

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2015年10月22日 (22.10.2015) WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2015/157880 A1

- (51) 国际专利分类号:
C23C 16/00 (2006.01) B05D 3/02 (2006.01)
C23C 16/40 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2014/000863
- (22) 国际申请日: 2014年9月23日 (23.09.2014)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201410157795.7 2014年4月18日 (18.04.2014) CN
- (72) 发明人; 及
- (71) 申请人: 傅榆 (FU, Yu) [CN/CN]; 中国台湾省台中市丰原区圆环北路二段165巷六号, Taiwan (CN)。
- (74) 代理人: 北京乾诚五洲知识产权代理有限公司 (FAITHFULAW INTERNATIONAL IP LAW OFFICE); 中国北京市西城区北三环中路甲29号3号楼A-1101室, Beijing 100029 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR,

CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:

— 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: COATING METHOD USED FOR NANO SURFACE COATING OF IRREGULARLY-SHAPED METAL

(54) 发明名称: 用于异形金属上的纳米表面镀层的镀膜方法

(57) Abstract: The present invention provides a coating method for use in nano surface coating of irregularly-shaped metal, comprising: 1) placing the irregularly-shaped metal into a vacuum cavity; introducing, into the vacuum cavity, organometallic compound steam which is made to generate physical or chemical adsorption with a surface; feeding nitrogen gas to remove an excess organometallic compound; feeding water vapor or ozone into the vacuum; feeding the nitrogen gas to remove excess unreacted water vapor, thus constituting a cycle and forming an atomic layer of an oxide film on the metal surface; 2) repeating the cycle 50 times so that atomic layers of an oxide film are stacked layer by layer to form a dense 5nm oxide film layer; and 3) coating a surface of the oxide film layer using oxygen-based silane fluorocarbon, then baking same at 60-150°C to coat and generate an anti-fingerprint fluorinated film layer. The thickness of the coating in the present invention is only 10 nanometers, which does not affect product appearance, has high hardness and good resistance to pollution, acid, alkali and abrasion, and is durable.

(57) 摘要: 本发明提供了一种用于异形金属上的纳米表面镀层的镀膜方法, 包括: 1) 将异形金属置入真空腔体中; 将有机金属化合物蒸汽导入真空腔体中, 使其与表面产生物理或化学吸附; 通入氮气将多余的有机金属化合物去除; 再通入水蒸气或臭氧进入真空腔体; 再通入氮气以带走多余未反应的水蒸气; 以构成一个循环并在金属表面形成氧化物薄膜的原子层; 2) 重复进行 50 个所述循环, 使一层层氧化物薄膜的原子层堆叠形成 5nm 致密的氧化物薄膜层; 3) 将氧基硅烷系氟碳化物涂覆于氧化物薄膜层的表面, 经 60~150°C 烘烤以镀覆生成一抗指纹氟化薄膜层。本发明的镀层厚度只有 10 纳米, 其不影响产品外观, 具有硬度高、抗污能力强、抗酸碱、抗磨损耐用持久。



WO 2015/157880 A1

用于异形金属上的纳米表面镀层的镀膜方法

技术领域

本发明涉及一种金属的表面处理方法，具体地说涉及一种用于异形金属上的纳米表面镀层的镀膜方法及其纳米表面镀层，该表面处理方法使得金属表面在不影响外观质感的情况下，可以达到疏水、疏油、抗污、抗指纹、低表面能的表面特性。

背景技术

目前，金属上的抗污处理镀层为树脂类镀层居多，树脂类镀层具有高厚度（>1微米到数百微米）、破坏产品外观（若为镜面表面则无法保留原先表面的光亮度）、硬度低（1H~5H）、抗污能力及持久性皆不足等缺点。另外，有少部分金属上的抗污处理镀层为非树脂类镀层，例如甲氧基硅烷氟碳化物纳米抗指纹涂层，此类镀层的问题则是极差的表面附着力，只要用布稍微擦拭其效果即会消失。

还有，其它技术是利用真空镀膜技术如物理气象沉积（比如蒸镀或磁控溅射镀膜）或化学气象沉积CVD的方式在金属表面上镀上一层具有羟基（-OH）的氧化薄膜（如SiO₂），然后再进行后续甲氧基硅烷氟碳化物纳米抗指纹涂层的涂覆。虽然此方法提升了抗指纹氟化薄膜在金属表面的附着能力，然而上述的几种镀膜方式皆只能施加于平面的产品上，如果在异形产品上，由于镀膜特性的限制，其薄膜将无法均匀地镀在异形产品的表面上，而当氧化物薄膜的厚度

不均的情况下将会产生光线折射与反射的偏差，使得产品表面产生七彩的光纹，造成一般外观件的产品无法使用上述两类技术来涂覆抗污处理镀层。

发明内容

为了解决现有技术金属表面抗污涂层的厚度厚、破坏产品外观、硬度低、镀层不均匀、抗污能力及持久性不足等问题，本发明提供了一种用于异形金属上的纳米表面镀层的镀膜方法，该镀层可均匀地镀覆在异形产品上的所有表面上，该镀层的厚度只有 10 纳米，其不影响产品外观，具有硬度高、抗污能力强、抗酸碱、抗磨耗耐用持久。

本发明的发明目的之一是提供一种用于异形金属上的纳米表面镀层的镀膜方法，该方法包括采用原子气相沉积技术在金属表面形成至少一层氧化物薄膜层，然后再于所述氧化物薄膜层上镀覆至少一层氟碳化物薄膜层。

