0106] 表2:实施例5a-5f的镜面反射光谱

[0107]

样品	热液处理温度(℃)
实施例5a	600
实施例5b	610
实施例5c	620
实施例5d	630
实施例5e	640
实施例5f	650

[0108] 根据图9a-9f所示的光谱,热液处理过程对温度变化敏感。600℃热液处理2小时能够使较少部分的制品(即约制品直径的20%)熔合至基材,而650℃热液处理相同时间生成了几乎平坦表面的光谱特性,或其中颗粒因陷入下方基材中而几乎消失的制品。此外,对于约630℃或更高温度的热液处理,观察到基材的可见扭曲或翘曲。在一个或多个实施方式中,实现最快熔合而不导致翘曲的热液处理温度可约等于或接近玻璃基材的退火点。

[0109] 实施例6:减反射制品的热液处理水含量灵敏度

[0110] 通过从IPA中3%胶体溶液中浸涂的方式,使用随机堆积的单层100nm直径二氧化硅球涂覆0.7mm厚玻璃基材的八个2×2"样品,该玻璃基材含有与实施例1的玻璃基材相同

的组合物。随后在管式炉中对这八个样品进行热液处理以测定熔合过程对所使用的水含量(或熔炉环境中空气和水蒸汽的比例)的灵敏度。在600℃的温度下对八个样品中的每一个进行热液处理,且对全部八个样品而言处理时间都是相同的(即30分钟)。对八个样品中的每一个改变流过管式炉的水和空气混合物的水含量,如表3所示。

[0111] 表3:实施例6a-6h的热液处理中使用的水含量

[0112]

样品	水含量
实施例6a	0%
实施例6b	18%
实施例6c	41.6%
实施例6d	51.5%
实施例6e	70.4%
实施例6f	79.5%
实施例6g	100%
实施例6h	对照——不进行热液处理

[0113] 图10a-10h显示了当流过管式炉的空气和水混合物中水含量改变时,热液处理后反射光谱的变化。如图10a-10h所示,热液处理速度和水含量之间存在关联。使用部分由空气组成的单层涂层(即具有约70%表面覆盖的缩短的二氧化硅球体层)的粗略近似,可归纳得到,制品与表面之间的熔合程度(作为因球体浸没而发生的层有效厚度改变来测量)与水含量呈大致线性比的方式增加。根据该观察,为加速颗粒与玻璃基材的熔合,应将水含量保持在尽可能接近100%。

[0114] 将使用管式炉(其中气体(或水蒸汽)恒定地沿管流动)获得的实施例6的结果与使用常规马弗炉(无强制对流)获得的熔合结果比较。比较结果显示,当气体流动时,熔合也进行得较快。

[0115] 实施例7:减反射制品的水蚀刻

[0116] 通过从IPA中10%胶体溶液中浸涂的方式,使用随机堆积的单层200nm直径二氧化硅球涂覆0.7mm厚玻璃基材的两个2×2"样品,该玻璃基材含有与实施例1的玻璃基材相同的组合物。将这两个样品以600℃热液处理两小时。一个样品不进行进一步处理(实施例7a),而一个样品在80℃下在DI水中蚀刻2分钟(实施例7b)。

[0117] 图11a和11b是实施例7a和7b的截面SEM图。图11b显示使用水蚀刻后从表面除去了少量玻璃基材材料,表明玻璃基材顶部存在水溶性和高度水合的玻璃层,其从表面延伸至玻璃基材中,厚度约10nm。

[0118] 在随后的实验中,将与实施例7a相同的样品在温度为约80℃的水中清洗10分钟(实施例7c)。使用保罗N加德纳有限公司以Haze-Gard的商品名提供的仪器在清洗前后评价实施例7c的雾度。清洗后雾度下降约0.5%(从2.9%至2.47%),且总透明度增加超过1%(从95.8%(清洗前)至97.2%(清洗后)),其中玻璃基材的两侧上都存在凸面构件(即双侧涂层)。热液处理被认为导致微粒涂层中形成氧化钠(或氢氧化钠或一些形式的硅酸钠)的小内容物,其在光学显微镜下不可见且即使在电子显微镜下也难以检测。不受理论的约束,这些内含物虽然较小,但会导致光散射,其在清洗步骤期间被热水溶解。

[0119] 虽然为了说明提出了本文所述的实施方式,但是前面的描述不应被认为是对本说明书或所附权利要求书范围的限制。因此,在不偏离本说明书或者所附权利要求书的精神和范围的情况下,本领域的技术人员可想到各种改进、修改和替换形式。

