



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110869332 A

(43)申请公布日 2020.03.06

(21)申请号 201880042183.X

(22)申请日 2018.06.22

(30)优先权数据

62/523,981 2017.06.23 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.12.23

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/038948 2018.06.22

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/237242 EN 2018.12.27

(71)申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72)发明人 R·A·贝尔曼 金畅奎

E·L·诺尔 吴正根 吴商润

刘珍雅

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 徐鑫 项丹

(51)Int.Cl.

G03C 17/42(2006.01)

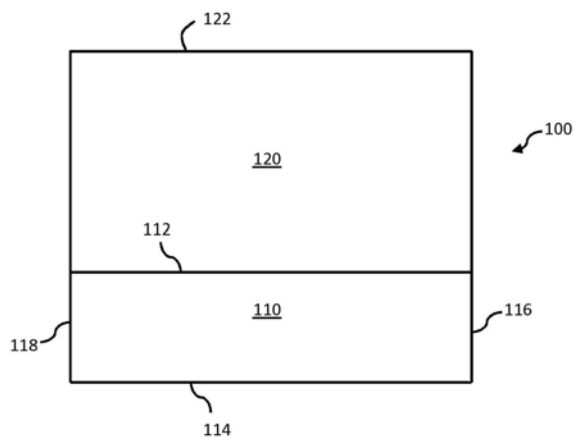
权利要求书2页 说明书17页 附图6页

(54)发明名称

包含易清洁涂层的涂覆制品

(57)摘要

根据本文所述的一个或多个实施方式,涂覆制品可以包括基材和光学涂层。光学涂层可以布置在基材的主表面上并且可以形成空气侧表面。光学涂层可以包括光学堆叠件、粘附涂层和易清洁涂层。粘附涂层可以包括氧化铝层和氧化硅层。本公开还涉及在基材上沉积光学涂层的方法以及包含涂覆制品的消费者电子产品。



1. 一种涂覆制品,其包括:
 - 具有主表面的基材;
 - 光学涂层,其布置在基材的主表面上并形成空气侧表面,所述光学涂层包括:
 - 光学堆叠件;
 - 布置在光学堆叠件上的粘附涂层,所述粘附涂层包括氧化铝层和氧化铝层上的氧化硅层;以及
 - 易清洁涂层,其在粘附涂层的上方并且限定了光学涂层的空气侧表面。
2. 如权利要求1所述的涂覆制品,其中,易清洁涂层包含一种或多种氟化化合物。
3. 如权利要求1所述的涂覆制品,其中,易清洁涂层包含一种或多种氟化硅烷化合物。
4. 如权利要求1-3中任一项所述的涂覆制品,其中,易清洁涂层与粘附涂层的氧化硅层直接接触。
5. 如权利要求1-4中任一项所述的涂覆制品,其中,粘附涂层的氧化铝层与光学堆叠件直接接触。
6. 如权利要求1-5中任一项所述的涂覆制品,其中:
 - 粘附涂层的氧化硅层的厚度是2nm至50nm;以及
 - 粘附涂层的氧化铝层的厚度是2nm至30nm。
7. 如权利要求1-6中任一项所述的涂覆制品,其中,光学堆叠件包括高折射率材料与低折射率材料的交替层。
8. 如权利要求1-7中任一项所述的涂覆制品,其中,光学堆叠件包括以下一种或多种: SiO_2 、 Al_2O_3 、 GeO_2 、 SiO 、 AlO_xN_y 、 AlN 、 SiN_x 、 SiO_xN_y 、 $\text{Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$ 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 TiN 、 MgO 、 MgF_2 、 BaF_2 、 CaF_2 、 SnO_2 、 HfO_2 、 Y_2O_3 、 MoO_3 、 DyF_3 、 YbF_3 、 YF_3 或 CeF_3 。
9. 如权利要求1-7中任一项的涂覆制品,其中,光学堆叠件包括 AlO_xN_y 材料、 $\text{Si}_u\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 材料,或者它们两者。
10. 如权利要求1-9中任一项的涂覆制品,其中,光学堆叠件包括包含氧化硅的最顶层。
11. 如权利要求1-10中任一项所述的涂覆制品,其中,光学涂层的最大硬度是10GPa或更大。
12. 如权利要求1-11中任一项所述的涂覆制品,其中,对于450nm至800nm的所有波长,涂覆制品具有25%或更小的反光率。
13. 如权利要求1-12中任一项所述的涂覆制品,其中,对于450nm至800nm的所有波长,涂覆制品具有75%或更大的透光率。
14. 如权利要求1-13中任一项所述的涂覆制品,其中,根据钢丝绒测试,在以1kg的负荷经受3500次往复循环之后,空气侧表面上的易清洁涂层包括98度或更大的平均水接触角。
15. 如权利要求1-13中任一项所述的涂覆制品,其中,根据钢丝绒测试,在以1kg的负荷经受5000次往复循环之后,易清洁涂层的暴露表面包括95度或更大的平均水接触角。
16. 一种消费者电子产品,其包括:
 - 包含前表面、背表面和侧表面的外壳;
 - 至少部分位于所述外壳内的电子组件,所述电子组件至少包括控制器、存储器和显示器,所述显示器位于所述外壳的前表面处或者与所述外壳的前表面相邻;以及
 - 布置在显示器上的覆盖基材,

其中,一部分的外壳或者覆盖基材中的至少一个包括如权利要求1-15中任一项所述的涂覆制品。

17.一种在基材上沉积光学涂层的方法,该方法包括:

在基材的主表面上沉积光学堆叠件;

在光学堆叠件上沉积粘附涂层,所述粘附涂层包括氧化铝层和氧化铝层上的氧化硅层;以及

在粘附涂层上沉积易清洁涂层,其中,所述易清洁涂层限定了光学涂层的空气侧表面。

18.如权利要求17所述的方法,其中,易清洁涂层包含一种或多种氟化化合物。

19.如权利要求17或18所述的方法,其中,易清洁涂层与粘附涂层的氧化硅层直接接触。

20.如权利要求17-19中任一项所述的方法,其中,粘附涂层的氧化铝层与光学堆叠件直接接触。

包含易清洁涂层的涂覆制品

[0001] 背景

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请根据35 U.S.C.§119,要求2017年06月23日提交的美国临时申请系列第62/523,981号的优先权,本文以该申请为基础并将其全文通过引用结合于此。

技术领域

[0004] 本公开涉及涂覆制品及其制造方法,更具体地,涉及基材上的光学涂层。

背景技术

[0005] 覆盖制品通常用于保护电子产品内的器件,用于提供用户界面进行输入和/或显示,和/或提供许多其它功能。此类产品包括移动装置,例如智能手机、mp3播放器和平板电脑。覆盖制品还包括建筑制品,运输制品(例如,用于车辆应用、火车、飞行器、船舶等的制品),电器制品或者可以受益于部分透明度、耐划痕性、耐磨损性或其组合的任意制品。

[0006] 对于一些覆盖制品,希望覆盖制品具有光滑的外表面。例如,由于其所感知到的光滑或滑爽的触感,施涂到透明基材上的涂层可能对于用户是优选的。此外,覆盖制品的光滑表面可以赋予其他有利的物理特性,例如对于细裂的物理破坏具有抗性。细裂的减少可以为覆盖制品的基材赋予改善的强度。

[0007] 但是,光滑涂层可能容易受到磨损损坏,并且通常比其上布置了此类涂层的下方基材更容易受到磨损损坏。磨损损坏可以包括来自对立面物体(例如手指)的来回滑动接触。此外,磨损损坏会产生热量,这会劣化膜材料中的化学键,并对覆盖玻璃产生剥落和其他类型的损坏。由于通常在较长期情况下而非引起划痕的单个事件中产生磨损损坏,发生磨损损坏的涂覆材料还会发生氧化,这会进一步劣化涂层的耐用性。

[0008] 因此,存在对于如下光学涂层的需求,其在具有光滑感的同时还赋予了所需的光学特性和/或良好的耐磨损损坏性。

发明内容

[0009] 根据一些实施方式,涂覆制品可以包括基材和光学涂层。基材可以具有主表面。光学涂层可以布置在基材的主表面上并形成空气侧表面。光学涂层可以包括光学堆叠件、粘附涂层和易清洁涂层。粘附涂层可以置于光学堆叠件上方。粘附涂层可以包括氧化铝层和氧化硅层。氧化硅层可以置于氧化铝层上方。易清洁涂层可以置于粘附涂层上方,并且可以限定了光学涂层的空气侧表面。

[0010] 根据其他实施方式,消费者电子产品可以包括外壳、电子组件和覆盖基材。外壳可以包括前表面、背表面和侧表面。电子组件可以至少部分地位于外壳内。电子组件可以至少包括控制器、存储器和显示器。显示器可以位于外壳的前表面或者与外壳的前表面相邻。覆盖基材可以布置在显示器上方。外壳或覆盖基材的一部分中的至少一个可以包括本文所述的涂覆制品。

[0011] 根据其他实施方式,可以通过如下方法在基材上沉积光学涂层,其包括:在基材的主表面上沉积光学堆叠件,在光学堆叠件上沉积粘附涂层,以及在粘附涂层上沉积易清洁涂层。粘附涂层可以包括氧化铝层和氧化铝层上的氧化硅层。易清洁涂层可以限定光学涂层的空气侧表面。

[0012] 在以下的详细描述中提出了本文的其他特征和优点,其中的部分特征和优点对本领域的技术人员而言,根据所作描述就容易看出,或者通过实施包括以下详细描述、权利要求书以及附图在内的本文所述的各种实施方式而被认识。

[0013] 要理解的是,上面的一般性描述和下面的详细描述都仅仅是示例性的,用来提供理解权利要求书的性质和特点的总体评述或框架。所附附图提供了进一步理解,附图被结合在本说明书中并构成说明书的一部分。附图说明了一个或多个实施方式,并与文字描述一起用来解释各个实施方式的原理和操作。

附图说明

[0014] 图1是根据本文所述一个或多个实施方式的涂覆制品的横截面侧视图,其包括基材上的光学涂层;

[0015] 图2是根据本文所述一个或多个实施方式的涂覆制品的横截面侧视图,其显示光学涂层的光学堆叠件、粘附涂层和ETC(易清洁)涂层;

[0016] 图3是根据本文所述一个或多个实施方式的涂覆制品的横截面侧视图,其显示粘附涂层的细节图;

[0017] 图4是根据本文所述一个或多个实施方式的涂覆制品的横截面侧视图,其显示光学堆叠件的细节图;

[0018] 图5的图表显示根据本文所述一个或多个实施方式的涂覆制品的样品的透光率;以及

[0019] 图6的图表显示根据本文所述一个或多个实施方式的涂覆制品的样品的反光率;

[0020] 图7的图表显示根据本文所述一个或多个实施方式的光学涂层的硬度响应与层厚度的关系;

[0021] 图8是根据本文所述一个或多个实施方式,结合了涂覆制品的电子器件的平面图;以及

[0022] 图9是根据本文所述一个或多个实施方式,根据本文所述一个或多个实施方式的图8的电子器件的透视图。

具体实施方式

[0023] 下面详细参考涂覆制品的各种实施方式,这些实施方式的例子在附图中示出。根据一个或多个实施方式,涂覆制品可以包括基材(例如,在一些实施方式中是透明基材)和光学涂层。光学涂层可以包括光学堆叠件、粘附涂层和易清洁(ETC)涂层,其中,粘附涂层位于光学堆叠件与ETC涂层之间。ETC涂层可以布置成光学涂层的最外层,限定了光学涂层的空气侧表面。在一个或多个实施方式中,粘附涂层可以包括氧化硅层和氧化铝层,其中,氧化硅层置于氧化铝层上方。例如,氧化硅层可以与光学堆叠件直接接触,以及氧化硅层可以与ETC涂层直接接触。粘附涂层可以促进ETC涂层与光学堆叠件之间的粘结,这可以增加光