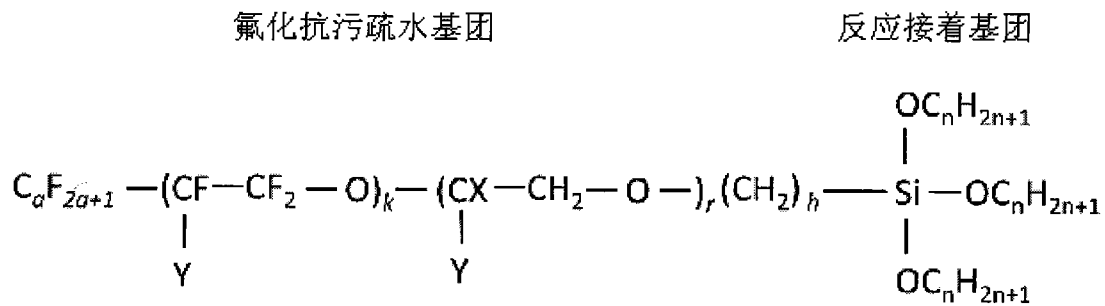
优选地，一层氧化物薄膜的厚度为 $1\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ 。需要说明的是，氧化物薄膜层是由一层层的氧化物薄膜重叠而成的，也可以就是单独的一层氧化物薄膜，这根据具体生产要求而定。

本发明的用于异形金属上的纳米表面镀层的镀膜方法，具体包括如下步骤：
步骤1) 将异形金属置入真空腔体中；将三甲基铝、四氯化钛或二乙基锌等有机金属化合物蒸汽导入 $100^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 真空腔体中，使其与表面产生物理或化学吸附；通入氮气将多余未反应的有机金属化合物去除；再通入水蒸气或臭氧进入真空腔体，使其与吸附表面的有机金属化合物产生化学反应；再通入氮气以带走多余未反应的水蒸气或臭氧；以构成一个循环并在金属表面形成一层氧化物薄膜的原子层；所述有机金属化合物为三甲基铝、四氯化锆、二乙基锌、四氯化钛、四氯化钪、五氯化钽或三氯化铟；步骤2) 重复进行50个所述循环，使一层层氧化物薄

膜的原子层堆叠形成5nm致密的氧化物薄膜层；步骤3) 采用真空蒸镀法或液体浸泡涂覆法将氧基硅烷系氟碳化物涂覆于所述氧化物薄膜层的表面，所述氧基硅烷系氟碳化物的氧基硅烷基团与氧化物薄膜层的表面官能基团羟基(-OH)进行反应，最终经60~150℃烘烤使其反应更加完全，以得到金属表面的抗指纹氟化薄膜层。以上为金属表面的抗指纹氟化薄膜层的镀膜步骤。

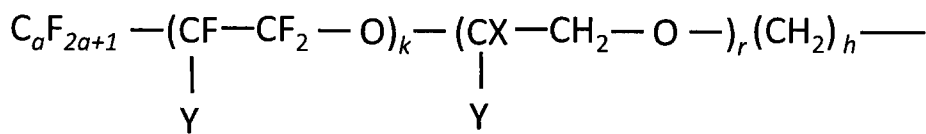
优选地，所述氧化物薄膜镀膜技术为原子层气相沉积技术，所述氧化物薄膜的原子层或所述氧化物薄膜层为氧化硅(SiO₂)、氧化锆(ZrO₂)、氧化铝(Al₂O₃)、氧化锌(ZnO)、氧化钛(TiO₂)、氧化钽(Ta₂O₅)、氧化铟(In₂O₃)或者氧化铪(HfO₂)。

优选地，所述氧基硅烷系氟碳化物的化学结构如下式 (I)，以氟化抗污疏水基团与反应接着基团所组成；



式 (I)

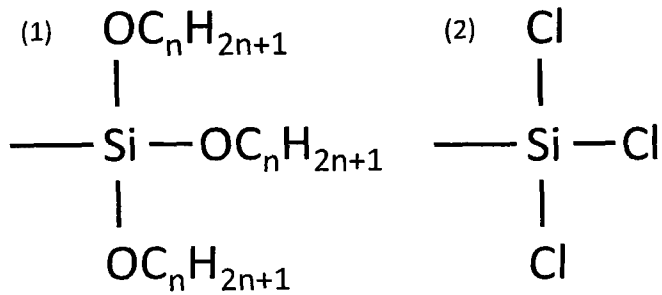
其中：所述氟化抗污疏水基团的其化学结构如下式 (I-1)：



式 (I-1)

式 (I-1) 中：a为0到20，Y为H、F、C_nF_{2n+1}或C_nH_{2n+1}，n为正整数，优选n为1~20，X为H或F，K为0~20，r为0~20，h为0~20；

所述反应接着基团的化学结构包括以下两种化学结构式 (1)、式 (2)：



式(1)中：n可为1~20；

优选地，所述氧基硅烷系氟碳化物为三甲氧基硅烷氟碳化物、三乙氧基硅烷氟碳化物、三氯硅烷氟碳化物；所述三甲氧基硅烷氟碳化物为全氟癸基三甲氧基硅烷或全氟壬基三甲氧基硅烷；所述三乙氧基硅烷氟碳化物为全氟癸基三乙氧基硅烷；所述三氯硅烷氟碳化物全氟癸基三氯硅烷或全氟辛基三氯硅烷。

优选地，步骤1)中所述真空腔体的真空压力为0.1Torr。

优选地，步骤2)中所述真空蒸镀法包括：将涂覆有所述原子层气相沉积的氧化物的异形金属与氧基硅烷系氟碳化物放置于真空槽内，并将氧基硅烷系氟碳化物加热使其气化，并真空槽中加热至150℃并关闭抽气的管道，使真空槽呈现一个密封的状态，使气化的氧基硅烷系氟碳化物镀覆于原子层气相沉积氧化物表面，以形成铝氧硅、钛氧硅或锌氧硅的结构，反应完毕后，开启抽气的管道并通入氮气以抽走多余的氧基硅烷系氟碳化物蒸汽使得表面留下单层硅氟碳化物分子，以镀覆生成一抗指纹氟化薄膜层。最好，所述真空槽的真空压力小于1 Torr。