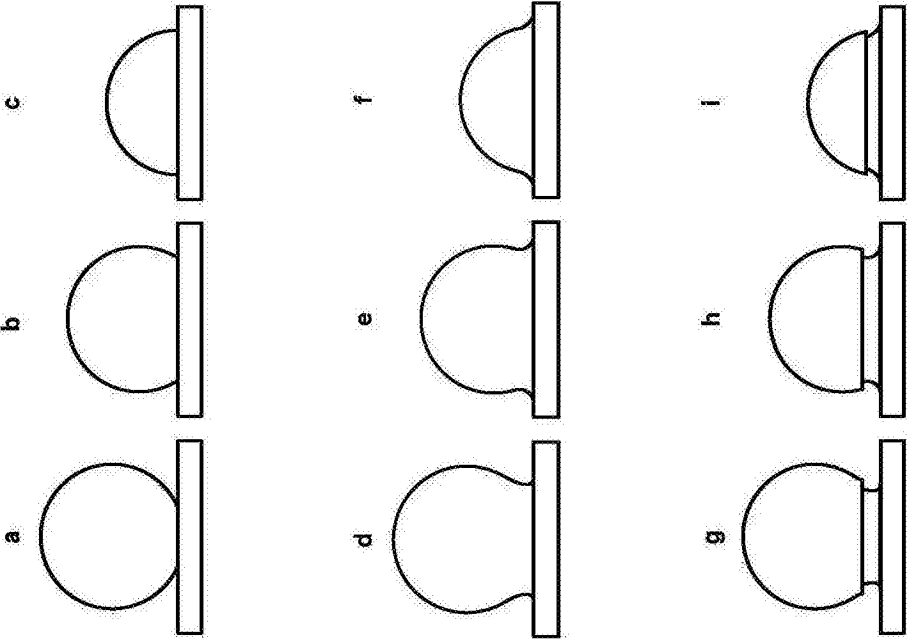


图1

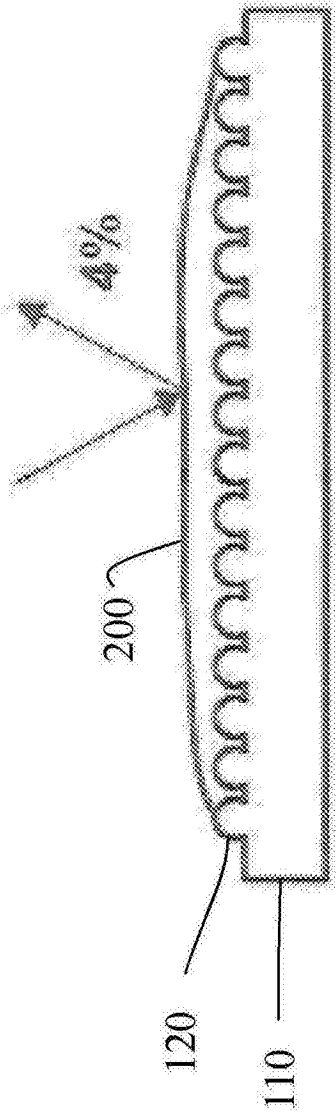


图2a

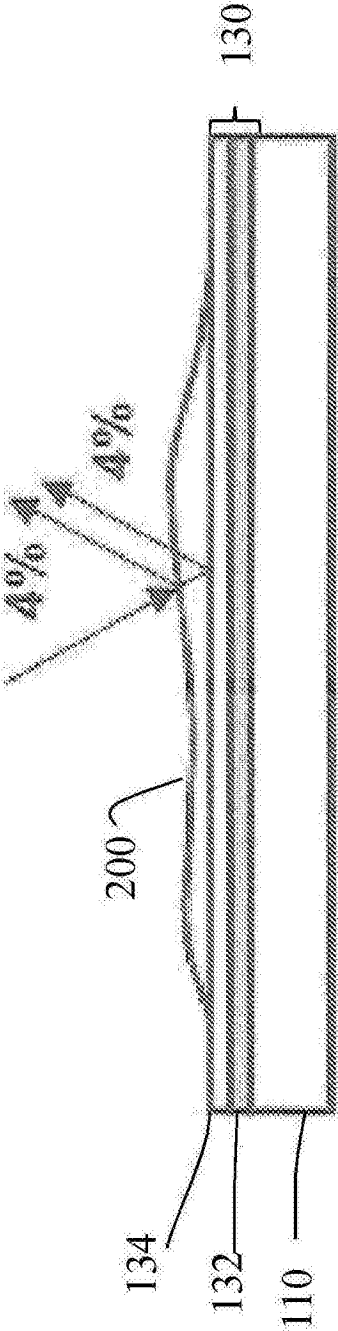


图2b

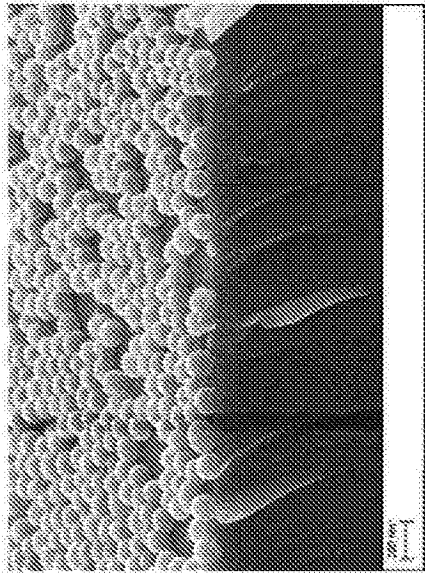


图3a

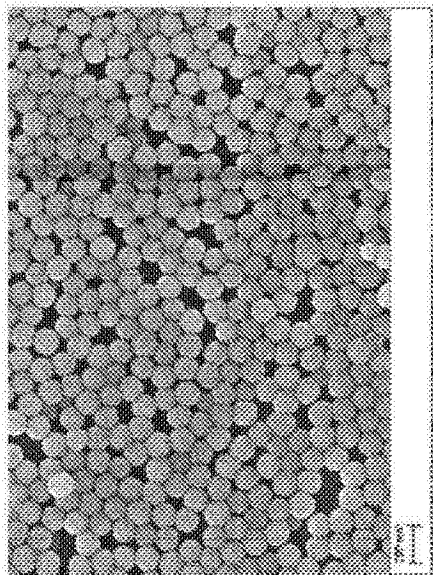