学涂层的机械耐久性。例如,相比于ETC涂层与光学堆叠件直接接触的光学涂层(即使当光学堆叠件的顶层是氧化硅时),或者相比于采用氧化硅包层(即,没有氧化铝)的光学涂层,具有粘附涂层(其包括氧化铝上方的氧化硅)的光学涂层可以赋予改善的机械耐久性。

[0024] 参见图1,根据一个或多个实施方式的涂覆制品100可以包括基材110以及布置在基材110上的光学涂层120。如本文所用,光学涂层指的是在基材上赋予了有益性质(例如,减反射、无色等)的任意涂层。光学涂层120可以包括光学堆叠件、粘附涂层和ETC涂层(图1未示出),会参照其他附图更详细讨论。基材110包括相对主表面112、114以及相对次表面116、118。主表面112可以在基材110的一个或多个部分中是基本平坦的。但是,在一些实施方式中,主表面112可以是非平坦的,例如在主表面112的一个或多个部分中或者在整个主表面112上是弯曲的。如图1所示,光学涂层120布置在第一相对主表面112上;但是,光学涂层120可以布置在第二相对主表面114上和/或一个或两个相对次表面116、118上,作为布置在第一相对主表面112上的补充或替代。光学涂层120在其与主表面112相反的那侧上形成空气侧表面122。

[0025] 光学涂层120包括至少一种材料的至少一层。术语“层”可以包括单层或者可以包括一层或多层子层。此类子层可以相互直接接触。子层可以由相同材料形成,或者可以由两种或更多种不同材料形成。在一个或多个替代实施方式中,此类子层可以具有布置在其间的不同材料的插入层。在一个或多个实施方式中,层可包括一层或多层毗邻且不间断层和/或一层或多层不连续且间断层(即,由相互相邻的不同材料形成的层)。层或子层可以由本领域的任意已知方法形成,包括离散沉积或连续沉积工艺。在一个或多个实施方式中,可以仅使用连续沉积工艺形成层,或者可以仅使用离散沉积工艺形成层。

[0026] 如本文所用,术语“布置”包括采用任意本领域已知或待开发的方法在表面上涂覆、沉积和/或形成材料。布置的材料可构成本文所定义的层。如本文所用,表述“布置在...上”包括在表面上形成材料从而使得材料与表面直接接触,或者包括在表面上形成材料,其中在材料与表面之间具有一种或多种插入材料的实施方式。插入材料可以构成本文所定义的层。

[0027] 本文还揭示了在基材上沉积光学涂层的方法。应理解的是,所有公开的光学涂层的实施方式(例如,特定的厚度、材料、物理性质等)可以在沉积工艺的实施方式中实现,其中,在基材上沉积了光学涂层的各种层。

[0028] 在一个或多个实施方式中,可以通过真空沉积技术,例如,化学气相沉积(例如,等离子体强化的化学气相沉积(PECVD)、低压化学气相沉积、大气压化学气相沉积、和等离子体强化的大气压化学气相沉积),物理气相沉积(例如,反应性或非反应性喷溅或激光烧蚀),热或电子束蒸发,和/或原子层沉积,来形成光学涂层120的单层或多层。也可使用基于液体的方法,例如喷涂、浸涂、旋涂或狭缝涂覆(例如,使用溶胶凝胶材料)。通常来说,气相沉积技术可以包括各种可用于产生薄膜的真空沉积方法。例如,物理气相沉积使用物理过程(例如加热或喷溅)来产生材料的蒸气,然后其沉积到涂覆的物体上。

[0029] 光学涂层120的厚度可以是约100nm至约10微米(微米或 μm)。例如,光学涂层120的厚度可以是大于或等于约200nm、300nm、400nm、500nm、600nm、700nm、800nm、900nm、1微米、2微米、3微米、4微米、5微米、6微米、7微米或者甚至8微米,以及小于或等于约10微米。如本文所述,涂层或层的“厚度”指的是基本垂直于其上沉积光学涂层120的基材110的表面所测得

的厚度。例如,在图1中,以基本垂直于主表面112的方向(即,纵向方向)测量厚度。可以通过横截面的扫描电子显微镜(SEM),通过椭圆光学测量法(例如,通过n&k科技公司的分析仪),或者通过薄膜反射测量法,来测量薄膜元素(例如,耐划痕膜/层、光学涂层、光学涂层的层、光学堆叠件等)的厚度。对于多层元件(例如,光学堆叠件),通过SEM测量厚度可能是最合适的。

[0030] 现参见图2,根据一个或多个实施方式,光学涂层120可以包括光学堆叠件130、ETC涂层170和位于光学堆叠件130与ETC涂层170之间的粘附涂层150。光学堆叠件130可以包括多层,例如氧化硅层和氧化铝层,如下文参见图3会详细进行解释。在一个或多个实施方式中,粘附涂层150可以与光学堆叠件130以及与ETC涂层170直接接触。光学堆叠件130通常包括多层,其为涂覆制品赋予了光学特性,例如无色和/或减反射。如下文参见图4会详细进行解释,光学堆叠件130可以包括高折射率材料与低折射率材料的交替层。根据一些实施方式,通过使用具体材料和/或这些具体材料的位置和厚度,光学堆叠件130可以为涂覆制品100赋予硬度和/或耐划痕性。

[0031] 再次参见图2,ETC涂层170可以置于粘附涂层150上方并且可以是光学涂层120的最外层(即,限定了光学涂层120的空气侧表面122)。ETC涂层170可以是包含例如氟化材料的光滑层。ETC涂层170可以含有具有不同组成的一层或多层子层。

[0032] 根据一个或多个实施方式,ETC涂层170可以包括氟化材料,例如:全氟聚醚(PFPE)硅烷、全氟烷基醚、PFPE油或者其他合适的氟化材料。根据一些实施方式,ETC涂层170的厚度是约1nm至约20nm。在其他实施方式中,ETC涂层170的厚度范围是1nm至约200nm、1nm至约100nm和1nm至约50nm。在一些实施方式中,ETC涂层170的厚度可以是约0.5nm至约50nm、约1nm至约25nm、约4nm至约25nm或者约5nm至约20nm。在其他实施方式中,ETC涂层170的厚度可以是约10nm至约50nm。

[0033] 如本公开领域技术人员所理解的那样,可以使用各种源材料来形成图1-4所示的涂覆制品100的ETC涂层170。例如,ETC涂层源材料可以包括:全氟聚醚(PFPE)硅烷、全氟聚醚(PFPE)烷氧基硅烷、这些PFPE的共聚物和这些PFPE的混合物。在本公开的涂覆制品100的某些示例性实施方式中,ETC涂层170可以包括化学式为 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}]_a\text{SiX}_{4-y}$ 的全氟聚醚(PFPE)硅烷,式中,a是5至50,y=1或2,以及X是-C1、乙酰氧基、-OCH₃或OCH₂H₃,其中,从硅原子到其最大长度的链端的全氟聚醚的总链长是6-130个碳原子。在其他方面中,上式中的“a”的范围可以是约10至30。此外,应理解的是,上文的PFPE化学式是适用于本公开的ETC涂层的许多合适的PFPE类型中的一种;因此,其作为示例性化学品提供,并不旨在以任何方式限制适用于本公开的ETC涂层的化学式或者化学式的混合物。因而,可以在ETC涂层170中采用具有相对于上文提供的示例性形式发生全氟聚醚链和/或附连化学物的结构发生变化的其他PFPE。例如,大金工业公司(Daikin Industries)的Optool™ UF503氟化涂料是可以用于ETC涂层170的另一种合适的PFPE。另一种合适的ETC涂层可以是SH-HT防指纹涂层材料(购自韩国DON有限公司)。如本文所用,碳链的长度单位是纳米(“nm”),它是沿链的最大长度的碳-碳键数目乘以0.154nm的碳-碳单键长度的乘积。在一些实施方式中,全氟聚醚(PFPE)基团的碳链长度范围可以是约0.1nm至约50nm、约0.5nm至约25nm或者约1nm至约20nm。

[0034] 此外,如上文所述,ETC涂层170的实施方式可以包括PFPE油。根据一些实施方式,用于ETC涂层170的PFPE油可以是溶解在与粘附涂层150直接粘结的ETC组分中。通常来说,

通过抗氧化性来表征PFPE油。在其他方面中,ETC涂层170的PFPE油是布置在与粘附涂层150直接粘结的ETC组分上的离散层。在其他方面中,ETC涂层170的PFPE油是溶解和离散层的组合。根据一些实施方式,用于ETC涂层170的PFPE油可以包括:购自科慕公司(Chemours Company)的Solvay Fomblin[®] Z型油、Fomblin[®] Y型油、Fomblin[®] K型油、Krytox[™] K型油,购自大金工业公司的Demnum[™]型油,或者其他类似的PFPE油。

[0035] 合适的易清洁涂层的例子如2012年11月30日提交的题为“PROCESS FOR MAKING OF GLASS ARTICLES WITH OPTICAL AND EASY-TO-CLEAN COATINGS (用于制造具有光学涂层和易清洁涂层的玻璃制品的工艺)”的美国专利申请第13/690,904号所述,其全文通过引用结合入本文。作为补充或替代,易清洁涂层170可以包括低摩擦涂层或者表面处理。示例性低摩擦涂层材料可以包括:硅烷(例如,氟化硅烷)、膦酸盐/酯、烯烃和炔烃。根据一个或多个实施方式,ETC涂层170可以包括氟化硅烷(例如,全氟聚醚硅烷)或者基本由氟化硅烷(例如,全氟聚醚硅烷)构成。例如,ETC涂层170可以包括50重量%或更多、60重量%或更多、70重量%或更多、80重量%或更多、90重量%或更多、95重量%或更多或者甚至99重量%或更多的氟化硅烷。

[0036] 现参见图3,粘附涂层150可以包括多层,例如,氧化铝层154和氧化硅层152。氧化硅层152可以布置在氧化铝层154上方,并且与ETC涂层170直接接触。氧化铝层154可以直接布置在光学堆叠件130上方并且与光学堆叠件130直接接触。氧化铝层154可以与氧化硅层152直接接触。氧化硅层152和氧化铝层154可以分别包含90摩尔%或更多、95摩尔%或更多、99摩尔%或更多的氧化硅和氧化铝,或者可以分别由氧化硅和氧化铝构成。在一些实施方式中,光学堆叠件130的最上层可以是氧化硅层,并且在此类实施方式中,氧化铝层154可以布置在氧化硅层之间(即,在光学堆叠件130的最上方氧化硅层与氧化硅层152之间)。

[0037] 根据一个或多个实施方式,氧化硅层152的厚度可以是1nm至100nm,例如2nm至50nm或者5nm至30nm。在其他实施方式中,氧化硅层152的厚度可以是2nm至10nm、2nm至20nm、2nm至30nm、2nm至40nm、10nm至50nm、20nm至50nm、30nm至50nm或者40nm至50nm。

[0038] 根据其他实施方式,氧化铝层154的厚度可以是1nm至100nm,例如2nm至30nm。例如,氧化铝层154的厚度可以是2nm至10nm、2nm至20nm、10nm至30nm、20nm至30nm。