或者，优选地步骤2)中所述液体浸泡涂覆法包括：将氧基硅烷系氟碳化物溶解于氟醚类溶剂中以形成溶液；采用常规喷涂、常规涂抹或常规浸泡的方式将所述溶液施加至涂覆有所述原子层气相沉积的氧化物的异形金属的表面达到沾湿，以形成铝氧硅、钛氧硅或锌氧硅的结构，反应完毕后，采用超声波震洗将残

留的氧基硅烷系氟碳化物洗净,使得表面留下单层氧基硅氟碳化物分子,以镀覆生成一抗指纹氟化薄膜层。最好,所述溶液的重量浓度为0.3~0.8wt.%,所述氟醚类溶剂为1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚。

本发明的镀膜方法主要的作用原理是利用原子层气相沉积技术(ALD)的三维全方位均匀镀覆的特性,于金属表面均匀的镀覆一层纳米等级的氧化物薄膜。使氧化物薄膜的表面官能基与氧基硅烷类氟碳化物进行键结,让抗指纹氟化薄膜强力键结于金属表面,以达到高度耐用抗磨的效果。具体地说,例如(1)首先,利用原子层气相沉积技术(ALD)在金属表面成长氧化物薄膜,该氧化物薄膜可为一层或多层的氧化铝 Al_2O_3 镀覆于金属表面,其原料为三甲基铝 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 和水,经过循环将三甲基铝和水通入真空腔体中,腔体温度为 100°C ,使其相互反应形成氧化铝薄膜,将该氧化铝薄膜均匀地涂覆于任何可曝露到气体的产品表面上。其中,该氧化物也能为氧化钛(TiO_2)、氧化硅(SiO_2)、氧化锌(ZnO)、氧化锆(ZrO_2)、氧化钽(Ta_2O_5)、氧化铟(In_2O_3)、氧化铪(HfO_2)等ALD可成长的金属氧化物。每一个循环产生的氧化铝厚度约为0.1nm。(2)继而,在 Al_2O_3 的成膜过程中,三甲基铝循环交互通入腔体,当完成50个循环后,在产品表面镀覆大约5nm的氧化铝薄膜。(3)接着,采用真空蒸镀法或液体浸泡涂覆法将三甲氧基硅烷氟碳化物镀覆于所述 Al_2O_3 薄膜的表面,经 $60\sim 150^\circ\text{C}$ 烘烤以镀覆生成一抗指纹氟化薄膜层。该原子层气相沉积技术氧化物薄膜可与金属表面产生物理或化学键结,并以相同的薄膜厚度均匀地镀覆整个产品表面上。该原子层气相沉积技术氧化物薄膜成长完后其与空气接触的表面的化学官能基团为羟基(-OH),该官能基团主要作为后续三甲氧基硅烷氟碳化物的键结官能基团,将三甲氧基硅烷氟碳化物涂覆于氧化物薄膜上后,经烘烤加速其化学反应,最终得一抗指纹氟化薄膜层。该抗指纹氟化薄膜的厚度约为10纳米。

本发明的另一发明目的是提供一种采用所述的镀膜方法在异形金属上涂镀的纳米表面镀层，所述纳米表面镀层包括一氧化物薄膜层和一抗指纹氟化薄膜层；所述纳米表面镀层的厚度为1nm~1 μ m。

优选地，所述氧化物薄膜层的厚度为1~5nm，所述抗指纹氟化薄膜层的厚度为5~10 nm。

优选地，所述氧化物薄膜层均为氧化硅(SiO₂)、氧化锆(ZrO₂)、氧化铝(Al₂O₃)、氧化锌(ZnO)、氧化钛(TiO₂)、氧化钽(Ta₂O₅)、氧化铟(In₂O₃)或者氧化铪(HfO₂)。

本发明的有益效果在于：最后得到该抗指纹氟化薄膜层的厚度约为 10 纳米，其组成为内层 ALD 镀覆的氧化物薄膜，外层为抗指纹氟化薄膜层。由于金属与氧化物薄膜之间为面状的物理或化学键结，甲基硅烷氟碳化物又与氧化物薄膜以化学键结结合，使整个抗指纹氟化薄膜都是强键作为链接，故整个薄膜其机械强度跟附着力都会非常的好。金属产品可在不影响外观的情况下改变其表面的表面性质，以 10 纳米的双层氟化薄膜达到疏水、疏油、抗污、抗指纹、低表面能的表面特性，使处理过后的金属产品获得不沾污、易清洁、手感舒滑的优点。该薄膜的硬度高、抗污能力强、抗酸碱性耐磨性强。

具体实施方式

为了能进一步了解本发明的特征及其他目的，现采用具体的实施方式来详细说明如下，该实施方式仅用于说明本发明的技术方案，而并非用来限定本发明。

现今纳米等级的抗指纹抗污表面氟化技术主要是利用氧基硅烷系氟碳化物分子与产品表面的羟基(-OH)进行化学反应结合而成，由于氧基硅烷系氟碳化物与表面官能基反应能力的限制，纳米等级的抗指纹抗污表面氟化技术至今只能被利用在玻璃类产品上，主要原因是玻璃表面充满可与氧基硅烷系氟碳化物反应的

官能基团(硅羟基(-OH)),有利于硅烷系氟碳化物的化学吸附产生化学键结,此化学键结提供此纳米抗指纹抗污表面氟化涂层高强度的表面吸附能力,使此镀层具备抗磨、抗酸碱、耐用等性质。然而,由于金属表面缺乏可与氧基硅烷系氟碳化物产生化学反应的基团(如硅羟基),使得氧基硅烷系氟碳化物于金属表面上无法形成有效持久的抗指纹表面氟化镀层。

本发明利用原子层气相沉积技术(ALD)于金属表面镀覆一层完全覆盖表面且厚度均匀的纳米级氧化物薄膜,此氧化物薄膜将与金属表面产面状物理吸附或化学键结,并于表面提供有效的官能基团(羟基(-OH))与氧基硅烷系氟碳化物形成键结,使抗指纹氟化薄膜强力键结于金属表面,达到高度耐用抗磨的效果。