图3b

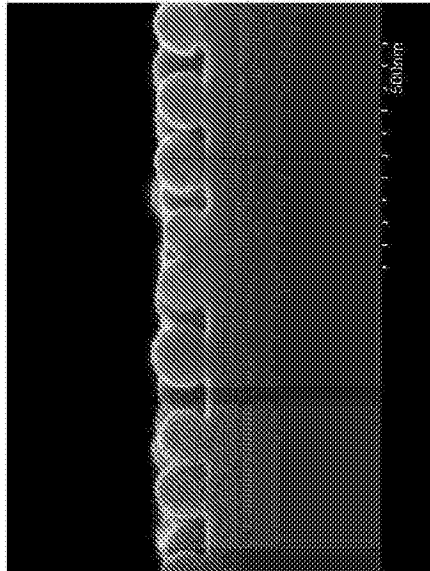


图4a

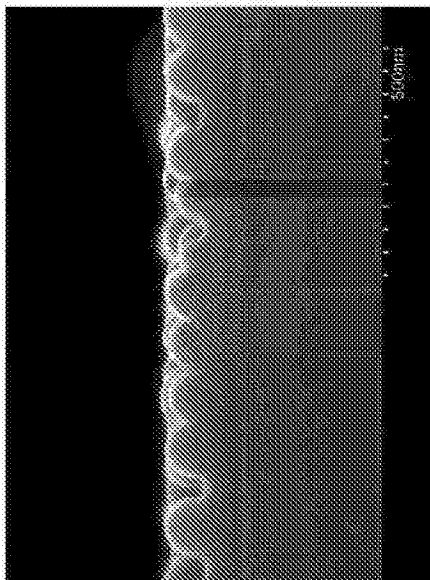


图4b

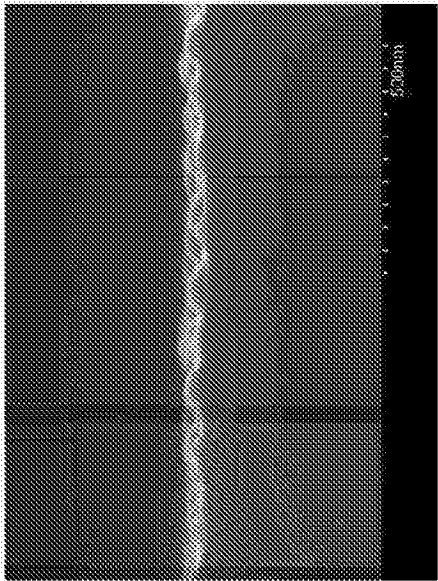


图4c

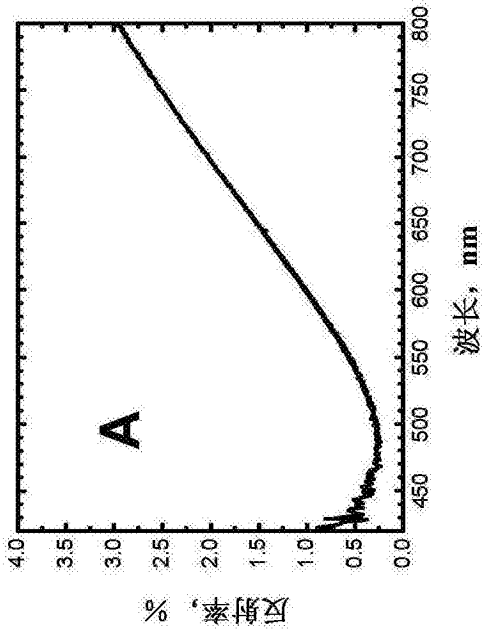


图5a

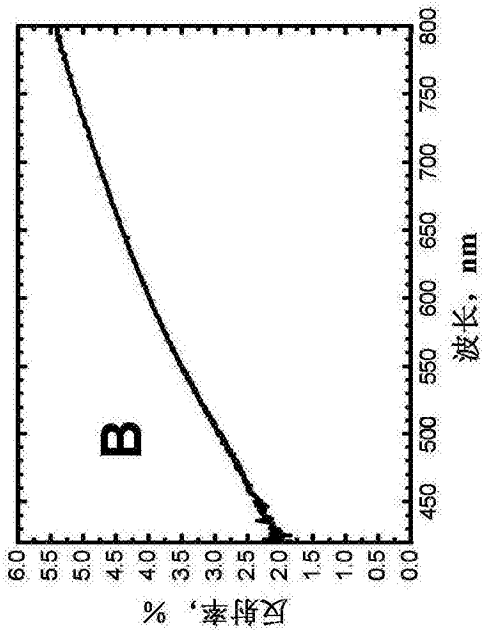