[0039] 不受限于理论,相信在一些实施方式中,氧化铝层154的较小厚度(例如,30nm或更小或者甚至15nm或更小)对于涂覆制品100的光学性质是有利的。相信氧化铝层154的较小厚度可以不使得光学堆叠件130的特殊化的光学特性(例如,低反射率)发生劣化。不受限于理论,还相信氧化铝的较高硬度对ETC涂层170的良好耐磨损性以及整体光学涂层120的良好耐久性和/或耐划痕性做出贡献。在一些实施方式中,氧化铝层154可以形成“承载”层,当暴露于磨损作用力(例如,类似于钢丝绒接触的那些)时,阻止了氧化铝层154的深度下方发生破坏。此外,相信氧化硅层152可以作为光学堆叠件130的材料与ETC涂层170之间的联系层。

[0040] 在其他实施方式中,粘附涂层150的厚度可以是1nm至150nm,例如5nm至50nm或者15nm至25nm。不受限于理论,相信在一些实施方式中,约20nm的粘附涂层150的厚度对于光学堆叠件130与ETC涂层170之间的好良好粘结可能是合适的。例如,约20nm的粘附涂层150可以在光学涂层120上提供良好的覆盖,同时没有明显干扰光学堆叠件130所赋予的所需的光学性质。但是应认识到的是,在各种实施方式中,其他厚度可能是合适的。应理解的是,在一

些实施方式中,特别是光学堆叠件的顶层具有与氧化铝层154相同或相似组成的那些,光学堆叠件130的终止和粘附涂层150的起始可以是基于沉积方法的差异。例如,可以通过PVD沉积光学堆叠件130,以及可以通过喷溅来沉积粘附涂层150。虽然具有相同或相似的组成,但是如本文所述,这两个层是可以区分开来的。

[0041] 现参见图4,具体显示了光学堆叠件130的实施方式。光学堆叠件130可以为涂覆制品100提供强化的光学特性(例如,减反射性和/或高透射率)。在一些实施方式中,光学堆叠件130可以提供耐划痕性或者其他抗破坏性。在此类实施方式中,光学堆叠件130可以包括一种或多种材料,其是较硬的和/或耐划痕的。根据实施方式,光学堆叠件130可以包括沉积材料的多层,其可以与涂覆制品100赋予光学特性和/或硬度。在一些实施方式中,光学堆叠件130可以包括耐划痕层140,其可以具有高硬度并且为光学涂层120的耐划痕性质做出贡献。

[0042] 在一个或多个实施方式中,光学堆叠件130可包括多层(130A、130B)。光学堆叠件130可以包括至少一个周期132,其包括两层,例如低RI层130A和高RI层130B。如图4所示,光学堆叠件130可以包括多个周期132。在其他实施方式中,单个周期可以包括三层,例如,低RI层、中等RI层和高RI层。应理解的是,在本公开全文中,图4显示具有周期132的光学堆叠件130的示例性实施方式,并且本文所述的光学堆叠件130的性质(例如,颜色、硬度等)和材料不应受限于图4的实施方式。

[0043] 如本文所用,术语“低RI”、“高RI”和“中等RI”指的是折射率(“RI”)相互之间的相对值(即,低RI<中等RI<高RI)。在一个或多个实施方式中,当用于低RI层时,术语“低RI”包括约1.3至约1.7或者约1.75的范围。在一个或多个实施方式中,当用于高RI层时,术语“高RI”包括约1.7至约2.5的范围(例如,约1.85或更大)。在一个或多个实施方式中,当用于周期的第三层时,术语“中等RI”包括约1.55至约1.8的范围。在一些实施方式中,低RI、高RI和/或中等RI的范围可以重叠;但是,在大多数情况下,光学堆叠件130的层对于RI具有如下大致关系:低RI<中等RI<高RI(其中,“中等RI”适用于三层周期的情况)。在一个或多个实施方式中,低RI层与高RI层的折射率差异可以是约0.01或更大、约0.05或更大、约0.1或更大或者甚至约0.2或更大。

[0044] 例如,在图4中,周期132可包括低RI层130A和高RI层130B。当在光学涂层120中包含多个周期时,低RI层130A(标记为“L”)和高RI层130B(标记为“H”)以如下层顺序交替:L/H/L/H...或者H/L/H/L...,从而使得低RI层与高RI层沿着光学涂层120的物理厚度交替。在图4所示的实施方式中,光学堆叠件130包括4个周期132,其中,每个周期132包括低RI层130A和高RI层130B。在一些实施方式中,光学堆叠件130可以包括最高至25个周期。例如,光学堆叠件130可以包括约2个至约20个周期、约2个至约15个周期、约2个至约10个周期、约2个至约12个周期、约3个至约8个周期或者约3个至约6个周期。

[0045] 适用于光学堆叠件130的示例性材料包括但不限于:SiO₂、Al₂O₃、GeO₂、SiO、AlO_xN_y、AlN、SiN_x、SiO_xN_y、Si_uAl_vO_xN_y、Ta₂O₅、Nb₂O₅、TiO₂、ZrO₂、TiN、MgO、MgF₂、BaF₂、CaF₂、SnO₂、HfO₂、Y₂O₃、MoO₃、DyF₃、YbF₃、YF₃、CeF₃、聚合物、含氟聚合物、等离子体聚合化的聚合物、硅氧烷聚合物、倍半硅氧烷、聚酰亚胺、氟化聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚砜、聚苯砜、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、丙烯酸聚合物、氨基甲酸酯聚合物、聚甲基丙烯酸甲酯,下述适用于耐划痕层的其它材料,以及本领域已知的其他材料。在一个或多

个实施方式中,光学堆叠件130可以包括最上方层,其包含氧化硅。用于低RI层130A的一些合适材料的例子包括但不限于: SiO_2 、 Al_2O_3 、 GeO_2 、 SiO 、 AlO_xN_y 、 SiO_xN_y 、 $\text{Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$ 、 MgO 、 MgAl_2O_4 、 MgF_2 、 BaF_2 、 CaF_2 、 DyF_3 、 YbF_3 、 YF_3 和 CeF_3 。可以使得用于低RI层130A的材料氮含量最小化(例如,在诸如 Al_2O_3 和 MgAl_2O_4 的材料中)。用于高RI层130B的一些合适材料的例子包括但不限于: $\text{Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$ 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 AlN 、 Si_3N_4 、 AlO_xN_y 、 SiO_xN_y 、 SiN_x 、 $\text{SiN}_x\text{:H}_y$ 、 HfO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 MoO_3 和钻石状碳。在一个或多个实施方式中,高RI层130B可以具有高硬度(例如,硬度大于8GPa),以及上文所列出的高RI材料可以包括高的硬度和/或耐划痕性。可以使得用于高RI层130B的材料氧含量最小化,特别是 SiN_x 或 AlN_x 材料。 AlO_xN_y 材料可以被认为是氧掺杂的 AlN_x (即,它们可以具有 AlN_x 晶体结构(例如,纤维锌矿)并且不一定具有 AlON 晶体结构)。

[0046] 如本文所用,本公开中的“ AlO_xN_y ”、“ SiO_xN_y ”和“ $\text{Si}_u\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ ”材料包括各种氮化铝、氮化硅和氮化硅铝材料,如本公开内容领域的技术人员所理解的,根据下标“u”、“x”、“y”和“z”的某些数值和范围进行描述。也就是说,通常用“整数化学式”表述(例如, Al_2O_3)来描述实体。此外,还通常采用等价“原子比例化学式”表述(例如, $\text{Al}_{0.4}\text{O}_{0.6}$)来描述实体,这等价于 Al_2O_3 。在原子比例化学式中,化学式中所有原子之和是 $0.4+0.6=1$,以及化学式中Al和O的原子比例分别是0.4和0.6。许多通用教科书描述的是原子比例表述,以及原子比例表述常用于描述合金。(参见例如:(i) Charles Kittel的“Introduction to Solid State Physics (对于固态物理的介绍)”,第七版,John Wiley&Sons有限公司,纽约州,1996,第611-627页;(ii) Smart和Moore的“Solid State Chemistry, An introduction, Chapman&Hall University and Professional Division (固态化学,Chapman&Hall大学和专业部的介绍)”伦敦,1992,第136-151页;以及(iii) James F. Shackelford的“Introduction to Materials Science for Engineers (对于工程师的材料科学的介绍)”,第六版,新泽西州皮尔森学徒大厅(Pearson Prentice Hall),2005,第404-418页。)

[0047] 再次参见本公开中的“ AlO_xN_y ”、“ SiO_xN_y ”和“ $\text{Si}_u\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ ”材料,下标使得本领域技术人员能够在不指定具体下标值的情况将这些材料视为一类材料。也就是说,总的来说,关于合金,例如,铝氧化物,在没有规定特定下标值的情况下,我们可以称其为 Al_vO_x 。 Al_vO_x 的表述可以表示 Al_2O_3 或 $\text{Al}_{0.4}\text{O}_{0.6}$ 。如果选择v+x之和等于1(即, $v+x=1$),则化学式会是原子比例表述。类似地,可以描述更为复杂的混合物,例如 $\text{Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$,同样地,如果 $u+v+x+y$ 之和等于1的话,则会是原子比例描述的情况。

[0048] 再次参见本公开中的“ AlO_xN_y ”、“ SiO_xN_y ”和“ $\text{Si}_u\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ ”材料,这些符号使得本领域技术人员能够容易地将这些材料与其他进行比较。也就是说,原子比例化学式有时更容易用于进行对比。例如,由 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.3}(\text{AlN})_{0.7}$ 构成的示例性合金紧密地等价于化学式描述 $\text{Al}_{0.448}\text{O}_{0.31}\text{N}_{0.241}$ 还有 $\text{Al}_{367}\text{O}_{254}\text{N}_{198}$ 。由 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.4}(\text{AlN})_{0.6}$ 构成的另一个示例性合金紧密地等价于化学式描述 $\text{Al}_{0.438}\text{O}_{0.375}\text{N}_{0.188}$ 和 $\text{Al}_{37}\text{O}_{32}\text{N}_{16}$ 。原子比例化学式 $\text{Al}_{0.448}\text{O}_{0.31}\text{N}_{0.241}$ 和 $\text{Al}_{0.438}\text{O}_{0.375}\text{N}_{0.188}$ 较为容易进行相互比较。例如,原子比例中Al降低0.01,原子比例中的O增加0.065并且原子比例中的N降低0.053。需要更详细的计算和考虑来对比整数化学式描述 $\text{Al}_{367}\text{O}_{254}\text{N}_{198}$ 和 $\text{Al}_{37}\text{O}_{32}\text{N}_{16}$ 。因此,有时优选使用实体的原子比例化学式描述。但是,通常使用 $\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$ 因为其包括了含有Al、O和N原子的任意合金。

[0049] 如本公开内容领域技术人员所理解的,对于光学膜120的任意前述材料(例如,

AlN), 每个下标“u”、“x”、“y”和“z”可以从0到1变化, 下标之和会小于或等于1, 以及组合物中的余量是材料中的第一元素(例如, Si或Al)。此外, 本领域技术人员会认识到, “ $\text{Si}_u\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ ”可以构造成使得“u”等于0, 则材料可以描述为“ AlO_xN_y ”。此外, 对于光学膜120的前述组合物排除了下标会导致纯元素形式(例如, 纯硅、纯铝金属、氧气等)的组合。但是, 在一些实施方式中, 化学式中所列出的每种元素在一定程度上存在。此外, 本领域技术人员还会认识到, 前述组合物可以包括没有明确写出的其他元素(例如, 氢), 这会导致非化学计量比的组合物(例如, SiN_x 与 Si_3N_4)。因此, 光学膜的前述材料可以表示 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiN}_x\text{-AlN}$ 或 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ 相图中的可能空间, 这取决于前述组合物代表中的下标值。