原子层气相沉积技术(ALD)为一表面反应的沉积技术,其沉积的原理是利用两种以上的气体前驱物以循环的方式通入欲反应的真空腔体中,使前驱物相互反应后生成固体的薄膜,此薄膜将可均匀镀覆至欲镀物的所有曝露到空气的表面,薄膜厚度则由前驱物循环通入腔体的次数所决定。此技术可生成的薄膜包括有金属、高分子与金属氧化物薄膜。

I、制备氧化物薄膜层的实施例

实施例 I-1

本发明的原子层气相沉积技术(ALD)的具体实施方式,以加工金属产品为不锈钢,薄膜为氧化铝 Al_2O_3 薄膜为例,以三甲基铝 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 与水 H_2O 当作其反应原料。

1) 首先将不锈钢产品置入 100°C 加热的真空腔体中,并将真空腔体抽到真空状态(压力约为 0.1Torr); 2) 将三甲基铝蒸汽导入真空腔体中,三甲基铝蒸汽将与不锈钢表面的OH基团产生化学反应,释放出甲烷 (CH_4) 并于表面形成

(-O-Al(CH₃)₂); 3) 将氮气通入真空腔体, 将多余未与表面反应的三甲基铝抽走, 只留下单一分子层的三甲基铝在不锈钢表面上; 4) 再来通入水蒸气进入真空腔体, 水蒸气一碰到表面的三甲基铝将会迅速的与其甲基产生反应并生成两份的甲烷(CH₄), 使得表面的结构变成(-O-Al(OH)₂); 5) 然后同样的再通入氮气将多余未反应的水蒸气带走。上述步骤1)、2)、3)、4) 和5) 称为一个循环, 一个循环将提供不锈钢表面一分子层Al₂O₃, 其成长的厚度约为0.1nm。6) 经过所述循环的50次操作控制, 达到了对表面氧化铝Al₂O₃的厚度的控制, 使得三甲基铝薄膜厚度达到5nm, 以上述50个循环完成了薄膜成长。

实施例 I-2

本发明的原子层气相沉积技术(ALD)的具体实施方式, 以加工金属产品为不锈钢, 薄膜为氧化锆ZrO₂薄膜为例, 以四氯化锆ZrCl₄与水H₂O当作其反应原料。

1) 首先将不锈钢产品置入300℃加热的真空腔体中, 并将真空腔体抽到真空状态(压力约为0.1Torr); 2) 将四氯化锆蒸汽导入真空腔体中, 四氯化锆蒸汽将与不锈钢产品表面的OH基团产生化学反应, 释放出盐酸(HCl)并于表面形成(-O-ZrCl₃); 3) 将氮气通入真空腔体, 将多余未与表面反应的四氯化锆抽走, 只留下单一分子层的四氯化锆在不锈钢表面上; 4) 再来通入水蒸气进入真空腔体, 水蒸气一碰到表面的四氯化锆将会迅速的与其氯官能基产生反应并生成三份的盐酸(HCl), 使得表面的结构变成(-O-Zr(OH)₃); 5) 然后同样的再通入氮气将多余未反应的水蒸气带走。上述步骤1)、2)、3)、4) 和5) 称为一个循环, 一个循环将提供不锈钢表面一分子层ZrO₂, 其成长的厚度约为0.06nm。6) 经过所述循环的50次操作控制, 达到了对表面氧化锆ZrO₂的厚度的控制, 使得氧化锆薄膜厚度达到3nm, 以上述50个循环完成了薄膜成长。

实施例 I-3

本发明的原子层气相沉积技术(ALD)的具体实施方式,以加工金属产品为镀铬金属件,薄膜为氧化锌ZnO薄膜为例,以二乙基锌 $Zn(C_2H_5)_2$ 与水 H_2O 当作其反应原料。

1) 首先将镀铬金属产品置入 $100^\circ C$ 加热的真空腔体中,并将真空腔体抽到真空状态(压力约为 $0.1Torr$); 2) 将二乙基锌蒸汽导入真空腔体中,二乙基锌蒸汽将与镀铬金属产品表面的OH基团产生化学反应,释放出盐酸(HCl)并于表面形成 $(-O-Zn(C_2H_5))$; 3) 将氮气通入真空腔体,将多余未与表面反应的二乙基锌抽走,只留下单一分子层的二乙基锌在不锈钢表面上; 4) 再来通入水蒸气进入真空腔体,水蒸气一碰到表面的二乙基锌将会迅速的与其乙基生反应并生成乙烷(C_2H_6),使得表面的结构变成 $(-O-Zn(OH))$; 5) 然后同样的再通入氮气将多余未反应的水蒸气带走。上述步骤1)、2)、3)、4)和5)称为一个循环,一个循环将提供镀铬金属表面一分子层ZnO,其成长的厚度约为 $0.2nm$ 。6) 经过所述循环的50次操作控制,达到了对表面氧化锌ZnO的厚度的控制,使得氧化锌薄膜厚度达到 $10nm$,以上述50个循环完成了薄膜成长。

实施例 I-4

本发明的原子层气相沉积技术(ALD)的具体实施方式,以加工金属产品为不锈钢,薄膜为氧化钛 TiO_2 薄膜为例,以四氯化钛 $TiCl_4$ 与水 H_2O 当作其反应原料。

1) 首先将不锈钢产品置入 $300^\circ C$ 加热的真空腔体中,并将真空腔体抽到真空状态(压力约为 $0.1Torr$); 2) 将四氯化钛蒸汽导入真空腔体中,四氯化钛蒸汽将与不锈钢产品表面的OH基团产生化学反应,释放出盐酸(HCl)并于表面形成