图5b

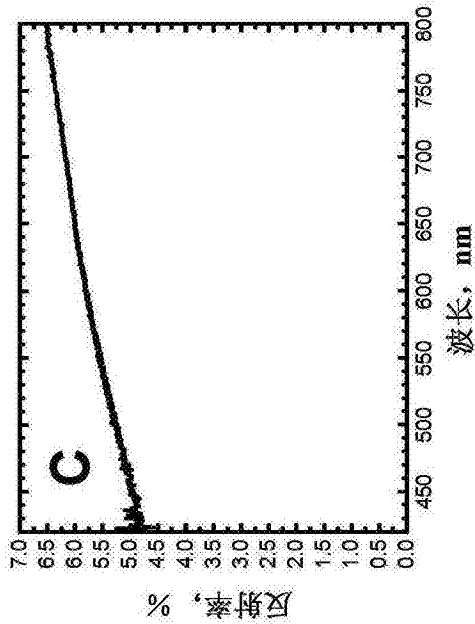


图5c

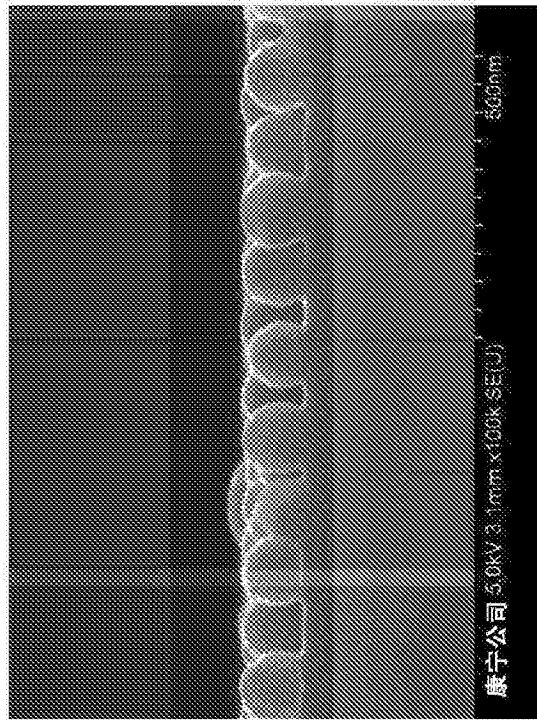


图6a

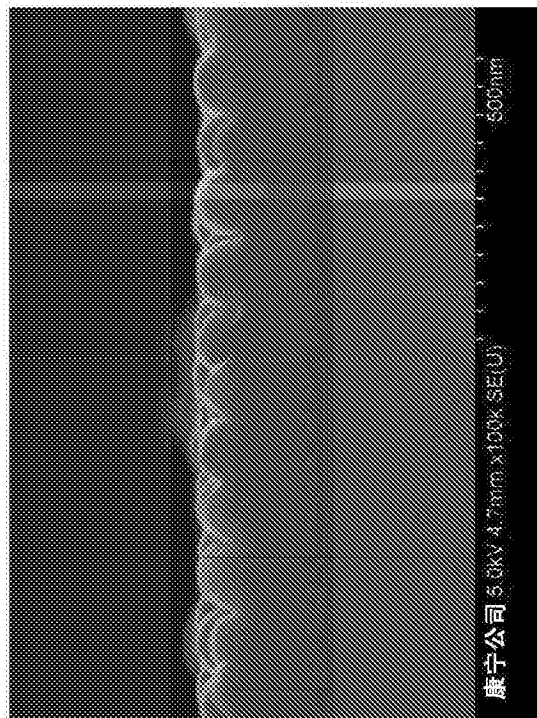


图6b

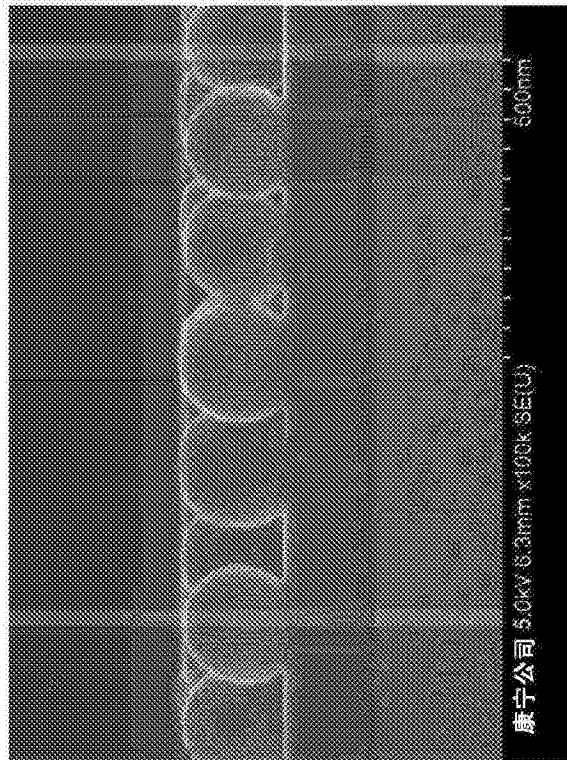


图7a