[0050] 根据一个或多个实施方式, 示例性 AlO_xN_y 高RI材料可以包含: 约0原子%至约20原子%氧, 或者约5原子%至约15原子%氧, 同时包含30原子%至约50原子%氮。示例性 $\text{Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$ 高RI材料可以包含: 约10原子%至约30原子%或者约15原子%至约25原子%硅、约20原子%至约40原子%或者约25原子%至约35原子%铝、约0原子%至约20原子%或者约1原子%至约20原子%氧以及约30原子%至约50原子%氮。前述材料可以被氢化至最高至约30重量%。当需要具有中等折射率的材料时, 一些实施方式可采用AlN和/或 SiO_xN_y 。应理解的是, 耐划痕层140可以包括本文所揭示的适用于高RI层的任意材料。

[0051] 如图4所示, 在一个或多个实施方式中, 光学涂层120可以包括整合作为高RI层的耐划痕层140, 以及一个或多个低RI层130A和高RI层130B可以布置在耐划痕层140上。或者, 耐划痕层可以定义为整个光学涂层120中或者整个经涂覆的制品100中最厚的高RI层。不受限于理论, 相信当在耐划痕层150上沉积较薄量的材料时, 涂覆制品100可以在压痕深度展现出增加的硬度。但是, 在耐划痕层140上包含低RI和高RI层可增强涂覆制品100的光学性质。在一些实施方式中, 可以在耐划痕层140上布置较少的层(例如, 仅1、2、3、4或5层), 以及这些层可以分别是较薄的(例如, 小于100nm、小于75nm、小于50nm或者甚至小于25nm)。

[0052] 相比于其他层, 耐划痕层140可以较厚, 例如大于或等于约300nm、400nm、500nm、600nm、700nm、800nm、900nm、1微米、2微米、3微米、4微米、5微米、6微米、7微米、或者甚至8微米。例如, 耐划痕层的厚度可以是: 约300nm至约10微米, 或者约300nm至约9微米, 或者约300nm至约8微米, 或者约300nm至约7微米, 或者约300nm至约6微米, 或者约300nm至约5微米, 或者约300nm至约4微米, 或者约300nm至约3微米, 或者约300nm至约2微米。

[0053] 根据一个或多个实施方式, 耐划痕层140可以包括选自下组的一种或多种材料: $\text{Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$ 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、AlN、 Si_3N_4 、 AlO_xN_y 、 SiO_xN_y 、 SiN_x 、 $\text{SiN}_x\text{:H}_y$ 、 HfO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 MoO_3 、钻石状碳, 或其组合。用于耐划痕层140的示例性材料可以包括无机碳化物、氮化物、氧化物、钻石状材料, 或其组合。用于耐划痕层140的合适材料的例子包括金属氧化物、金属氮化物、金属氧氮化物、金属碳化物、金属氧碳化物, 和/或其组合。示例性金属包括B、Al、Si、Ti、V、Cr、Y、Zr、Nb、Mo、Sn、Hf、Ta和W。可用于耐划痕层140的材料的具体例子可以包括: Al_2O_3 、AlN、 AlO_xN_y 、 Si_3N_4 、 SiO_xN_y 、 $\text{Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$ 、钻石、钻石状碳、 Si_xC_y 、 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z$ 、 ZrO_2 、 TiO_xN_y , 及其组合。耐划痕层140还可以包括纳米复合材料, 或者具有受控微结构的材料, 以改善硬度、韧度或耐磨/耐磨损性。例如, 耐划痕层140可以包括尺寸是约5nm至约30nm的纳米微晶。在实施方式中, 耐划痕层140可以包括相变增韧氧化锆、部分稳定化氧化锆或者氧化锆增韧的氧化铝。在一些实施方式中, 耐划痕层140展现出大于约1MPa $\sqrt{\text{m}}$ 的断裂韧度值, 以及同时展现出大于约8GPa的硬度值。薄膜的断裂韧度的测量描述在D. S Harding,

W.C.Oliver和G.M.Pharr的“Cracking During Indentation and its use in the Measurement of Fracture Toughness (压痕过程中的开裂及其在断裂韧性测量中的用途)”,*Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*,第356期,1995,663-668。

[0054] 在一个或多个实施方式中,耐划痕层140可以包括组成梯度。例如,耐划痕涂层140可以包括 $\text{Si}_x\text{Al}_y\text{O}_z\text{N}_w$ 的组成梯度,其中,改变了Si、Al、O和N中的任意一种或多种的浓度,以增加或降低折射率。还可以使用孔隙度来形成折射率梯度。此类梯度如2014年4月28日提交的题为“Scratch-Resistant Articles with a Gradient Layer (具有梯度层的耐划痕制品)”的美国专利申请第14/262,224号更完整描述,其全文通过引用结合入本文。

[0055] 基材110可包括无机材料,并且可包括无定形基材、晶体基材或其组合。例如,基材110可以包括玻璃、陶瓷、玻璃陶瓷、聚合物或其组合,或者由玻璃、陶瓷、玻璃陶瓷、聚合物或其组合构成。基材110可以由人造材料和/或天然存在的材料(例如,石英和聚合物)形成。例如,在一些情况下,基材110可以表征为有机物,并且具体来说,可以是聚合物。合适的聚合物的例子包括但不限于:热塑性物质,包括聚苯乙烯(PS)(包括苯乙烯共聚物和掺混物)、聚碳酸酯(PC)(包括共聚物和掺混物)、聚酯(包括共聚物和掺混物,包括聚乙二醇对苯二甲酸酯和聚乙二醇对苯二甲酸酯共聚物)、聚烯烃(PO)和环聚烯烃(环PO)、聚氯乙烯(PVC)、丙烯酸聚合物,包括聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)(包括共聚物和掺混物)、热塑性氨基甲酸酯(TPU)、聚醚酰亚胺(PEI),以及这些聚合物的相互掺混物。其他示例性聚合物包括环氧树脂、苯乙烯类树脂、酚醛类树脂、三聚氰胺树脂和硅酮树脂。

[0056] 在一些具体实施方式中,基材110可以具体地排除聚合物、塑料和/或金属基材。基材110可以表征为含碱性基材(即,基材包含一种或多种碱性物质)。在一个或多个实施方式中,基材展现出约1.45至约1.55的折射率。在具体实施方式中,利用环上球测试,使用至少5个样品进行测量,基材110在一个或多个相对主表面的表面上可以展现出0.5%或更大、0.6%或更大、0.7%或更大、0.8%或更大、0.9%或更大、1%或更大、1.1%或更大、1.2%或更大、1.3%或更大、1.4%或更大、1.5%或更大或者甚至2%或更大的平均断裂应变。预期使用超过5个样品会增加统计学准确度。在具体实施方式中,基材110在其一个或多个相对主表面的表面上可以展现出约1.2%、约1.4%、约1.6%、约1.8%、约2.2%、约2.4%、约2.6%、约2.8%或者约3%或更大的平均断裂应变。

[0057] 合适的基材110可以展现出约30GPa至约120GPa的弹性模量(或者杨氏模量)。在一些情况下,基材的弹性模量可以是约30GPa至约110GPa、约30GPa至约100GPa、约30GPa至约90GPa、约30GPa至约80GPa、约30GPa至约70GPa、约40GPa至约120GPa、约50GPa至约120GPa、约60GPa至约120GPa、约70GPa至约120GPa,以及其间的所有范围和子范围。本公开所陈述的杨氏模量值指的是通过ASTM E2001-13中,题为“Standard Guide for Resonant Ultrasound Spectroscopy for Defect Detection in Both Metallic and Non-metallic Parts (共振超声波光谱法用于金属和非金属部件缺陷检测的标准指南)”提出的一般类型的共振超声波光谱技术的测量值。

[0058] 在一个或多个实施方式中,无定形基材可以包括玻璃,其可以经过强化或者未经过强化。合适的玻璃的例子包括钠钙玻璃、碱性铝硅酸盐玻璃、含碱性硼硅酸盐玻璃以及碱性铝硼硅酸盐玻璃。在一些变化形式中,玻璃可以不含氧化锂。在一个或多个替代实施方式中,基材110可以包括晶体基材,例如玻璃陶瓷基材(其可以经过强化或者未经过强化)或者

可也包括单晶结构,例如蓝宝石。在一个或多个具体实施方式中,基材110包括无定形基底(例如玻璃)和晶体包覆(例如,蓝宝石层、多晶氧化铝层和/或尖晶石($MgAl_2O_4$)层)。

[0059] 一个或多个实施方式的基材110的硬度可以小于制品的硬度(通过本文所述的布氏压痕计硬度测试测量)。也可以采用布氏压痕计硬度测试来测量基材110的硬度。

[0060] 基材110可以是基本上光学透澈、透明和没有光散射的。在此类实施方式中,基材110在光波长区域可以展现约85%或更大、约86%或更大、约87%或更大、约88%或更大、约89%或更大、约90%或更大、约91%或更大或者约92%或更大的平均透光率。在一个或多个替代实施方式中,基材110可以是不透明的,或者可以在光波长区域展现出小于约10%、小于约9%、小于约8%、小于约7%、小于约6%、小于约5%、小于约4%、小于约3%、小于约2%、小于约1%或者小于约0.5%的平均透光率。在一些实施方式中,这些光反射率值和透射率值可以是总反射率或者总透射率(同时考虑了基材的两个主表面上的反射率或透射率),或者可以在基材单侧观察到这些光反射率值和透射率值(即,仅在空气侧表面122上,而没有考虑相反表面)。除非另有说明,否则是在相对于基材主表面112的0度入射照射角单独测量基材的平均反射率或透射率(但是,可以是在45度或60度的入射照射角提供此类测量)。基材110可以任选地展现出颜色,例如白色、黑色、红色、蓝色、绿色、黄色、橙色等。

[0061] 作为补充或替代,出于美观和/或功能原因,基材110的物理厚度可以沿其一个或多个尺寸发生变化。例如,基材110的边缘可以相比于基材110的更为中心的区域更厚。根据涂覆制品100的应用或用途,基材110的长度、宽度和物理厚度尺寸也可以发生变化。

[0062] 可以采用各种不同工艺来提供基材110。例如,当基材110包括无定形基材例如玻璃时,各种成形方法可以包括浮法玻璃工艺以及下拉工艺例如熔合拉制和狭缝拉制。

[0063] 一旦形成,可以对基材110进行强化以形成经强化的基材。如本文所用,术语“经强化的基材”可以表示通过例如用较大离子来离子交换基材表面中的较小离子进行化学强化的基材。但是,也可以采用本领域已知的其他强化方法,例如采用热回火或者基材部分之间的热膨胀系数的不匹配来产生压缩应力和中心张力区域,以形成经强化的基材。

[0064] 当基材110通过离子交换工艺进行化学强化时,用具有相同价态或氧化态的较大的离子来代替或交换基材的表面层内的离子。通常通过将基材浸没在熔盐浴中进行离子交换工艺,所述熔盐浴包含要与基材中的较小离子发生交换的较大离子。本领域技术人员会理解的是,离子交换工艺的参数包括但不限于:浴组成和温度、浸没时间、基材在一种或多种盐浴中的浸没次数、多种盐浴的使用、其它步骤例如退火以及洗涤等,其通常是由以下的因素决定的:基材的组成,所需的压缩应力(CS)、通过强化操作得到的基材的压缩应力层深度(或层深度)。例如,含碱金属的玻璃基材的离子交换可以通过以下方式实现:浸没在至少一种包含盐的熔盐浴中,所述盐是例如但不限于较大碱金属离子的硝酸盐、硫酸盐和氯化物。熔盐浴的温度通常约为380°C至高至约450°C,而浸入时间约为15分钟至高至约40小时。但是,也可以采用与上述不同的温度和浸没时间。