(-O-TiCl₃); 3) 将氮气通入真空腔体, 将多余未与表面反应的四氯化钛抽走, 只留下单一分子层的四氯化钛在不锈钢表面上; 4) 再来通入水蒸气进入真空腔体, 水蒸气一碰到表面的四氯化钛将会迅速的与其氯官能基产生反应并生成三份的盐酸(HCl), 使得表面的结构变成(-O-Ti(OH)₃); 5) 然后同样的再通入氮气将多余未反应的水蒸气带走。上述步骤1)、2)、3)、4) 和5) 称为一个循环, 一个循环将提供不锈钢表面一分子层TiO₂, 其成长的厚度约为0.06nm。6) 经过所述循环的50次操作控制, 达到了对表面氧化钛TiO₂的厚度的控制, 使得氧化锆薄膜厚度达到3nm, 以上述50个循环完成了薄膜成长。

实施例 I-5

本发明的原子层气相沉积技术(ALD)的具体实施方式, 以加工金属产品为不锈钢, 薄膜为氧化铪HfO₂薄膜为例, 以四氯化铪HfCl₄与水H₂O当作其反应原料。

1) 首先将不锈钢产品置入300℃加热的真空腔体中, 并将真空腔体抽到真空状态(压力约为0.1Torr); 2) 将四氯化铪蒸汽导入真空腔体中, 四氯化铪蒸汽将与不锈钢产品表面的OH基团产生化学反应, 释放出盐酸(HCl)并于表面形成(-O-HfCl₃); 3) 将氮气通入真空腔体, 将多余未与表面反应的四氯化钛抽走, 只留下单一分子层的四氯化铪在不锈钢表面上; 4) 再来通入水蒸气进入真空腔体, 水蒸气一碰到表面的四氯化铪将会迅速的与其氯官能基产生反应并生成三份的盐酸(HCl), 使得表面的结构变成(-O-Hf(OH)₃); 5) 然后同样的再通入氮气将多余未反应的水蒸气带走。上述步骤1)、2)、3)、4) 和5) 称为一个循环, 一个循环将提供不锈钢表面一分子层HfO₂, 其成长的厚度约为0.06nm。6) 经过所述循环的50次操作控制, 达到了对表面氧化铪HfO₂的厚度的控制, 使得氧化锆薄膜厚度达到3nm, 以上述50个循环完成了薄膜成长。

实施例 I-6

本发明的原子层气相沉积技术(ALD)的具体实施方式,以加工金属产品为不锈钢,薄膜为氧化钽(Ta_2O_5)薄膜为例,以五氯化钽 $TaCl_5$ 与水 H_2O 当作其反应原料。

1) 首先将不锈钢产品置入 $300^\circ C$ 加热的真空腔体中,并将真空腔体抽到真空状态(压力约为 0.1Torr); 2) 将五氯化钽蒸汽导入真空腔体中,五氯化钽蒸汽将与不锈钢产品表面的OH基团产生化学反应,释放出盐酸(HCl)并于表面形成(-O-TaCl₄); 3) 将氮气通入真空腔体,将多余未与表面反应的五氯化钽抽走,只留下单一分子层的五氯化钽在不锈钢表面上; 4) 再来通入水蒸气进入真空腔体,水蒸气一碰到表面的五氯化钽将会迅速的与其氯官能基产生反应并生成四份的盐酸(HCl),使得表面的结构变成(-O-Ta(OH)₃); 5) 然后同样的再通入氮气将多余未反应的水蒸气带走。上述步骤1)、2)、3)、4)和5)称为一个循环,一个循环将提供不锈钢表面一分子层 Ta_2O_5 ,其成长的厚度约为 0.03nm 。6) 经过所述循环的50次操作控制,达到了对表面氧化钽 Ta_2O_5 的厚度的控制,使得氧化钽薄膜厚度达到 1.5nm ,以上述50个循环完成了薄膜成长。

实施例 I-7

本发明的原子层气相沉积技术(ALD)的具体实施方式,以加工金属产品为不锈钢,薄膜为氧化铟(In_2O_3)薄膜为例,以三氯化铟 $InCl_3$ 与水 H_2O 当作其反应原料。

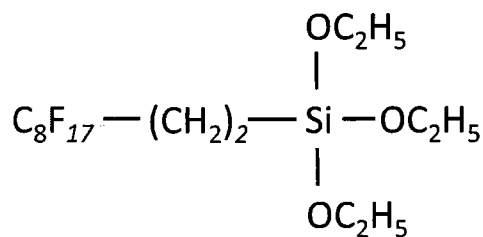
1) 首先将不锈钢产品置入 $300^\circ C$ 加热的真空腔体中,并将真空腔体抽到真空状态(压力约为 0.1Torr); 2) 将三氯化铟蒸汽导入真空腔体中,三氯化铟蒸汽将与不锈钢产品表面的OH基团产生化学反应,释放出盐酸(HCl)并于表面形成(-O-InCl₂); 3) 将氮气通入真空腔体,将多余未与表面反应的三氯化铟抽走,只

留下单一分子层的三氯化铟在不锈钢表面上；4) 再来通入水蒸气进入真空腔体，水蒸气一碰到表面的三氯化铟将会迅速的与其氯官能基产生反应并生成两份的盐酸(HCl)，使得表面的结构变成(-O-In(OH)₂)；5) 然后同样的再通入氮气将多余未反应的水蒸气带走。上述步骤1)、2)、3)、4) 和5) 称为一个循环，一个循环将提供不锈钢表面一分子层In₂O₃，其成长的厚度约为0.03nm。6) 经过所述循环的50次操作控制，达到了对表面氧化铟Ta₂O₅的厚度的控制，使得氧化铟薄膜厚度达到1.5nm，以上述50个循环完成了薄膜成长。