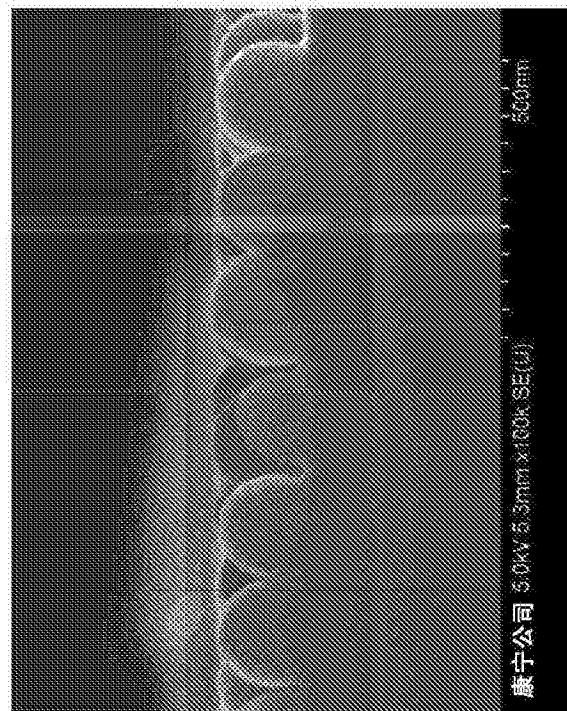


图7b

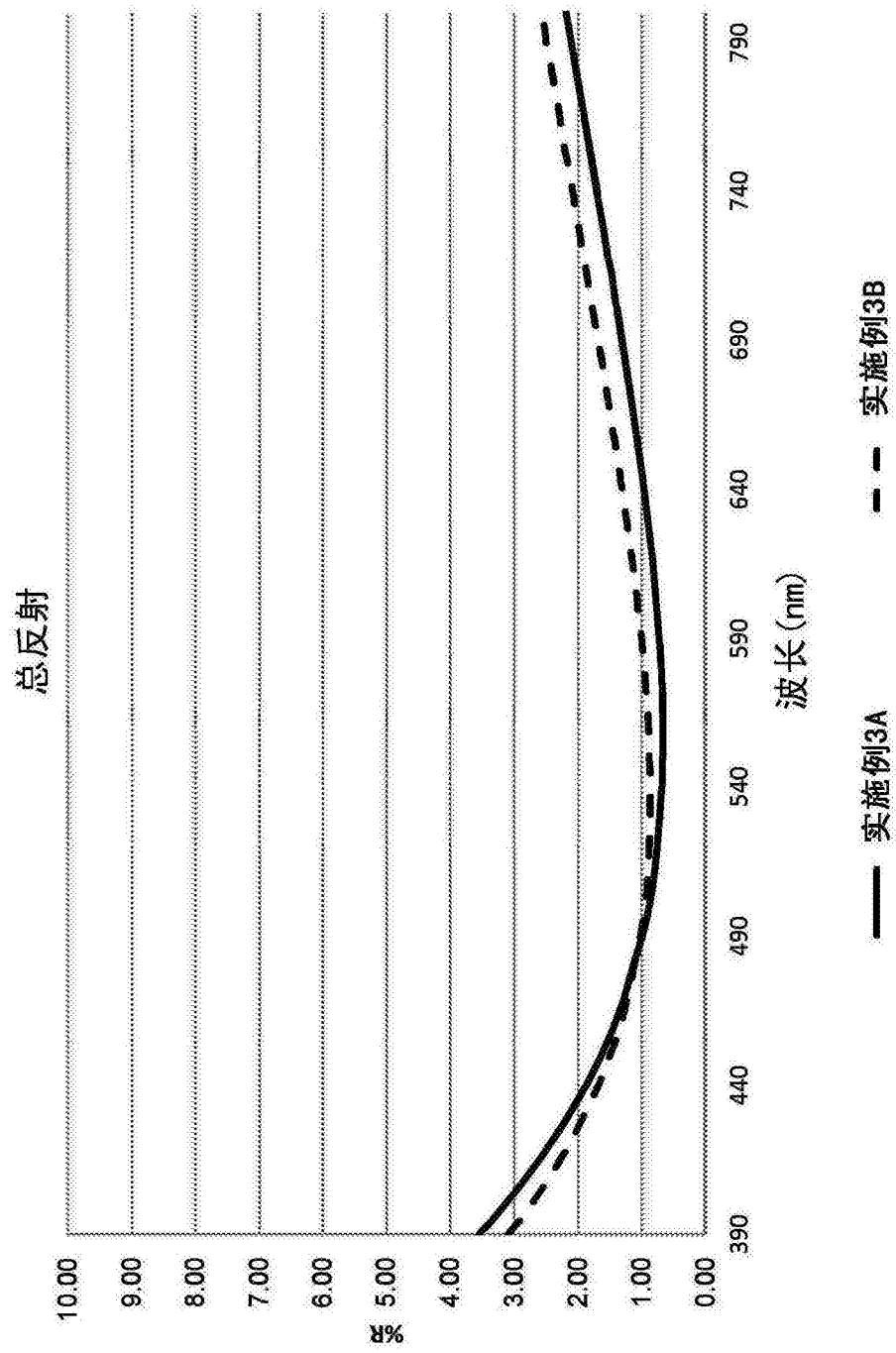


图8

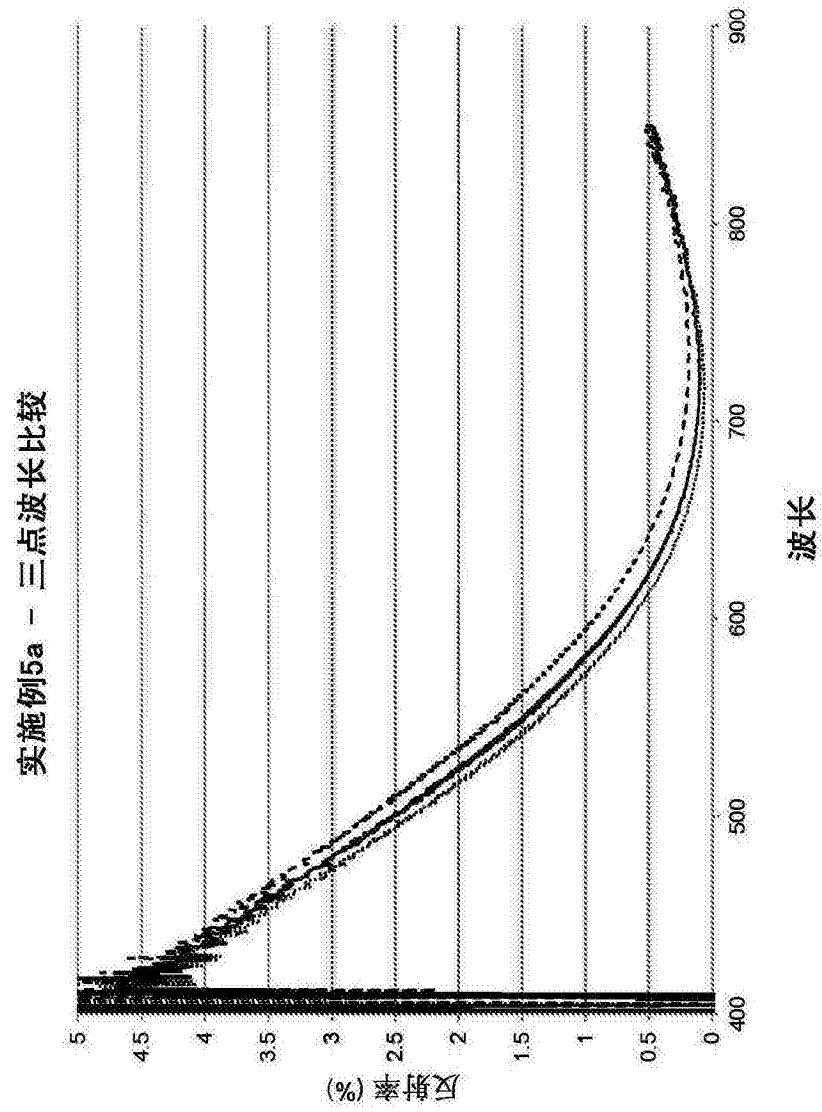


图9a

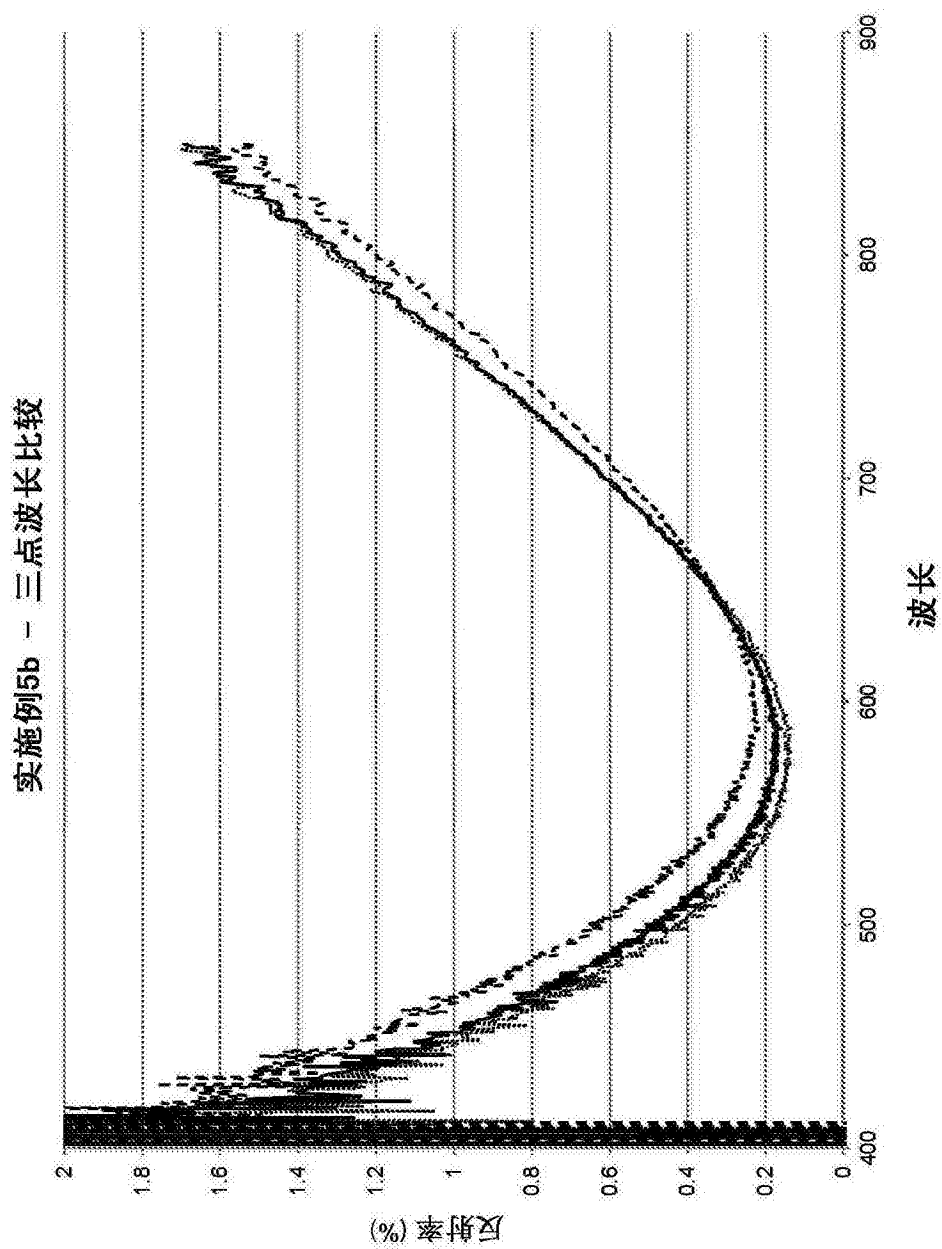


图9b

实施例5c - 三点波长比较

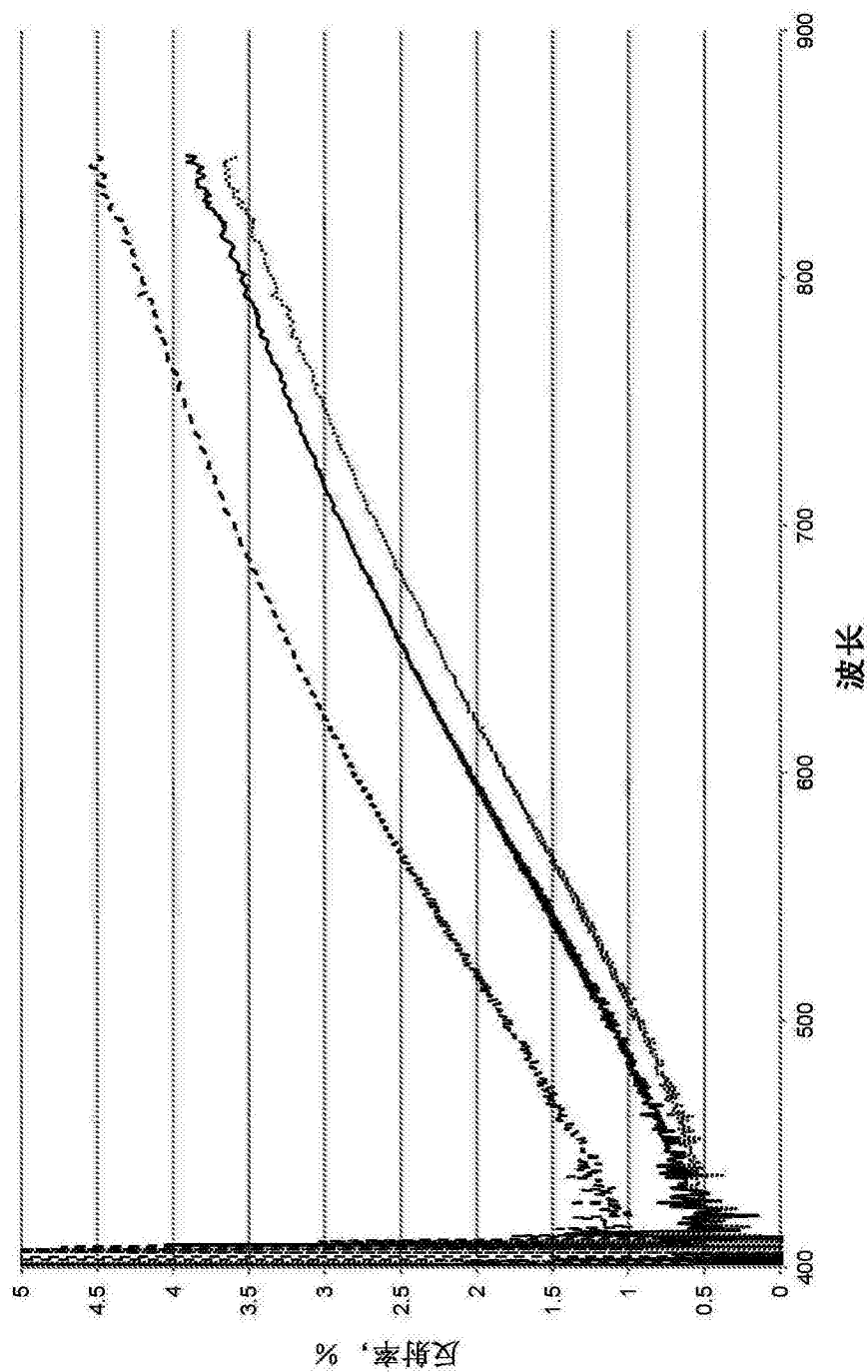