[0065] 另外,在以下文献中描述了在多种离子交换浴中浸没玻璃基材(在浸没之间进行洗涤和/或退火步骤)的离子交换工艺的非限制性例子: Douglas C. Allan等人于2009年7月10日提交的题为“Glass with Compressive Surface for Consumer Applications(用于消费者应用的具有压缩表面的玻璃)”的美国专利申请第12/500,650号,其要求2008年7月11日提交的美国临时专利申请第61/079,995号的优先权,其中,通过在不同浓度的盐浴中

多次浸没,进行连续的离子交换处理,从而对玻璃基材进行强化;以及2012年11月20日公告的Christopher M.Lee等人的题为“Dual Stage Ion Exchange for Chemical Strengthening of Glass (用于对玻璃进行化学强化的双阶段离子交换)”的美国专利8,312,739,其要求2008年7月29日提交的美国临时专利申请第61/084,398号的优先权,其中,玻璃基材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,然后在第二浴中浸没,所述第二浴的流出离子浓度小于第一浴。美国专利申请第12/500,650号和美国专利第8,312,739号的内容全文参考结合于此。

[0066] 可以基于中心拉伸(CT)、表面CS、压缩深度(DOC)和钾层深度(DOL)的参数对通过离子交换所实现的化学强化程度进行量化。可以通过表面应力计(FSM),采用日本折原实业有限公司(Orihara Industrial Co.,Ltd.(Japan))制造的商业仪器如FSM-6000,来测量压缩应力(包括表面CS)。表面应力测量可以依赖于应力光学系数(SOC)的精确测量,其与玻璃的双折射相关。进而可以根据ASTM标准C770-16中所述的方案C(玻璃碟的方法)来测量SOC,题为“Standard Test Method for Measurement of Glass Stress-Optical Coefficient (测量玻璃应力-光学系数的标准测试方法)”,其全文通过引用结合入本文。如本文所用,DOC表示本文一些实施方式所述的化学强化碱性铝硅酸盐玻璃制品中的应力从压缩变化至拉伸的深度。取决于离子交换处理,可以通过FSM或散射光偏光镜(SCALP)测量DOC。当通过将钾离子交换进入玻璃制品,在玻璃制品中产生应力时,可以使用FSM来测量DOC。当通过将钠离子交换进入玻璃制品产生应力时,可以使用SCALP来测量DOC。当通过将钾离子和钠离子这两者交换进入玻璃中,在玻璃制品中产生应力时,可以通过SCALP测量DOC,因为相信钠的交换深度表示了DOC,以及钾离子的交换深度表示了压缩应力的大小的变化(而不是应力从压缩变化至拉伸);在此类玻璃制品中,钾离子的交换深度可以通过FSM测量。可以采用本领域已知的散射光偏光镜(SCALP)技术来测量最大CT值。

[0067] 在一个或多个实施方式中,强化基材110的表面CS可以是250MPa或更大、300MPa或更大,例如400MPa或更大、450MPa或更大、500MPa或更大、550MPa或更大、600MPa或更大、650MPa或更大、700MPa或更大、750MPa或更大或者800MPa或更大。强化基材的DOC可以是10 μ m或更大、15 μ m或更大、20 μ m或更大(例如,25 μ m、30 μ m、35 μ m、40 μ m、45 μ m、50 μ m或更大),和/或CT可以是10MPa或更大、20MPa或更大、30MPa或更大、40MPa或更大(例如,42MPa、45MPa或50MPa或更大)但是小于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,强化的基材具有以下一种或多种性质:表面CS大于500MPa,DOC大于15 μ m,以及CT大于18MPa。

[0068] 可以用于基材110的示例性玻璃可以包括碱性铝硅酸盐玻璃组合物或者碱性铝硼硅酸盐玻璃组合物,但是也考虑其他玻璃组合物。此类玻璃组合物能够通过离子交换过程进行化学强化。一种示例性玻璃组合物包含SiO₂、B₂O₃和Na₂O,其中,(SiO₂+B₂O₃) \geq 66摩尔%,并且Na₂O \geq 9摩尔%。在一些实施方式中,玻璃组合物包含6重量%或更多的氧化铝。在其他实施方式中,基材110包含具有一种或多种碱土氧化物,从而碱土氧化物的含量是5重量%或更大的玻璃组合物。在一些实施方式中,合适的玻璃组合物还包含K₂O、MgO和CaO中的至少一种。在一些具体实施方式中,用于基材的玻璃组合物可以包含:61-75摩尔% SiO₂;7-15摩尔% Al₂O₃;0-12摩尔% B₂O₃;9-21摩尔% Na₂O;0-4摩尔% K₂O;0-7摩尔% MgO;以及0-3摩尔% CaO。

[0069] 适合基材的另一种示例性玻璃组合物包含:60-70摩尔%SiO₂;6-14摩尔%Al₂O₃;0-15摩尔%B₂O₃;0-15摩尔%Li₂O;0-20摩尔%Na₂O;0-10摩尔%K₂O;0-8摩尔%MgO;0-10摩尔%CaO;0-5摩尔%ZrO₂;0-1摩尔%SnO₂;0-1摩尔%CeO₂;小于50ppm的As₂O₃;以及小于50ppm的Sb₂O₃;其中12摩尔% \leq (Li₂O+Na₂O+K₂O) \leq 20摩尔%,以及0摩尔% \leq (MgO+CaO) \leq 10摩尔%。

[0070] 适合基材的另一种示例性玻璃组合物包含:63.5-66.5摩尔%SiO₂;8-12摩尔%Al₂O₃;0-3摩尔%B₂O₃;0-5摩尔%Li₂O;8-18摩尔%Na₂O;0-5摩尔%K₂O;1-7摩尔%MgO;0-2.5摩尔%CaO;0-3摩尔%ZrO₂;0.05-0.25摩尔%SnO₂;0.05-0.5摩尔%CeO₂;小于50ppm的As₂O₃;以及小于50ppm的Sb₂O₃;其中14摩尔% \leq (Li₂O+Na₂O+K₂O) \leq 18摩尔%,且2摩尔% \leq (MgO+CaO) \leq 7摩尔%。

[0071] 在一些具体实施方式中,适合基材110的碱性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%SiO₂,在其他实施方式中58摩尔%或更多SiO₂,以及在其他实施方式中60摩尔%或更多SiO₂,其中,(Al₂O₃+B₂O₃)/ Σ 改性剂(即,改性剂总和)之比大于1,其中,组分的比例以摩尔%计,以及改性剂是碱金属氧化物。在特定实施方式中,这种玻璃组合物包含:58-72摩尔%SiO₂;9-17摩尔%Al₂O₃;2-12摩尔%B₂O₃;8-16摩尔%Na₂O以及0-4摩尔%K₂O,其中,(Al₂O₃+B₂O₃)/ Σ 改性剂(即,改性剂总和)之比大于1。

[0072] 在其他实施方式中,基材可以包括碱性铝硅酸盐玻璃组合物,其包含:64-68摩尔%SiO₂,12-16摩尔%Na₂O,8-12摩尔%Al₂O₃,0-3摩尔%B₂O₃,2-5摩尔%K₂O,4-6摩尔%MgO和0-5摩尔%CaO。在替代实施方式中,基材110可以包括碱性铝硅酸盐玻璃组合物,其包含:2摩尔%或更多的Al₂O₃和/或ZrO₂或者4摩尔%或更多的Al₂O₃和/或ZrO₂。

[0073] 其中,基材110包括晶体基材,基材可以包括单晶体,其可以包括Al₂O₃。此类单晶基材称作蓝宝石。晶体基材的其他合适材料包括多晶氧化铝层和/或尖晶石(MgAl₂O₄)。

[0074] 任选地,晶体基材110可以包括玻璃陶瓷基材,其可以经过强化或者未经过强化。合适的玻璃陶瓷的例子可以包括Li₂O-Al₂O₃-SiO₂体系(即,LAS体系)玻璃陶瓷、MgO-Al₂O₃-SiO₂体系(即,MAS体系)玻璃陶瓷,和/或包括具有 β -石英固溶体、 β -锂辉石ss、堇青石和二硅酸锂的主晶相的玻璃陶瓷。可以采用本文所揭示的化学强化工艺对玻璃陶瓷基材进行强化。在一个或多个实施方式中,MAS体系玻璃陶瓷基材可以在Li₂SO₄熔盐中进行强化,从而可以发生2Li⁺被Mg²⁺交换。

[0075] 根据一个或多个实施方式的基材110可以在基材110的各个部分中具有约100 μ m至约5毫米(mm)的物理厚度。示例性基材110的物理厚度范围是约100 μ m至约500 μ m(例如,100、200、300、400或500 μ m)。其他示例性基材110的物理厚度范围是约500 μ m至约1000 μ m(例如500、600、700、800、900或1000 μ m)。基材110的物理厚度可以大于约1mm(例如约2、3、4或5mm)。在一个或多个具体实施方式中,基材110的物理厚度可以是2mm或更小,或者小于1mm。基材110可以经过酸性抛光或者任意其他方式的处理,以去除或减少表面瑕疵的影响。

[0076] 在一个或多个实施方式中,本公开的涂覆制品100包括表征为高耐用性的ETC涂层170。因此,涂覆制品100的一些实施方式,根据钢丝绒测试(即,如下文所述),在以1kg的负荷经受3500次往复循环之后,ETC涂层170的空气侧表面122包括95度或更大的平均水接触角。根据钢丝绒测试,在以1kg的负荷经受5000次往复循环之后,ETC涂层170的暴露表面还

可以包括95度或更大的平均水接触角。在其他方面中,根据钢丝绒测试,在3000次或3500次、7000次或者甚至10000次此类循环之后,ETC涂层170的暴露表面保留了95度或更大、100度、105度、110度或者甚至115度(包括这些水平之间的所有平均接触角)的平均水接触角。

[0077] 如本文所用,“钢丝绒测试”是用于确定布置在用于本公开的制品(例如,图1-4所示的涂覆制品)的基材上的ETC涂层170的耐用性的测试。在钢丝绒测试开始时,在特定样品上测量一次或多次水接触角,以获得可靠的初始水接触角。可以采用Krüss GmbH DSA100滴形分析仪或者类似仪器来进行这些水接触角测量。在测量了初始水接触角之后,将Bonstar#0000钢丝绒垫固定到Taber®工业5750线性研磨器仪器的臂。然后,在1kg负荷和设定为60次循环/分钟的往复下,使得钢丝绒垫与样品(在ETC涂层上)接触。然后,在2000次循环、3500次循环和/或其他规定持续时间之后,测量样品的平均接触角。