II、制备抗指纹氟化薄膜层的实施例

实施例 II -1

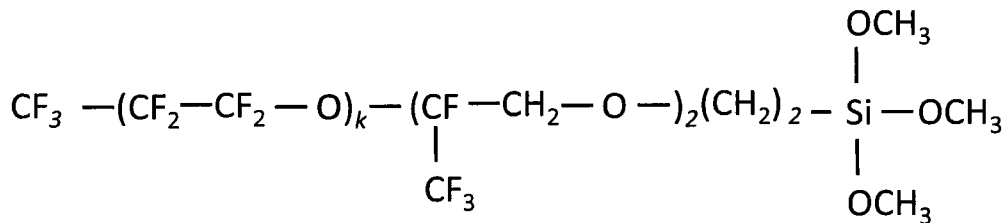
最后，在完成原子层气相沉积氧化铝薄膜成长后，采用真空蒸镀法或液体浸泡涂覆法再将低表面能的1H,1H,2H,2H 全氟癸基三乙氧基硅烷，其化学结构式如化学式(A)，镀覆到原子层气相沉积的氧化铝薄膜的表面，使1H,1H,2H,2H 全氟癸基三乙氧基硅烷的氧基硅烷基团与氧化铝薄膜层的羟基(-OH)进行反应，脱去乙醇形成铝氧硅(Al-O-Si-....)的化学结构。最终经100℃烘烤3小时使其反应更加完全，形成约5nm的抗指纹氟化薄膜层。此外，请参见如下所述的真空蒸镀法和液体浸泡涂覆法的具体实验步骤操作。



化学式 (A)

实施例 II-2

最后，在完成原子层气相沉积氧化钛薄膜成长后，采用真空蒸镀法或液体浸泡涂覆法再将低表面能的三甲氧基硅烷氟碳化物，其化学结构式如化学式 (B)，镀覆到原子层气相沉积的氧化钛薄膜的表面，使三甲氧基硅烷系氟碳化物的甲氧基硅烷基团与氧化钛薄膜层的羟基(-OH)进行反应，脱去甲醇形成钛氧硅(Ti-O-Si-....)的化学结构。最终经150℃烘烤1.5小时使其反应更加完全，形成约10nm的抗指纹氟化薄膜层。此外，请参见如下所述的真空蒸镀法和液体浸泡涂覆法的具体实验步骤操作。

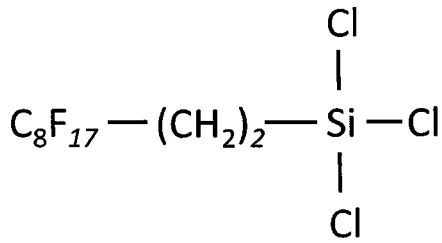


$$k=5\sim 10$$

化学式 (B)

实施例 II-3

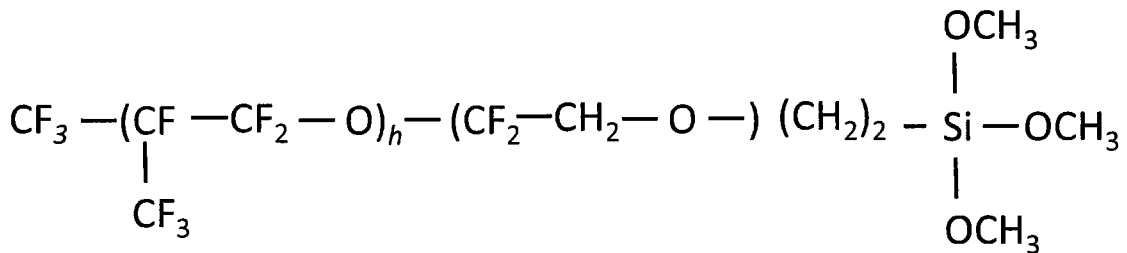
最后，在完成原子层气相沉积氧化硅薄膜成长后，采用真空蒸镀法或液体浸泡涂覆法再将低表面能的1H,1H,2H,2H全氟癸基三氯硅烷，其化学结构式如化学式 (C)，镀覆到原子层气相沉积的氧化硅薄膜的表面，使1H,1H,2H,2H全氟癸基三氯硅烷的氯硅烷基团与氧化硅薄膜层的羟基(-OH)进行反应，脱去氯化氢形成硅氧硅(Si-O-Si-....)的化学结构。最终经60℃烘烤2小时使其反应更加完全，形成约5nm的抗指纹氟化薄膜层。此外，请参见如下所述的真空蒸镀法和液体浸泡涂覆法的具体实验步骤操作。



化学式 (C)

实施例 II -4

最后,在完成原子层气相沉积氧化锌薄膜成长后,采用真空蒸镀法或液体浸泡涂覆法再将低表面能的三甲氧基硅烷氟碳化物,其化学结构式如化学式(D),镀覆到原子层气相沉积的氧化锌薄膜的表面,使三甲氧基硅烷氟碳化物的甲氧基硅烷基团与氧化锌薄膜层的羟基(-OH)进行反应,脱去甲醇形成锌氧硅(Zn-O-Si-....)的化学结构。最终经80℃烘烤3小时使其反应更加完全,形成约12nm的抗指纹氟化薄膜层。此外,请参见如下所述的真空蒸镀法和液体浸泡涂覆法的具体实验步骤操作。



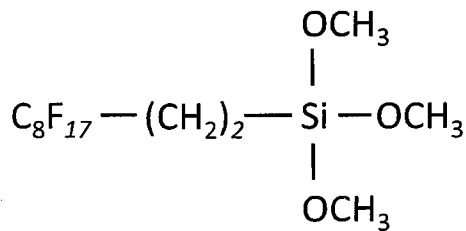
h=8~12

化学式 (D)

实施例 II -5

最后,在完成原子层气相沉积氧化钽薄膜成长后,采用真空蒸镀法或液体浸泡涂覆法再将低表面能的1H,1H,2H,2H全氟癸基三甲氧基硅烷,其化学结构

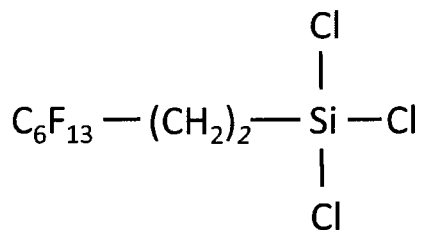
式如化学式 (E)，镀覆到原子层气相沉积的氧化钽薄膜的表面，使1H,1H,2H,2H全氟癸基三甲氧基硅烷的甲基硅烷基团与氧化钽薄膜层的羟基(-OH)进行反应，脱去甲醇形成钽氧硅(Ta-O-Si-....)的化学结构。最终经100℃烘烤1.5小时使其反应更加完全，形成约5nm的抗指纹氟化薄膜层。此外，请参见如下所述的真空蒸镀法和液体浸泡涂覆法的具体实验步骤操作。