图9c

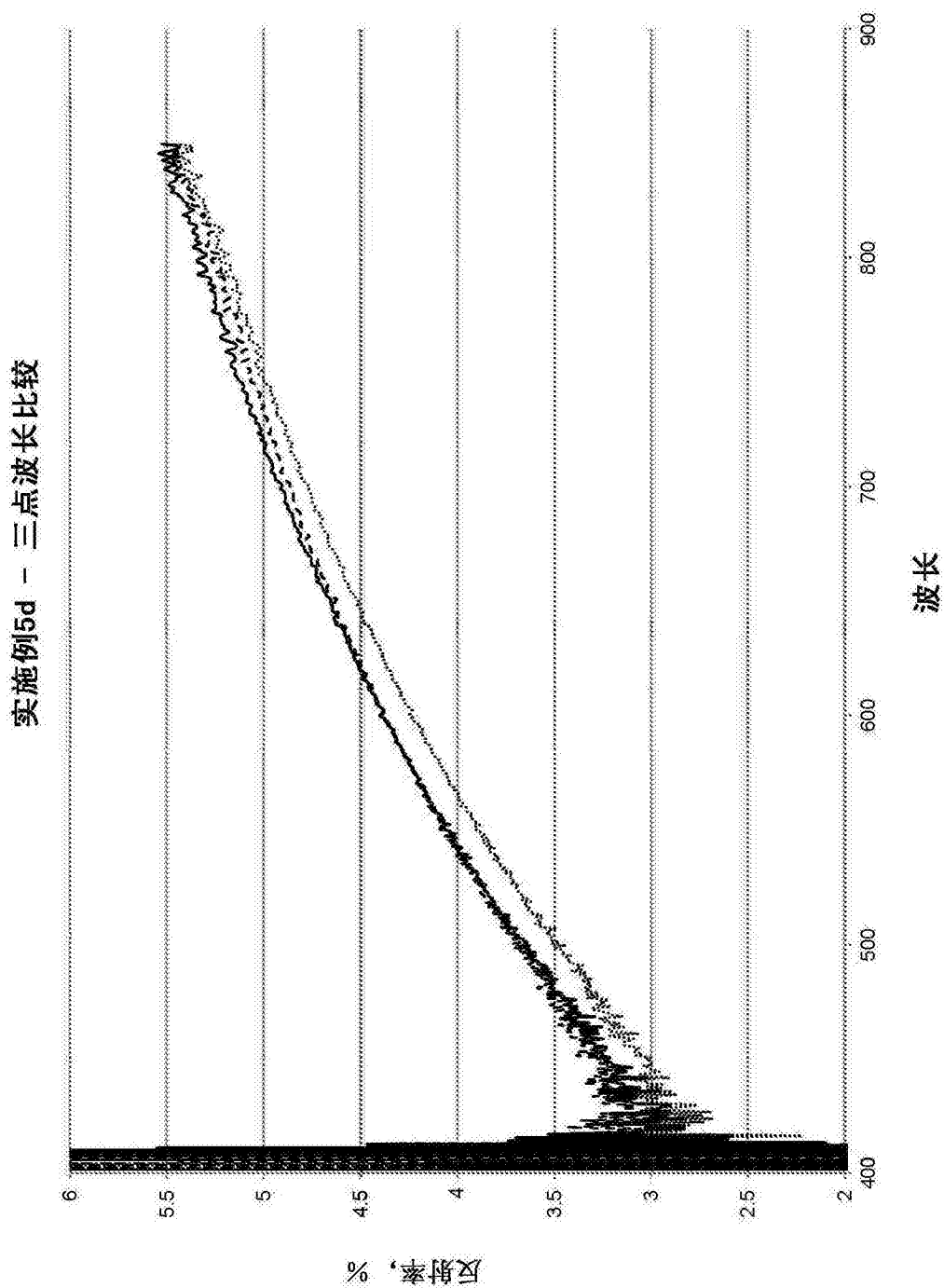


图9d

实施例5e - 三点波长比较

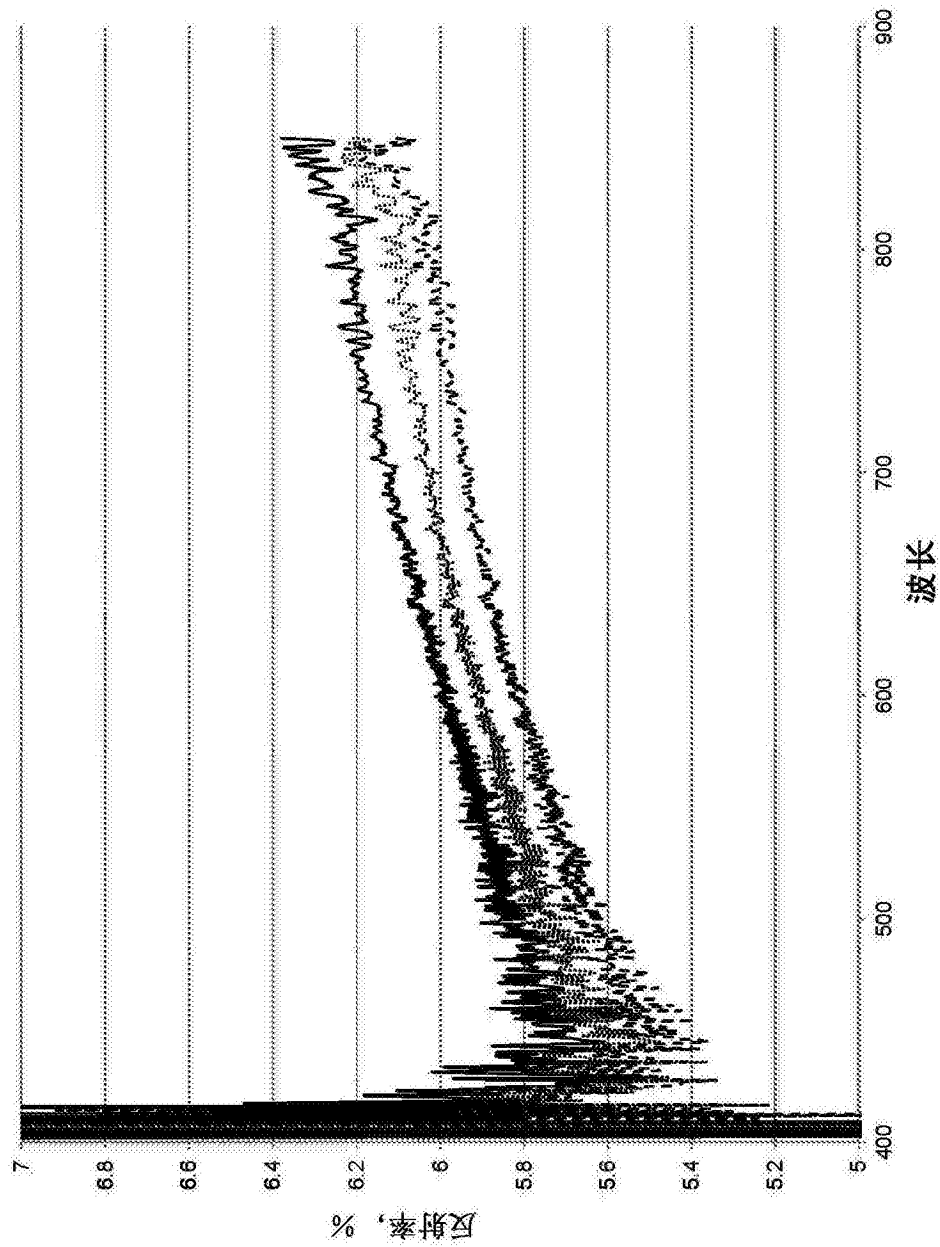


图9e

实施例5f - 三点波长比较

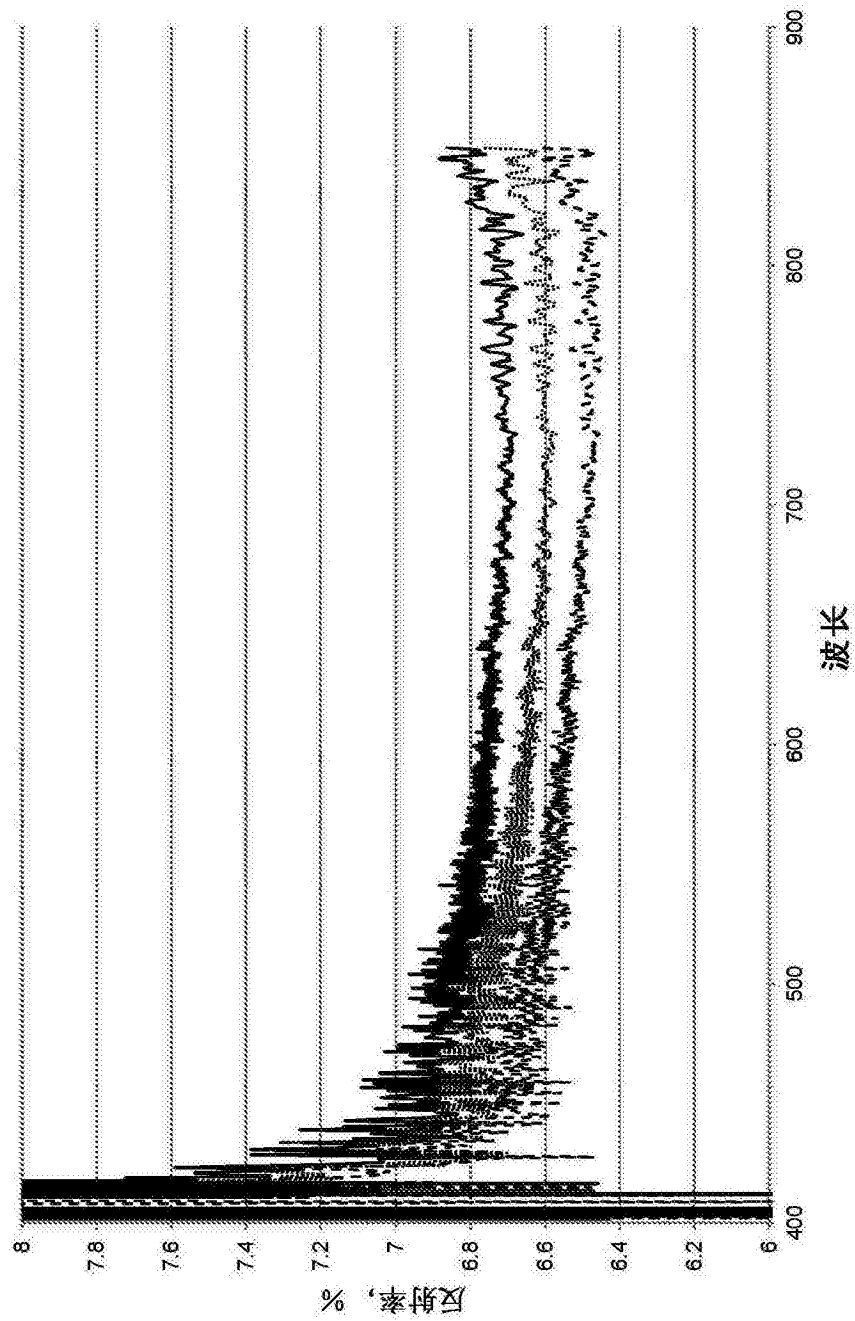


图9f

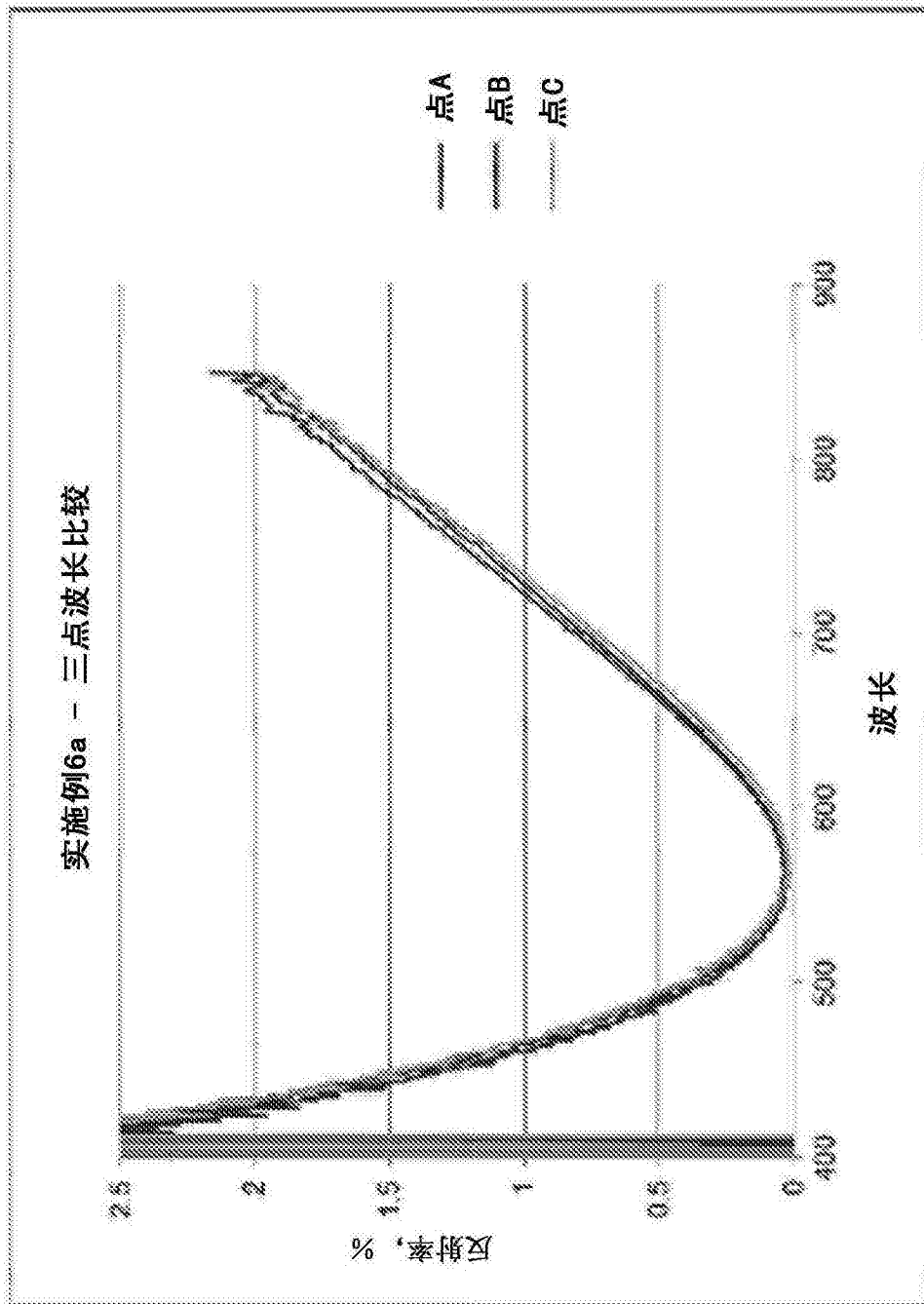