[0078] 根据其他实施方式,图1-4所示的涂覆制品采用最大硬度为10GPa或更大的光学涂层120或光学堆叠件130。在一些实施方式中,这些膜的最大硬度可以是约11GPa或更大、12GPa或更大、13GPa或更大、14GPa或更大、15GPa或更大、16GPa或更大、17GPa或更大、18GPa或更大、19GPa或更大、20GPa或更大,以及这些值之间的所有最大硬度值。如本文所用,记录的光学涂层120的“最大硬度值”是采用布氏压痕计硬度测试在光学涂层120的空气侧表面122上测得的,以及记录的光学堆叠件130的“最大硬度值”是采用布氏压痕计硬度测试在光学堆叠件130的顶表面上测得的(在施加粘附涂层150与ETC涂层170之前)。更具体来说,根据布氏压痕计硬度测试,采用广泛接受的纳米压痕实践来确定本文所记录的薄膜涂层的硬度。参见Fischer-Cripps,A.C.的“Critical Review of Analysis and Interpretation of Nanoindentation Test Data(纳米压痕测试数据的分析和解读的关键复习)”,Surface&Coatings Technology(表面和涂层技术),200,4153-4165(2006),下文称作“Fischer-Cripps”以及Hay,J.,Agee,P和Herbert,E.的“Continuous Stiffness measurement During Instrumented Indentation Testing(仪器压痕测试过程中的连续刚度测量)”,Experimental Techniques(实验技术),34(3)86-94(2010),下文称作“Hay”。对于涂层,通常测量硬度和模量与压痕深度的函数关系。只要涂层足够厚,就可以从所得到的响应分布分离出涂层的性质。应该认识到的是,如果涂层太薄(例如,小于约500nm),则可能无法完全分离出涂层性质,因为它们会受到具有不同机械性质的靠近的基材的影响。(参见Hay)。用于记录本文性质的方法是涂层自身的代表。该过程是测量硬度和模量与出来的压痕深度到接近1000nm的深度的函数关系。在较软玻璃上的硬涂层的情况下,响应曲线会展现出硬度和模量在较小压痕深度(小于或等于约200nm)下的最大水平。在更深压痕深度下,硬度和模量这两者都会逐渐减小,因为响应受到较软玻璃基材的影响。在这种情况下,涂层硬度和模量取自与展现出最大硬度和模量的区域相关的那些。在较硬玻璃基材上的软涂层的情况下,涂层属性会展现为发生在较小压痕深度的最低硬度和模量水平。在更深压痕深度,由于受到较硬玻璃的影响,硬度和模量会逐渐增加。可以通过采用常规的Oliver和Pharr方法(如Fischer-Cripps所述)或者通过更高效的连续刚度方法(参见Hay)来获得硬度和模量与深度关系的这些分布。

[0079] 例如,图7显示测得的硬度值的变化与压痕深度和涂层厚度的关系图。如图7所示,在中间压痕深度(在该处,硬度接近并维持在最大水平)以及在更深的压痕深度测得的硬度取决于材料或层的厚度。图7显示具有不同厚度的Al₁₀xN_y的四种不同层的硬度响应。采用布

氏压痕计硬度测试来测量每种层的硬度。500nm厚的层在约100nm至180nm的压痕深度展现出其最大硬度,之后在约180nm至约200nm的压痕深度硬度急剧下降,表明基材的硬度影响了硬度测量。1000nm厚的层在约100nm至约300nm的压痕深度展现出最大硬度,之后在大于约300nm的压痕深度硬度急剧下降。1500nm厚的层在约100nm至约550nm的压痕深度展现出最大硬度,以及2000nm厚的层在约100nm至约600nm的压痕深度展现出最大硬度。虽然图7显示的是厚的单层,但是对于较薄的涂层和那些包括多层(例如本文所述实施方式的光学堆叠件130),观察到相同行为。

[0080] 本文所记录的此类薄膜的弹性模量和硬度值是采用钻石纳米压痕方法测量的,如上文所述,用的是布氏钻石压痕计尖端。

[0081] 根据一个或多个实施方式,本文所述的涂覆制品100可以具有较高的透光率和/或较低的反光率。例如,根据实施方式,对于450nm至800nm的所有波长,涂覆制品100的透光率是75%或更大、80%或更大或者甚至90%或更大。在其他实施方式,对于450nm至800nm的所有波长,涂覆制品100的反光率是25%或更小、20%或更小、15%或更小或者甚至10%或更小。

[0082] 本文所揭示的涂覆制品可以被整合到另一制品中,例如具有显示屏的制品(或显示器制品)(例如,消费者电子件,包括移动电话、平板、电脑和导航系统等),建筑制品,运输制品(例如,车辆、火车、飞行器、航海器等),电器制品,或者任意会受益于部分透明性、耐划痕性、耐磨性或其组合的制品。结合了如本文所揭示的任意涂覆制品的示例性制品如图8和9所示。具体来说,图8和9显示消费者电子器件200,其包括:具有前表面204、背表面206和侧表面208的外壳202;(未示出的)电子组件,其至少部分位于或者完全位于外壳内并且至少包括控制器、存储器和位于外壳的前表面或者与外壳的前表面相邻的显示器210;以及位于外壳的前表面或者在外壳的前表面上方的覆盖基材212,从而使其位于显示器上方。在一些实施方式中,覆盖基材212或者外壳202的一部分中的至少一个可以包括本文所揭示的任意涂覆制品。

[0083] 实施例

[0084] 通过以下实施例进一步阐述经涂覆的制品的各种实施方式。实施例自然是示意性的,并且不应理解为限制本公开的主题。

[0085] 如表1所示,光学涂层沉积在玻璃基材上。样品A采用仅氧化硅的粘附涂层,而样品2和3在粘附涂层中采用氧化铝和氧化硅。玻璃基材由如下玻璃制造,以摩尔%计,其标称组成是:57.4%SiO₂、16.1%Al₂O₃、17%Na₂O、2.8%MgO和6.5%P₂O₅。玻璃基材厚0.5mm。通过溅沉积光学堆叠件。通过PVD沉积仅氧化硅粘附涂层或者氧化铝与氧化硅粘附涂层。ETC涂层由PVD沉积的SH-HT防指纹涂层材料(购自韩国DON有限公司)构成。测量样品A、B和C的透射率和反射率,分别如图5和6所示。样品A在图5和6中表示为符号182的线,样品B在图5和6中表示为符号184的线,以及样品C在图5和6中表示为符号186的线。在粘附涂层中含有较薄的氧化铝层的样品B和C显示出良好的光学特性,例如高透射率和低反射率,类似于样品A。

[0086] 表1

	样品 A		样品 B		样品 C	
	材料	厚度 (nm)	材料	厚度 (nm)	材料	厚度 (nm)
[0087] ETC 涂层	SH-HT AF 涂层	~5	SH-HT AF 涂层	~5	SH-HT AF 涂层	~5
粘附涂层	氧化硅	20	氧化硅	14	氧化硅	8
			氧化铝	6	氧化铝	12
光学堆	氧化硅	79	氧化硅	79	氧化硅	79
[0088] 叠件	AION	31	AION	31	AION	31
	氧化硅	17	氧化硅	17	氧化硅	17
	AION	2000	AION	2000	AION	2000
	氧化硅	8.9	氧化硅	8.9	氧化硅	8.9
	AION	42.5	AION	42.5	AION	42.5
	氧化硅	30.1	氧化硅	30.1	氧化硅	30.1
	AION	24.9	AION	24.9	AION	24.9
	氧化硅	52.4	氧化硅	52.4	氧化硅	52.4
	AION	8	AION	8	AION	8

[0089] 通过(上文所述的)钢丝绒测试对样品A-C的耐磨性进行测试,其中,对样品进行磨损然后测量水接触角。根据测试,以1kg负荷,通过钢丝绒来磨损样品,行程长度为50mm(约2英寸)。使用Bonstar#0000钢丝绒进行测试。磨损速度是60次循环/分钟。测试采用不同的磨损循环量,如表2所示。

[0090] 采用蒸馏水作为液滴介质,在Krüss公司DSA100滴形分析仪上确定接触角。表2的接触角表示多次测试运行的平均接触角。每个平均接触角由至少6个样品确定。

[0091] 表2

磨损循环	样品A	样品B	样品C
0	113.6	113.7	113.8
3500	96.9	105.7	102.4
5000	91.9	105.0	102.7
7500	未测试	101.2	104.3
10000	未测试	101.1	102.7

[0093] 如表2的数据所示,含有包含氧化铝层和氧化硅层的粘附涂层的样品B和C在磨损循环之后维持比仅含有氧化硅粘附层的样品A更好的平均接触角。例如,在3500次磨损循环之后,样品B和C维持98度或更大的接触角,而样品A则没有。此外,在500次磨损循环之后,样品A和B维持至少95度的接触角,而样品A则没有。

[0094] 除非上下文另外清楚地说明,否则,如本文所用的单数形式的“一个”、“一种”和“该”包括复数指代。因此,例如,提到的一种“组件”包括具有两种或更多种这类组件的方面,除非文本中有另外的明确表示。

[0095] 本文所用的方向术语,例如上、下、左、右、前、后、顶、底,仅仅是参照绘制的附图而言,并不用来表示绝对的取向。

[0096] 本文所用术语“基本”、“基本上”及其变化形式旨在表示所描述的特征与数值或描述相等同或近似相同。例如,“基本平坦”表面旨在表示平坦或近似平坦的表面。此外,“基本上”旨在表示两个值是相等或者近似相等的。在一些实施方式中,“基本上”可以表示数值相互在约为10%之内,例如相互在约为5%之内,或者相互在约为2%之内。

[0097] 本文中,范围可以表示为从“约”一个具体值和/或到“约”另一个具体值的范围。如本文所用,术语“约”表示量、尺寸、制剂、参数和其他变量和特性不是也不需要是确切的,而是可以按照需要是近似的和/或更大或更小的,反映了容差、转换因子、舍入和测量误差等,以及本领域技术人员已知的其他因素。当使用术语“约”来描述范围的值或端点时,应理解本公开包括所参考的具体值或者端点。无论本说明书的数值或者范围的端点有没有陈述“约”,该数值或者范围的端点旨在包括两种实施方式:一种用“约”修饰,一种没有用“约”修饰。还会理解的是,每个范围的端点值在与另一个端点值有关和与另一个端点值无关时,都是有意义的。

[0098] 应理解,在本说明书和附图中揭示的各种特征可以以任意和所有的组合使用。作为非限制性的例子,可以按以下的实施方式中所述,将各种特征相互组合:

[0099] 实施方式1:一种涂覆制品,其包括:

[0100] 具有主表面的基材;

[0101] 光学涂层,其布置在基材的主表面上并形成空气侧表面,所述光学涂层包括:

[0102] 光学堆叠件;

[0103] 布置在光学堆叠件上的粘附涂层,所述粘附涂层包括氧化铝层和氧化铝层上的氧化硅层;以及

[0104] 易清洁涂层,其在粘附涂层的上方并且限定了光学涂层的空气侧表面。

[0105] 实施方式2:如实施方式1所述的涂覆制品,其中,易清洁涂层包含一种或多种氟化合物。

[0106] 实施方式3:如实施方式1所述的涂覆制品,其中,易清洁涂层包含一种或多种氟化硅烷化合物。

[0107] 实施方式4:如实施方式1-3中任一项所述的涂覆制品,其中,易清洁涂层与粘附涂层的氧化硅层直接接触。

[0108] 实施方式5:如实施方式1-4中任一项所述的涂覆制品,其中,粘附涂层的氧化铝层与光学堆叠件直接接触。

[0109] 实施方式6:如实施方式1-5中的任一项所述的涂覆制品,其中:

[0110] 粘附涂层的氧化硅层的厚度是2nm至50nm;以及

[0111] 粘附涂层的氧化铝层的厚度是2nm至30nm。

[0112] 实施方式7:如实施方式1-6中任一项所述的涂覆制品,其中,光学堆叠件包括高折射率材料与低折射率材料的交替层。

[0113] 实施方式8:如实施方式1-7中任一项所述的涂覆制品,其中,光学堆叠件包括以下一种或多种: SiO_2 、 Al_2O_3 、 GeO_2 、 SiO 、 AlO_xN_y 、 AlN 、 SiN_x 、 SiO_xN_y 、 $\text{Si}_u\text{Al}_v\text{O}_x\text{N}_y$ 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 TiN 、 MgO 、 MgF_2 、 BaF_2 、 CaF_2 、 SnO_2 、 HfO_2 、 Y_2O_3 、 MoO_3 、 DyF_3 、 YbF_3 、 YF_3 或 CeF_3 。