化学式 (E)

实施例 II-6

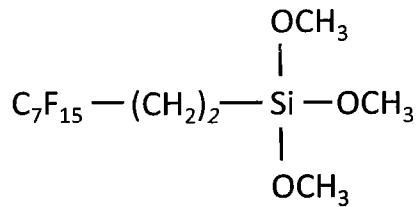
最后，在完成原子层气相沉积氧化铟薄膜成长后，采用真空蒸镀法或液体浸泡涂覆法再将低表面能的1H,1H,2H,2H全氟辛基三氯硅烷，其化学结构式如化学式 (F)，镀覆到原子层气相沉积的氧化铟薄膜的表面，使1H,1H,2H,2H全氟辛基三氯硅烷的氯硅烷基团与氧化铟薄膜层的羟基(-OH)进行反应，脱去氯化氢形成铟氧硅(In-O-Si-....)的化学结构。最终经100℃烘烤1.5小时使其反应更加完全，形成约4nm的抗指纹氟化薄膜层。此外，请参见如下所述的真空蒸镀法和液体浸泡涂覆法的具体实验步骤操作。



化学式 (F)

实施例 II-7

最后，在完成原子层气相沉积氧化铪薄膜成长后，采用真空蒸镀法或液体浸泡涂覆法再将低表面能的1H,1H,2H,2H 全氟壬基三甲氧基硅烷，其化学结构式如化学式（G），镀覆到原子层气相沉积的氧化铪薄膜的表面，使1H,1H,2H,2H 全氟壬基三甲氧基硅烷的甲基硅烷基团与氧化铪薄膜层的羟基(-OH)进行反应，脱去甲醇形成铪氧硅(Hf-O-Si-....)的化学结构。最终经100℃烘烤1.5小时使其反应更加完全，形成约5nm的抗指纹氟化薄膜层。此外，请参见如下所述的真空蒸镀法和液体浸泡涂覆法的具体实验步骤操作。



化学式（G）

所述真空蒸镀法具体实验步骤操作如下：

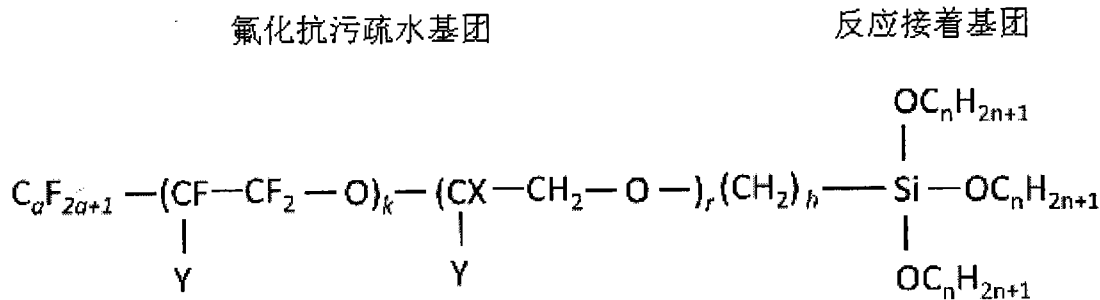
将完成上述实施例（I-1、I-2、I-3、I-4、I-5、I-6、I-7）的不锈钢产品与氧基硅烷系氟碳化物放置于真空槽内，将真空槽内的压力抽至 1 torr 以下，再将氧基硅烷系氟碳化物以电子束或电热丝加热使其气化，同时将真空槽加热至150℃并关闭抽气的管道，让真空槽呈现一个密封且充满氧基硅烷系氟碳化物蒸汽的状态，当氧基硅烷系氟碳化物接触到产品表面的羟基(-OH)即会产生化学键结，形成铝氧硅(Al-O-Si-....)的化学结构。当表面的羟基(-OH)被反应完后，多余的氧基硅烷系氟碳化物将无法再进行表面附着，而最终在开启抽气的管道，将多余的氧基硅烷系氟碳化物蒸汽抽走，使表面留下单层键结于表面的单层硅氟碳化物分子即完成整个抗指纹氟化薄膜层的镀覆。

所述液体浸泡涂覆法具体实验操作：

将氧基硅烷系氟碳化物溶解于氟醚类溶剂中，调整其重量浓度为0.8%左右，而后将液体用常规喷涂、常规涂抹或常规浸泡的方式施加至完成上述实施例（I-1、I-2、I-3、I-4、I-5、I-6、I-7）产品的表面，只要使其表面进行沾湿即可，当沾湿的过程中，就如蒸镀的情况一般，溶液中的氧基硅烷系氟碳化物接触到产品表面的羟基(-OH)即会产生化学键结，形成铝氧硅(Al-O-Si-....)的化学结构，而多余无化学键结的氧基硅烷系氟碳化物会残留于表面，此残留的甲氧基硅烷系氟碳化物可使用超声波震洗将其洗净完全，而跟表面有化学键结的氧基硅烷系氟碳化物则不会在洗净的过程中被清除，最终在表面上留下单层氧基硅氟碳化物，即完成整个抗指纹氟化薄膜层的镀覆。

这里，如上所述的本发明所使用的氧基硅烷系氟碳化物的化学结构如下式

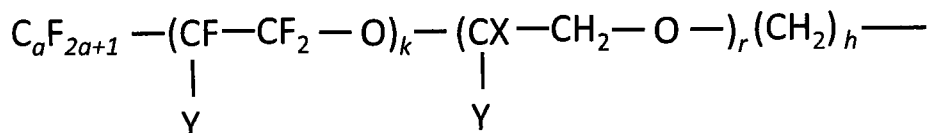
(I)：



式 (I)