图10a

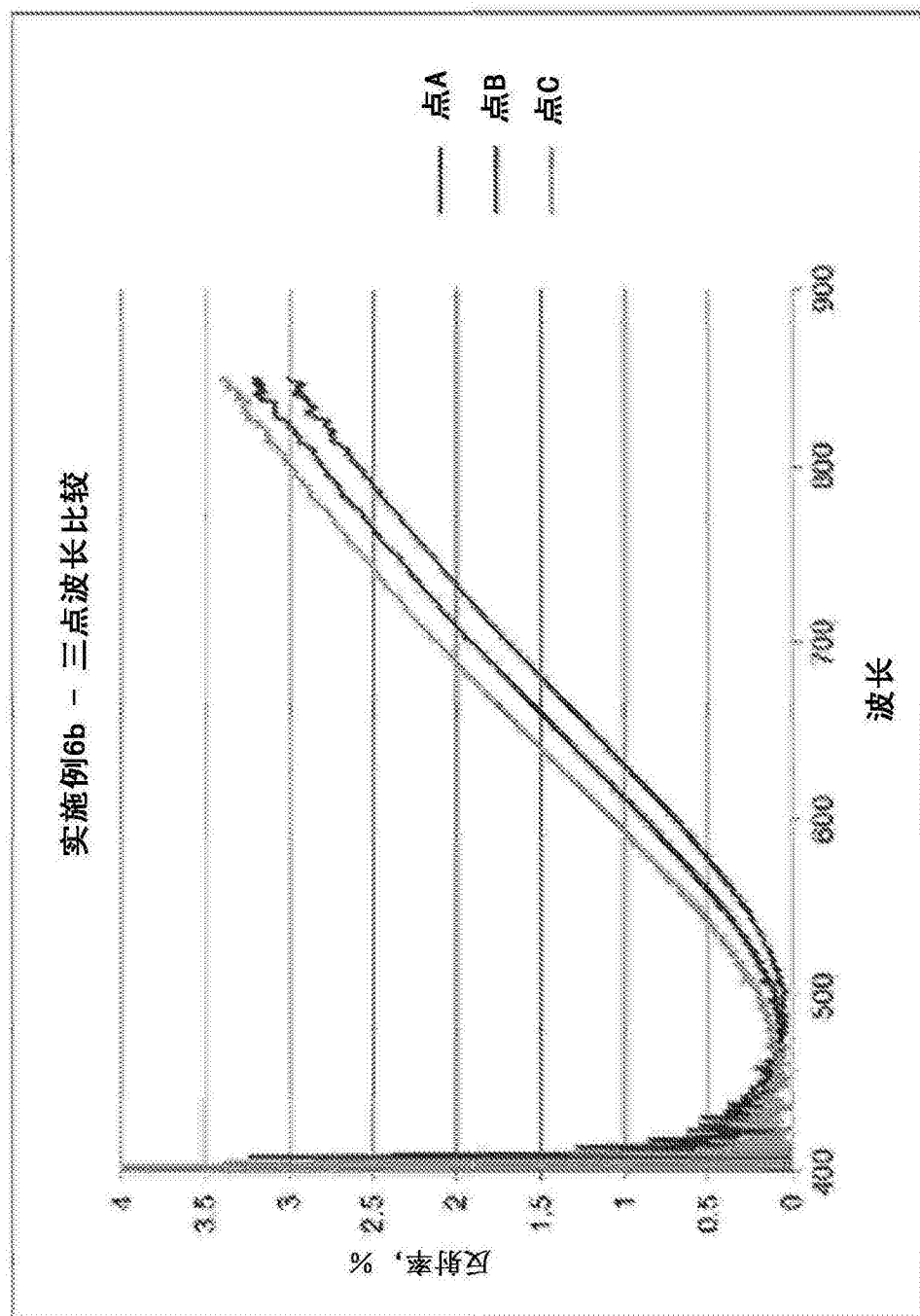


图10b

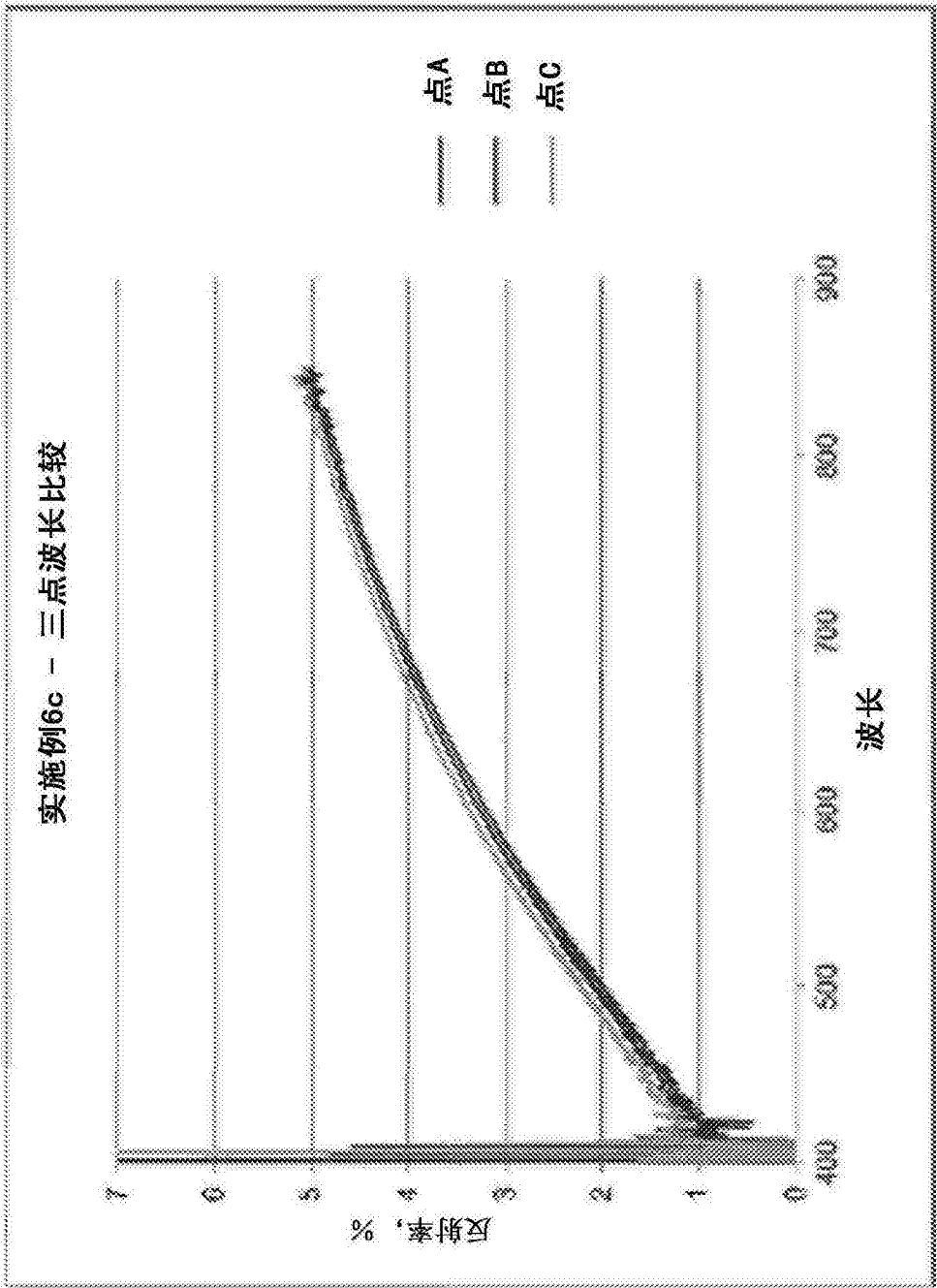


图10c

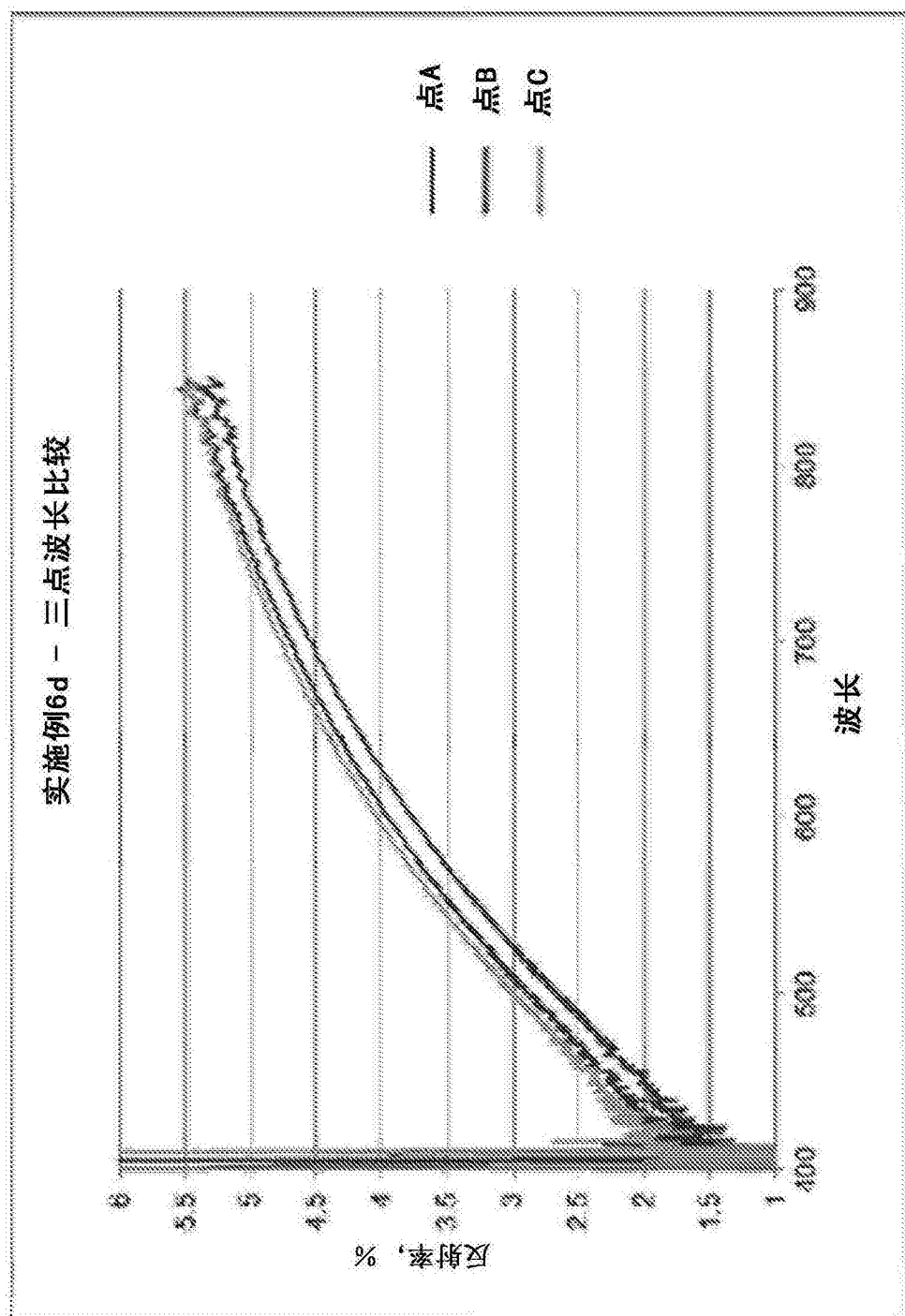


图10d

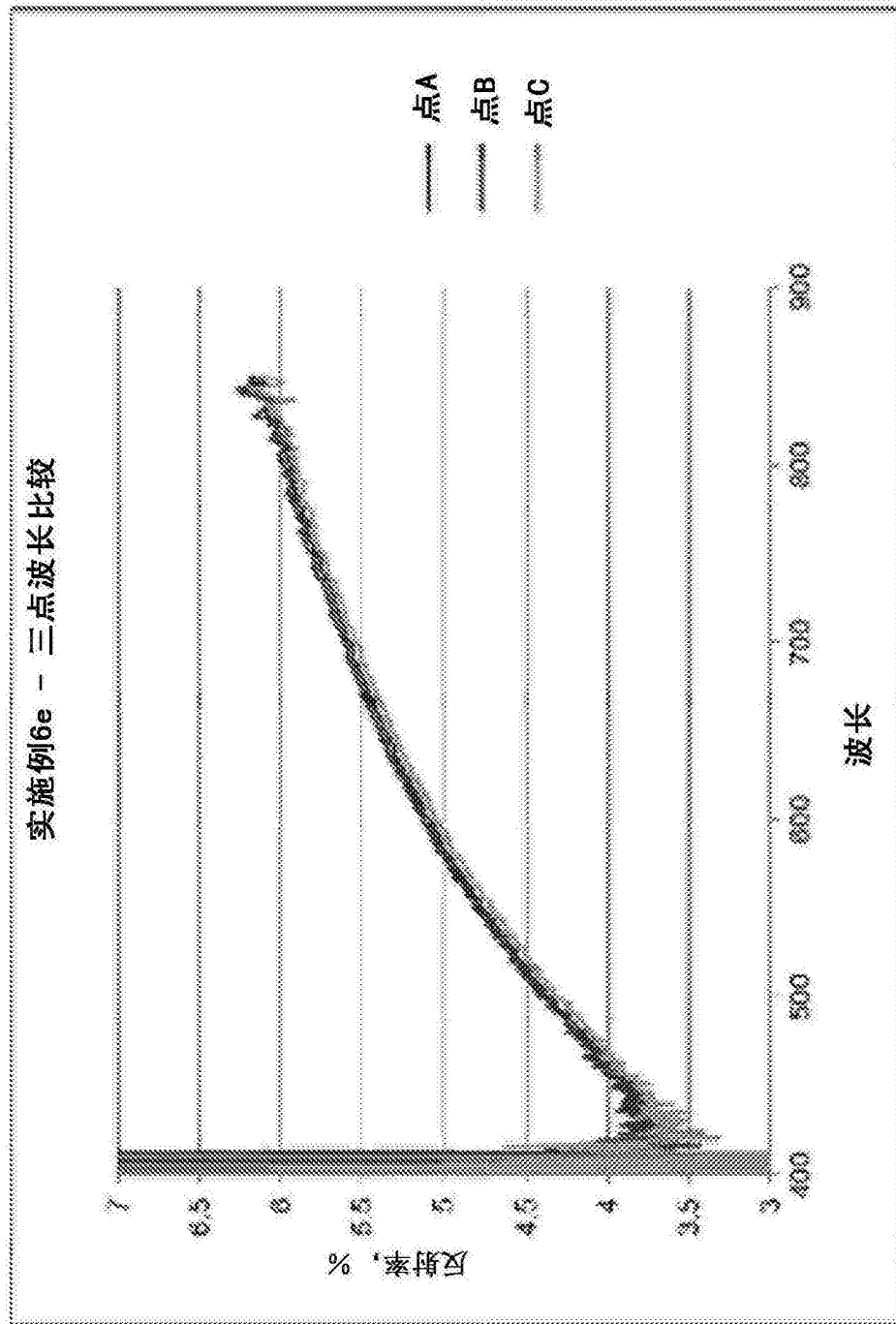


图10e