[0114] 实施方式9:如实施方式1-7中任一项的涂覆制品,其中,光学堆叠件包括 AlO_xN_y 材料、 $\text{Si}_u\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 材料,或者它们两者。

[0115] 实施方式10:如实施方式1-9中任一项的涂覆制品,其中,光学堆叠件包括包含氧化硅的最顶层。

[0116] 实施方式11:如实施方式1-10中任一项所述的涂覆制品,其中,光学涂层的最大硬度是10GPa或更大。

[0117] 实施方式12:如实施方式1-11中任一项所述的涂覆制品,其中,对于450nm至800nm的所有波长,涂覆制品具有25%或更小的反光率。

[0118] 实施方式13:如实施方式1-12中任一项所述的涂覆制品,其中,对于450nm至800nm的所有波长,涂覆制品具有75%或更大的透光率。

[0119] 实施方式14:如实施方式1-13中任一项所述的涂覆制品,其中,根据钢丝绒测试,在以1kg的负荷经受3500次往复循环之后,空气侧表面上的易清洁涂层包括98度或更大的平均水接触角。

[0120] 实施方式15:如实施方式1-13中任一项所述的涂覆制品,其中,根据钢丝绒测试,在以1kg的负荷经受5000次往复循环之后,易清洁涂层的暴露表面包括95度或更大的平均水接触角。

[0121] 实施方式16:一种消费电子产品,其包括:

[0122] 包含前表面、背表面和侧表面的外壳;

[0123] 至少部分位于所述外壳内的电子组件,所述电子组件至少包括控制器、存储器和显示器,所述显示器位于所述外壳的前表面处或者与所述外壳的前表面相邻;以及

[0124] 布置在显示器上的覆盖基材,

[0125] 其中,一部分的外壳或者覆盖基材中的至少一个包括如实施方式1-15中任一项所述的涂覆制品。

[0126] 实施方式17:一种在基材上沉积光学涂层的方法,该方法包括:

[0127] 在基材的主表面上沉积光学堆叠件;

[0128] 在光学堆叠件上沉积粘附涂层,所述粘附涂层包括氧化铝层和氧化铝层上的氧化硅层;以及

[0129] 在粘附涂层上沉积易清洁涂层,其中,所述易清洁涂层限定了光学涂层的空气侧表面。

[0130] 实施方式18:如实施方式17所述的方法,其中,易清洁涂层包含一种或多种氟化合物。

[0131] 实施方式19:如实施方式17或18所述的方法,其中,易清洁涂层与粘附涂层的氧化硅层直接接触。

[0132] 实施方式20:如实施方式17-19中任一项所述的方法,其中,粘附涂层的氧化铝层与光学堆叠件直接接触。

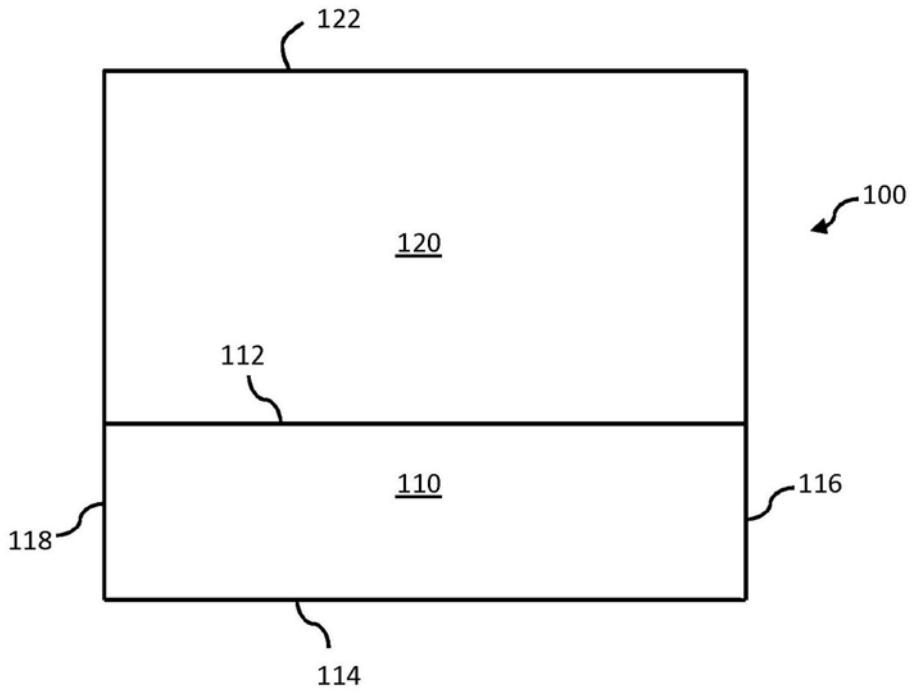


图1

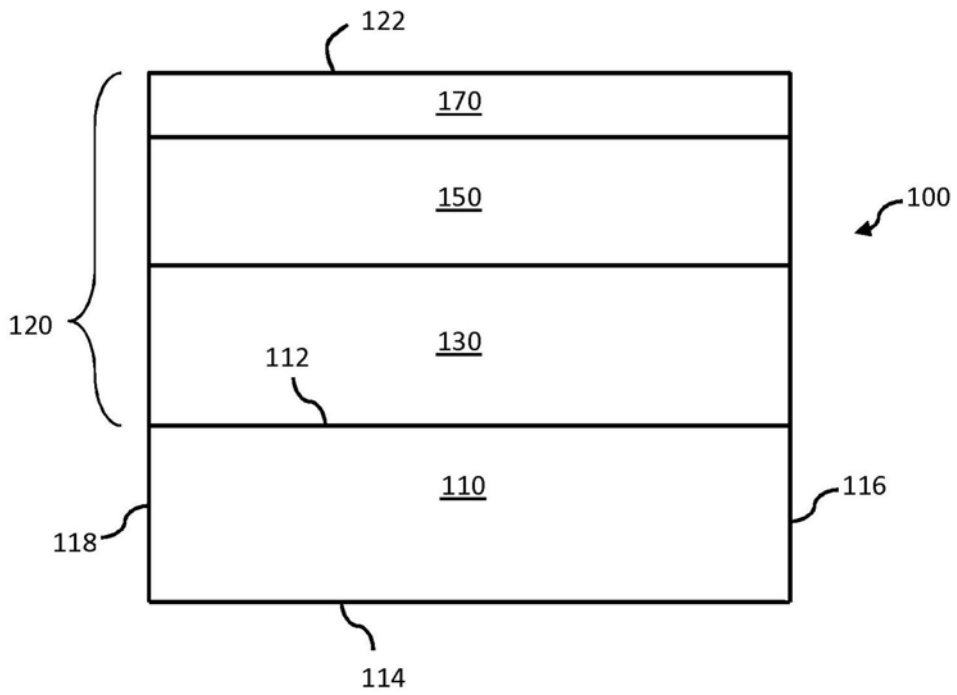


图2

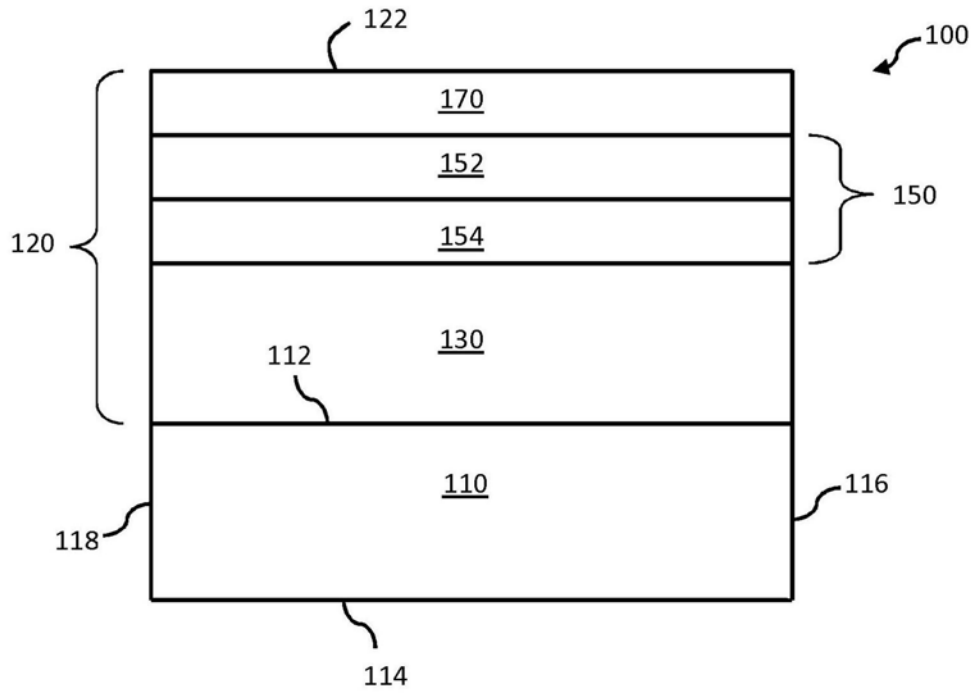


图3

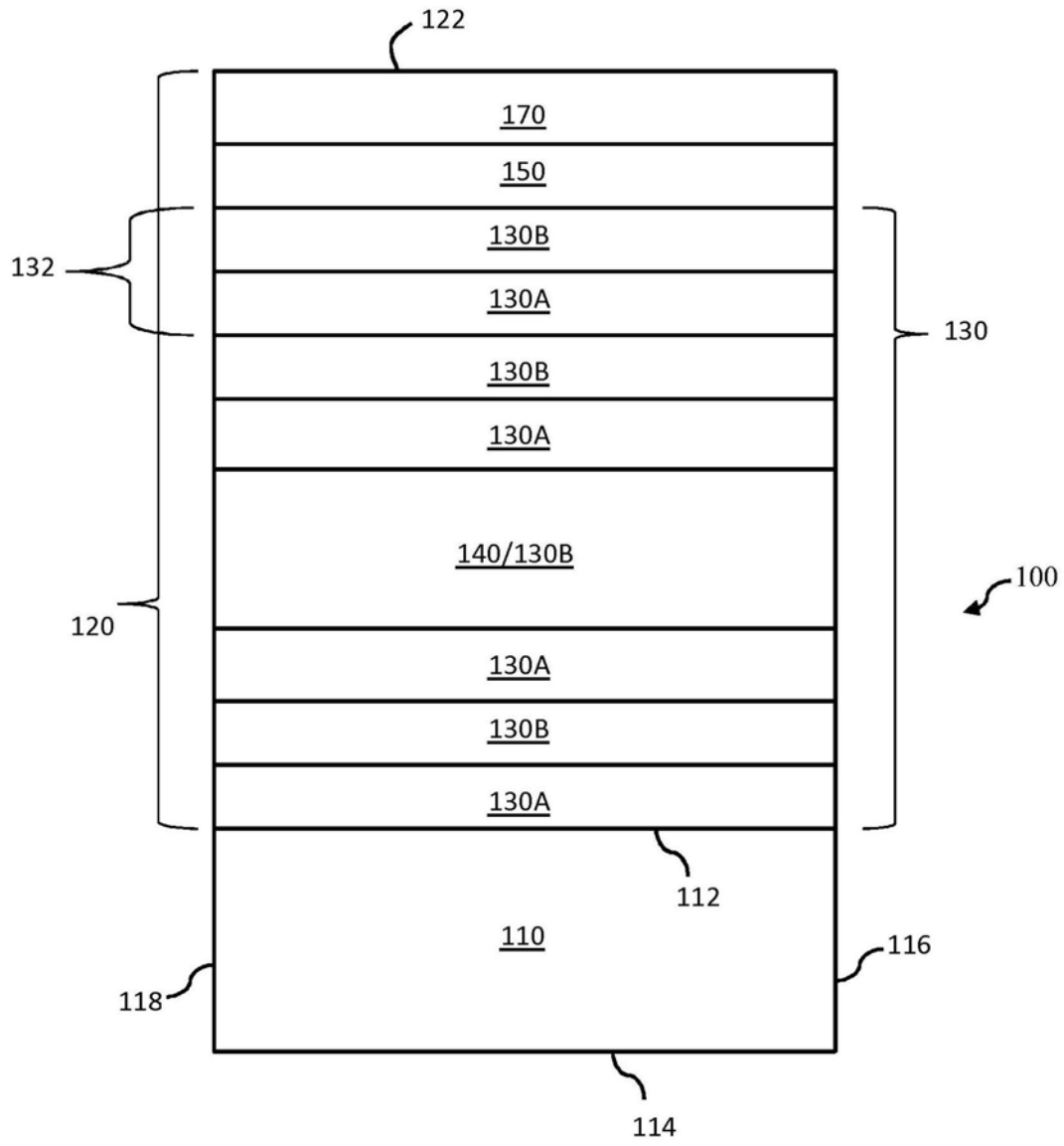


图4

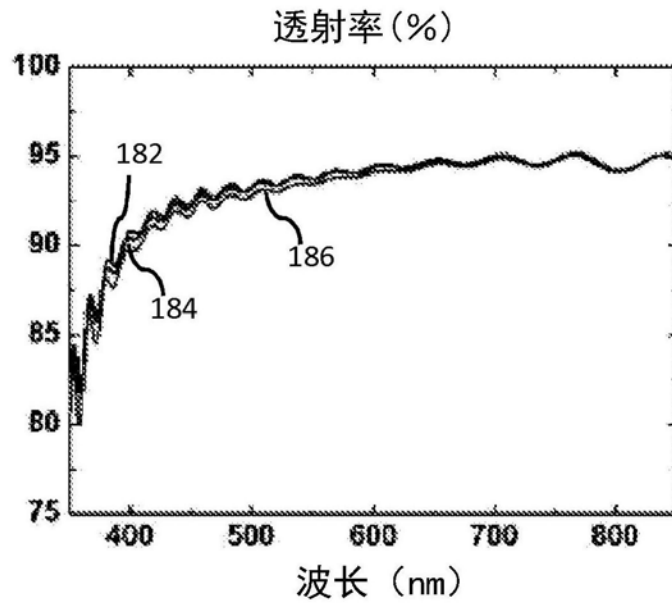


图5

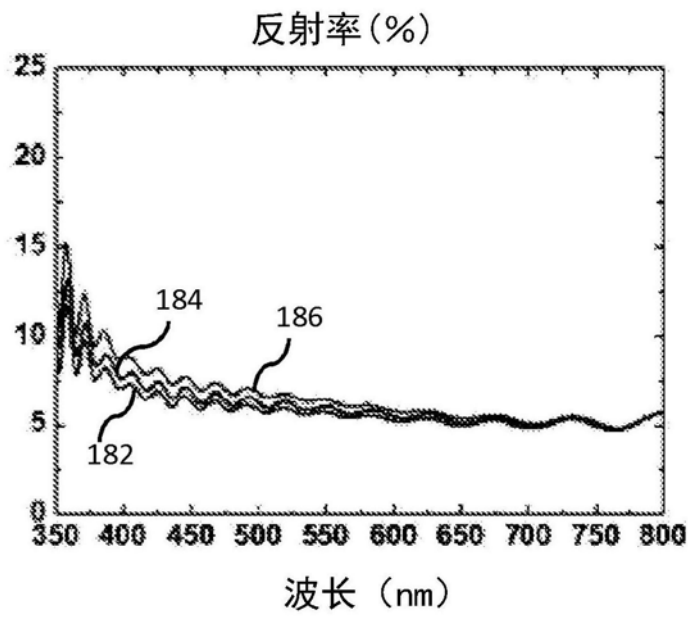


图6

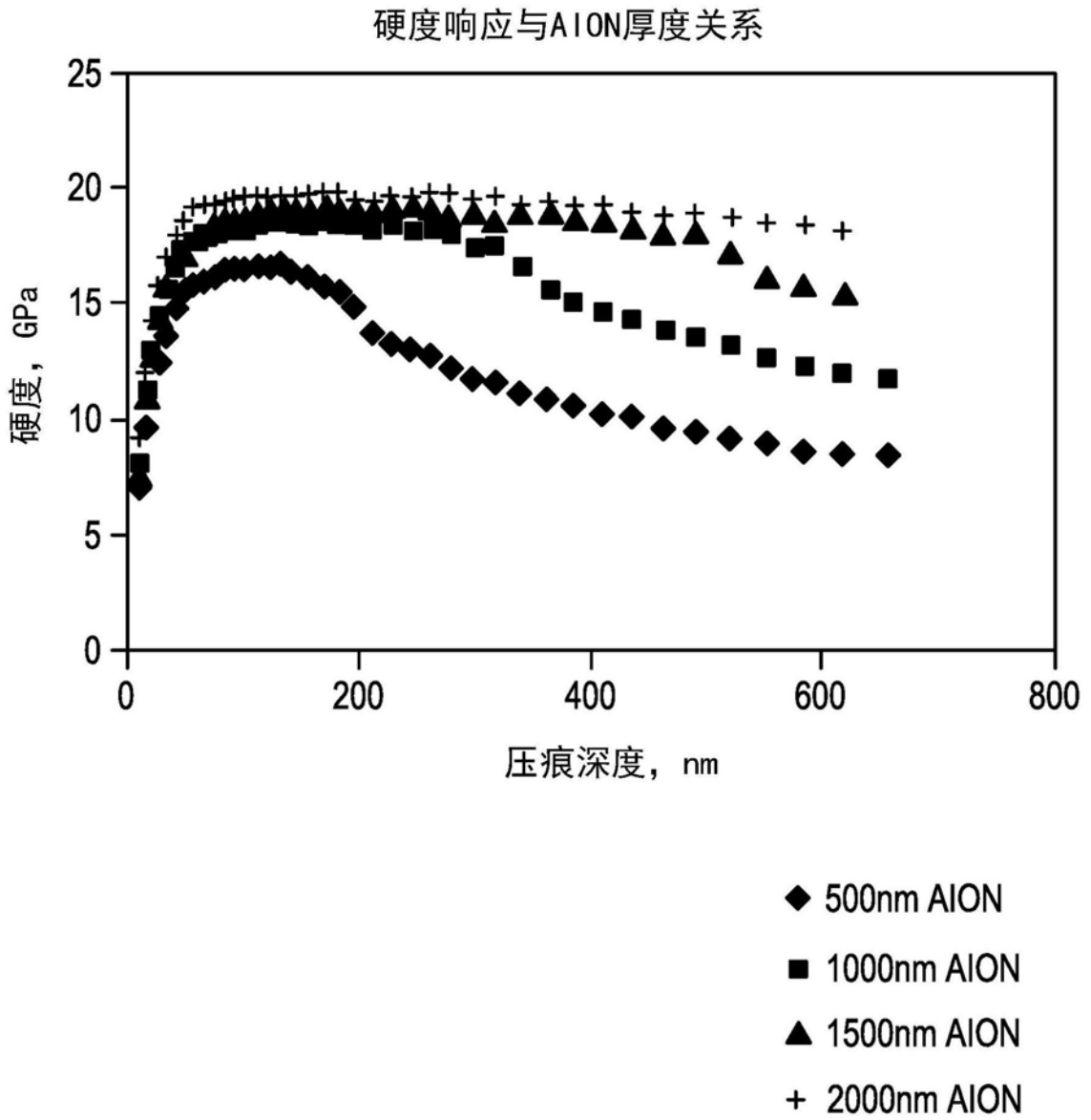


图7

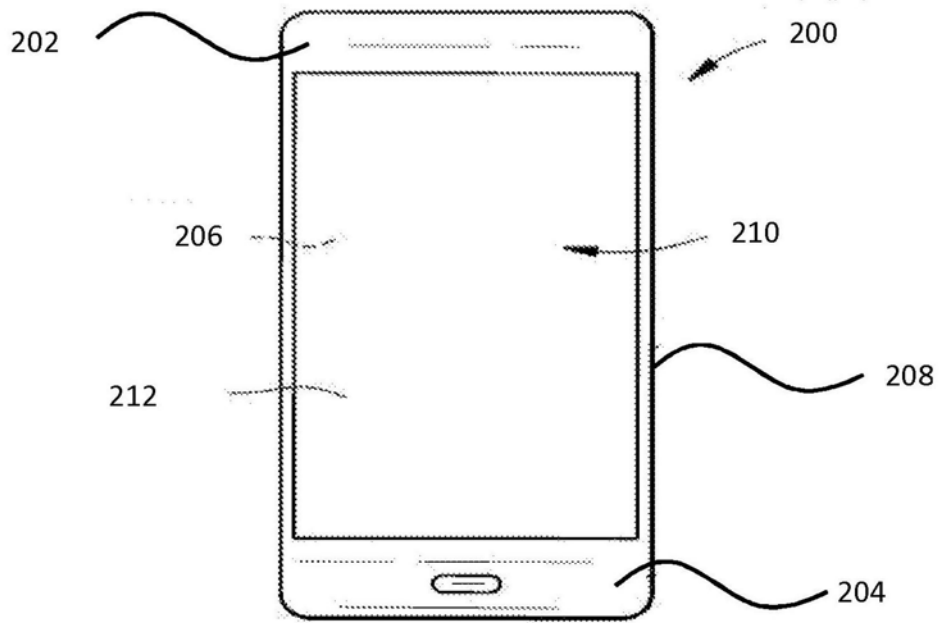


图8

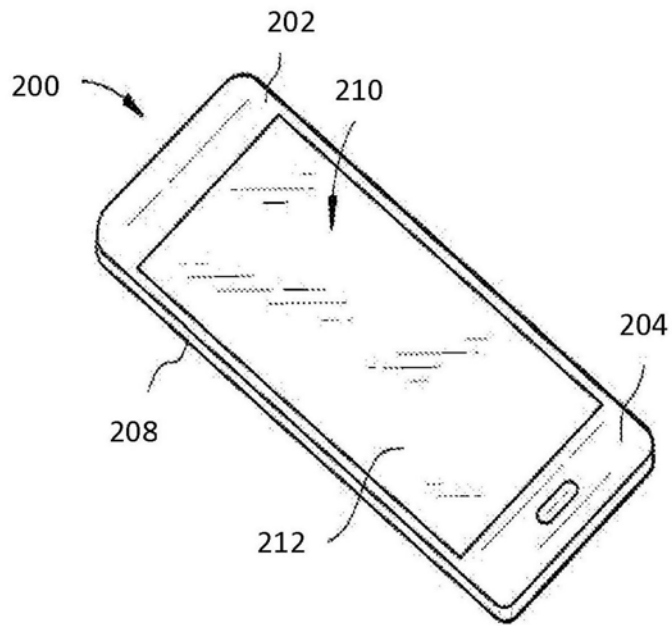


图9