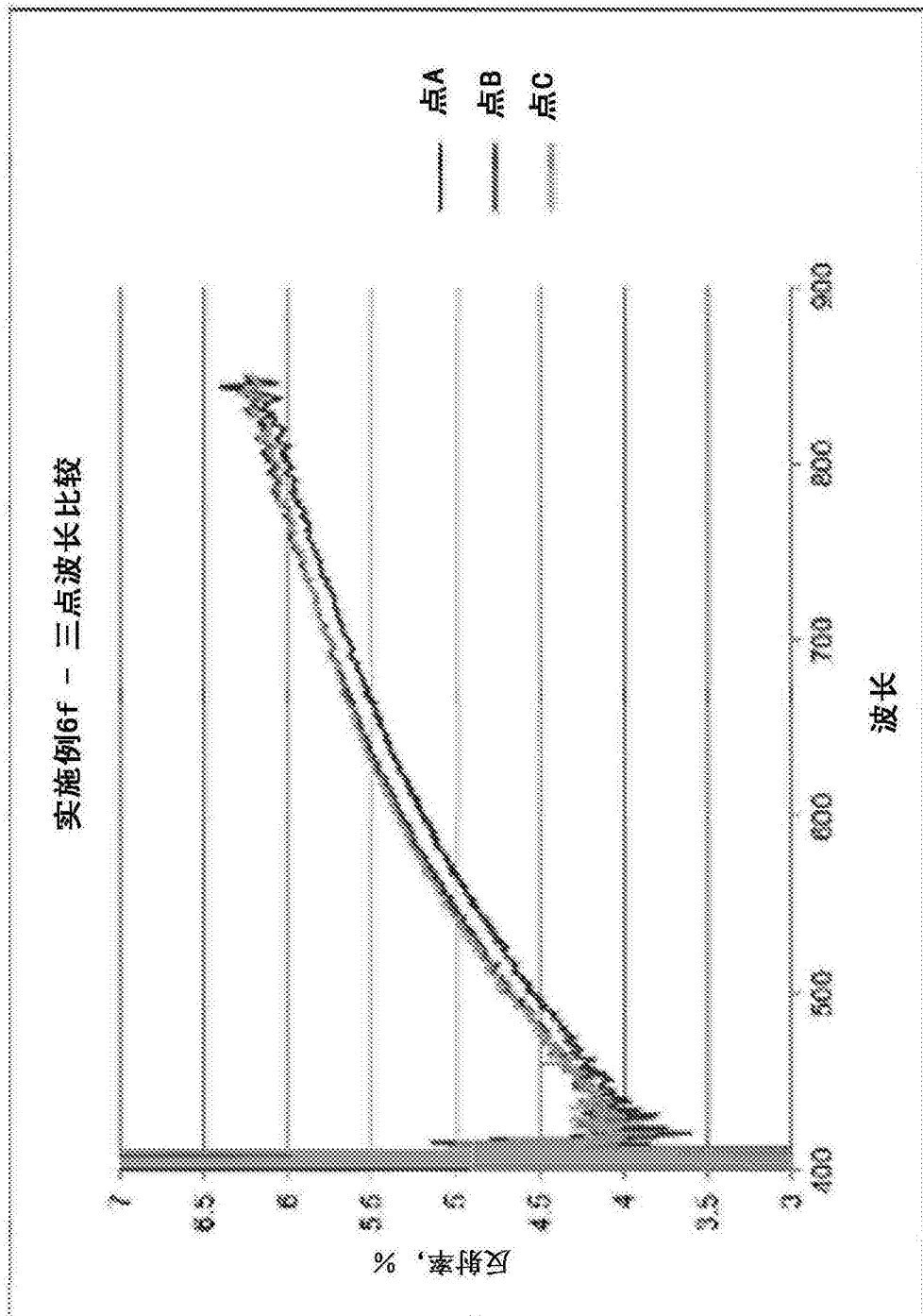


图10f

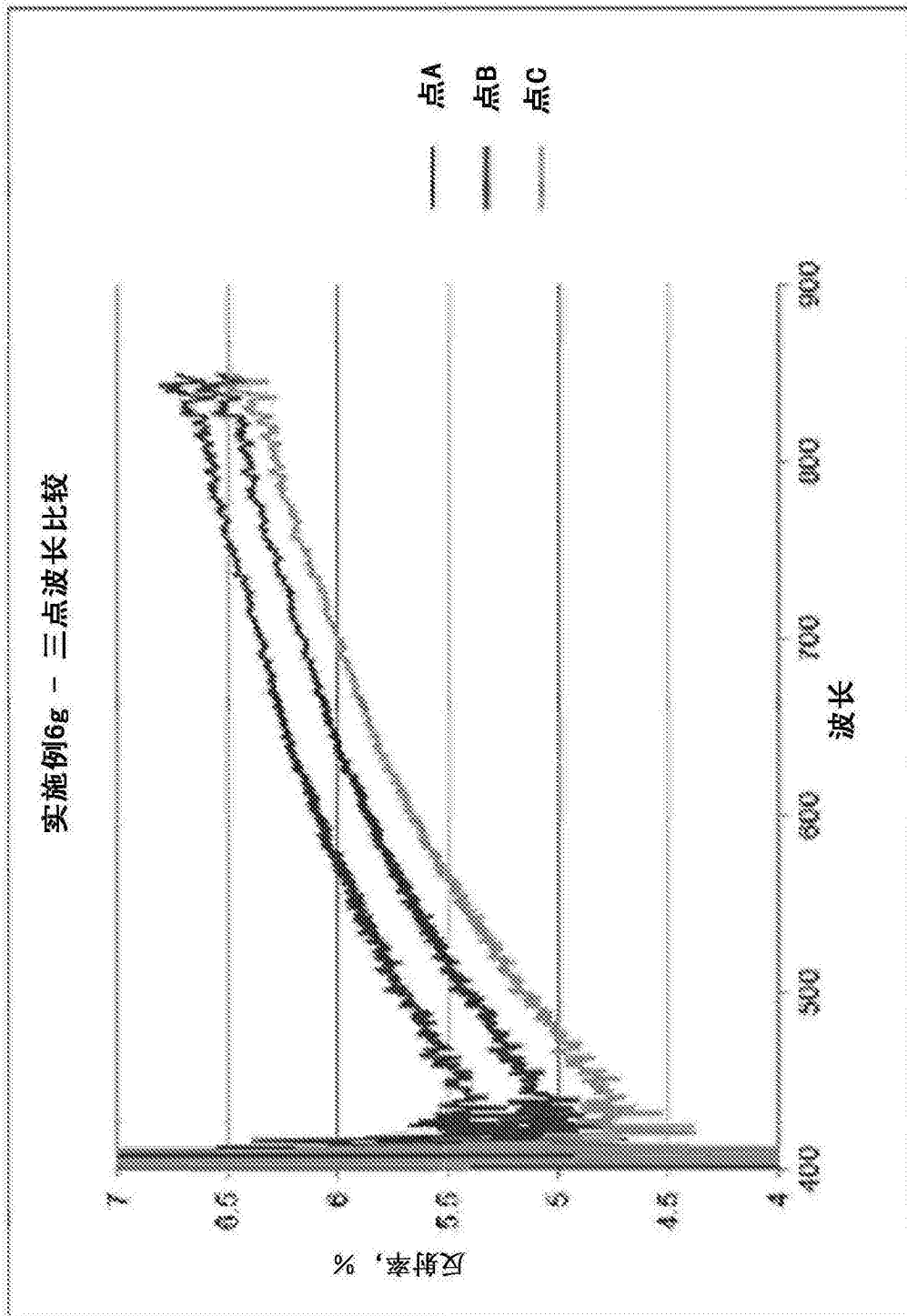


图10g

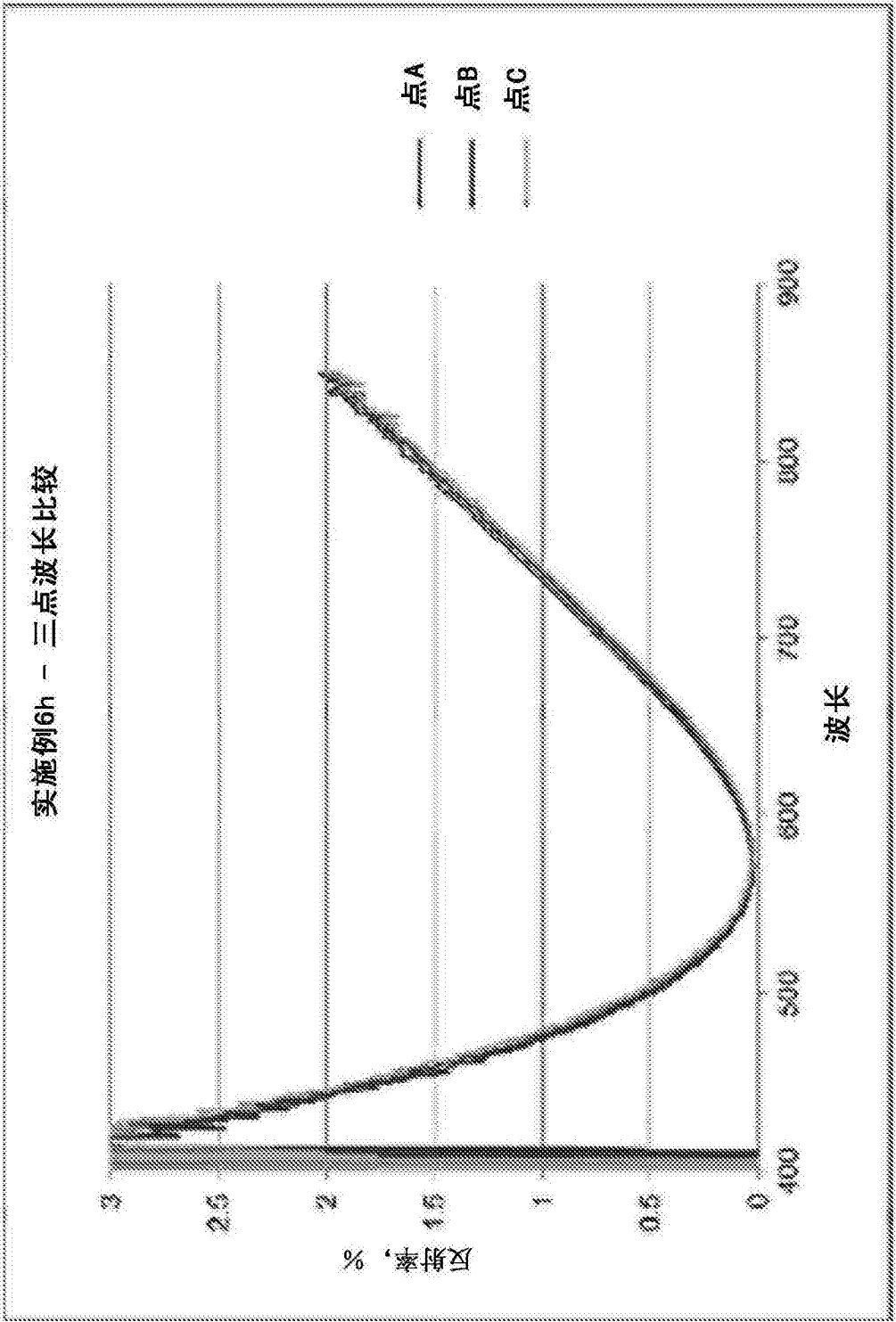


图10h

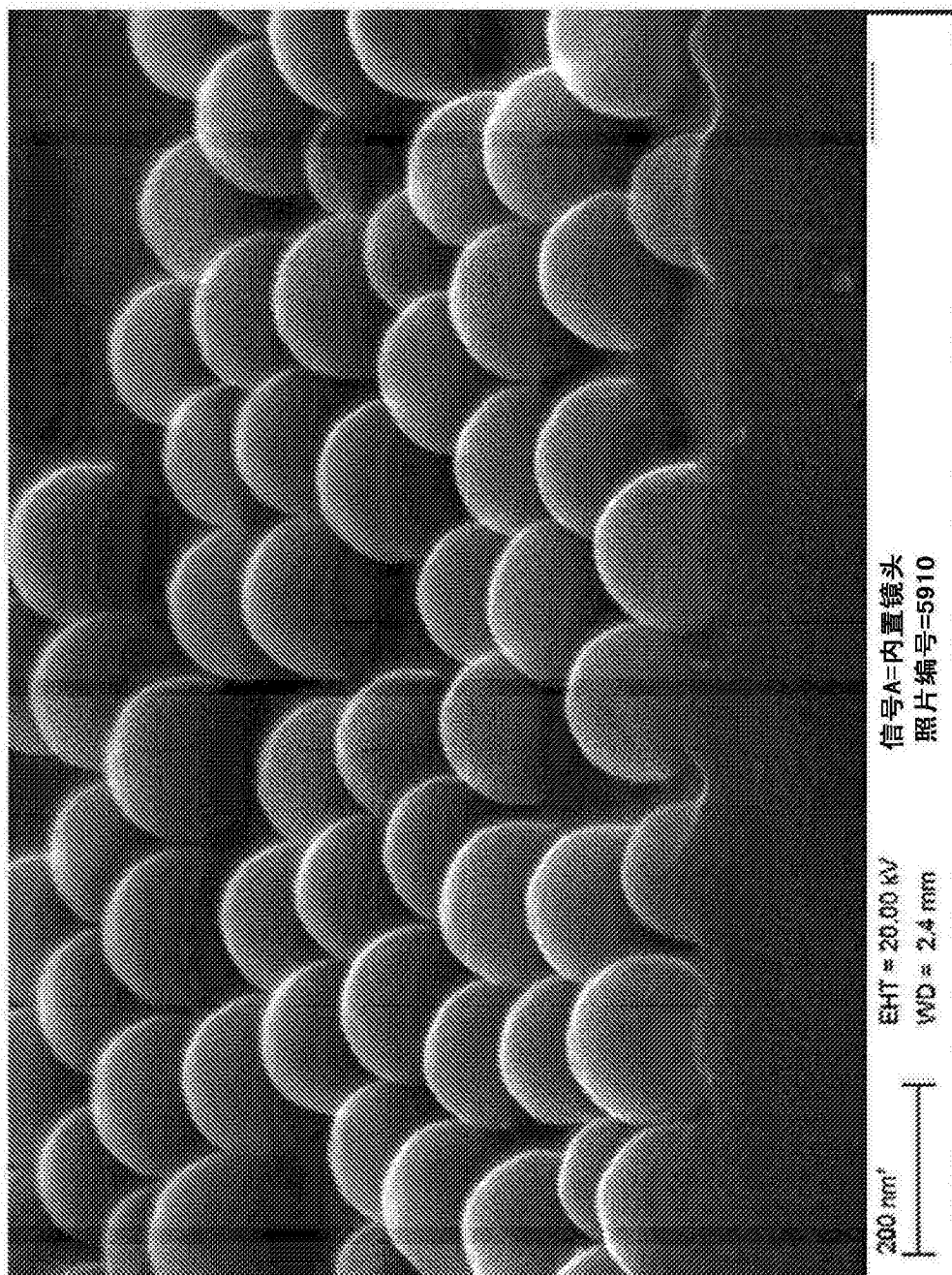


图11a

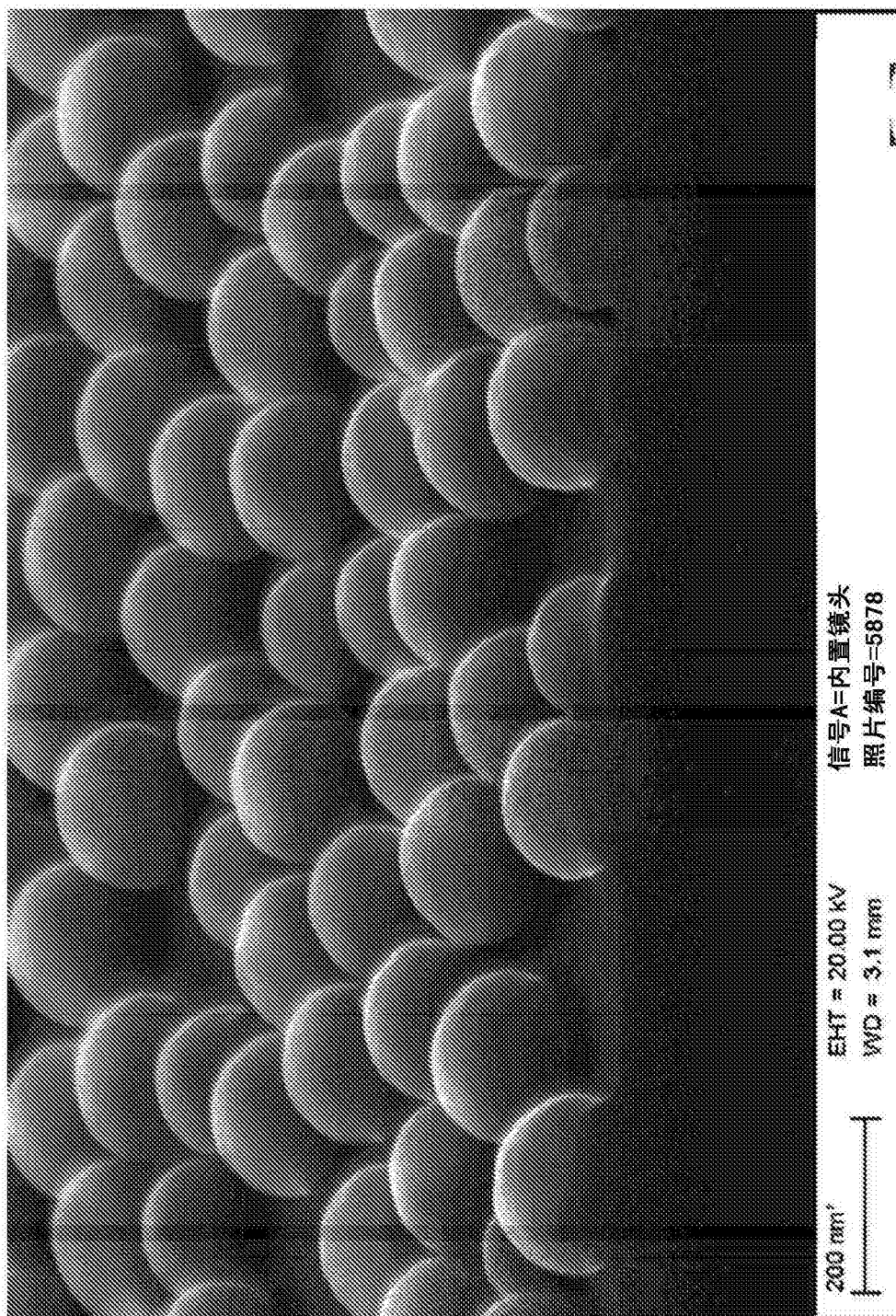


图11b