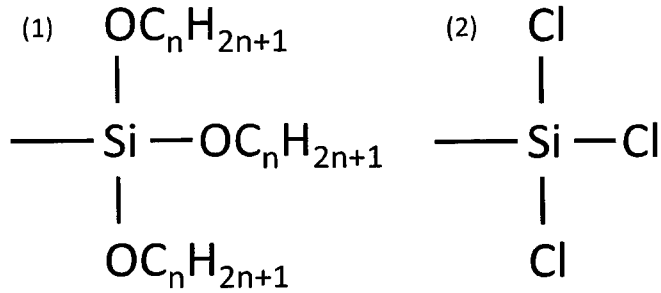
氧基硅烷系氟碳化物其化学结构可分成两个部份，第一部份为氟化抗污疏水基团，第二部份为反应接着基团。

氟化抗污疏水基团的结构如下式 (I-1)：



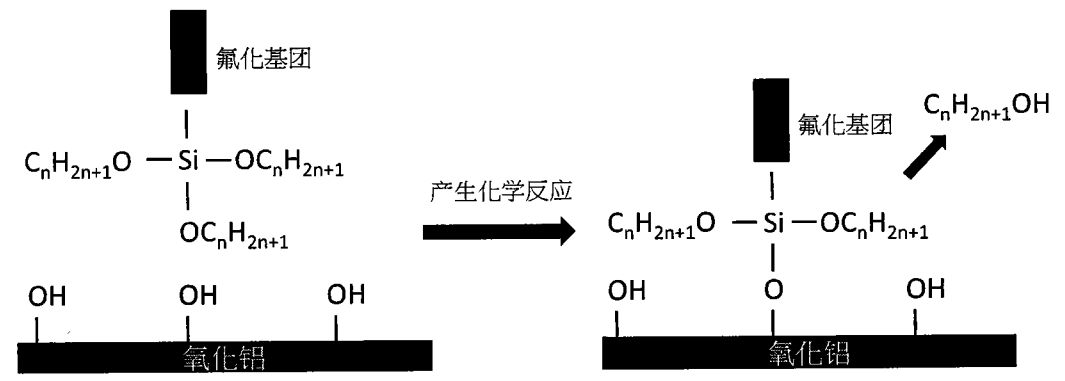
其中：a为0到20，Y可为H、F、 C_nF_{2n+1} 或 C_nH_{2n+1} ，n为正整数，优选n为1~20，X可为H或F，K为0~20，r为0~20，h为0~20。此基团主要功能是利用氟原子或碳氢分子的低表面能特性，达到抗污输水的效果。

反应接着基团部份可能的结构如下式（1）、式（2）：



其中：结构(1)中n可为1~20。

将氧基硅烷系氟碳化物上到氧化铝 Al_2O_3 镀覆的金属表面时，可用真空蒸镀或液体浸泡涂覆的方式将氧基硅烷系氟碳化物覆盖于充满羟基(-OH)的氧化铝 Al_2O_3 表面，之后并施与60~150℃烘烤，当氧基硅烷系氟碳化物碰触到羟基(-OH)时，其间将产生化学反应，以结构(1)为例，反应过后，氧烷基- OC_nH_{2n+1} 将会与羟基(-OH)的氢H原子结合变成醇类 $C_nH_{2n+1}OH$ 离开表面，剩余的基团则与表面形成化学键结，其化学反应如下图所示。



经由原子层气相沉积的氧化物与氧基硅烷系氟碳化物所覆盖的金属表面，其表面的表面能将会受到低表面能的氟化基团的影响，使整个表面的表面能降低，

进而达到疏水、疏油、抗污的表面性质。此外由于表面、氧化铝跟氧基硅烷系氟碳化物皆由化学键结进行接附，所以薄膜的抗溶剂能力、抗酸碱能力与其机械强度都有极佳的表现。

本发明通过在金属产品表面使用原子层气相沉积技术均匀的镀上一层氧化物薄膜，以此氧化物薄膜作为氧基硅烷氟碳化物的接着层，使氧基硅烷氟碳化物可以以化学键结接附在金属表面，使其具备高度的薄膜强度。

性能测试

通过对由实施例I-4所制备的氧化物薄膜层和实施例II-2所制备的抗指纹氟化薄膜层进行接触角测试、耐磨试验、人工汗液、耐清洁剂、耐酸、耐碱、强光、高温高湿、热水的性能测试，得到如下实验结果，（请参见表1）。

表 1

材质 测试项目	镜面不锈钢基板
接触角测试	水滴角角度>115 度，油滴角 64~70 度
耐磨试验	棉布 10mm 圆负载 200G 摩擦 3000 下，水滴角不小于 110 度。
	棉布沾取酒精 10mm 圆负载 200G 摩擦 2000 下，水滴角不小于 105 度；
人工汗液	温度 30 度，240hr 浸泡，水滴角变化<5 度
耐清洁剂	用洗洁剂涂抹，80℃/80%，96 小时放置，水滴角变化<5 度
耐酸	pH 2~3 醋酸液体 96 小时沉淀，水滴角变化<5 度
耐碱	pH 13~14 NaOH 液体 96 小时沉淀，水滴角变化<5 度
强光	200W 卤素灯距离 5 公分位置 96 小时照射，表面温度最高达 120 度，水滴角变化<5 度
高温高湿	60℃/90%，96 小时放置，水滴角变化<5 度
热水	100℃ 滚水浸泡 96 小时，水滴角变化<5 度
外观	光学反射率无明显变化

以上的测试数据说明本发明的金属上纳米表面镀层，其机械性质、抗化学能力、抗溶剂能力、抗高温能力皆有极佳的表现，完全改善了现有金属纳米抗污镀层的诸多不足。此外也再次证明此薄膜是以化学键结进行表面吸附，才能达到如此优良的物理与化学性质。

在本发明中，以原子层沉积气相技术(ALD)镀覆于金属表面的薄膜为氧化铝 Al_2O_3 薄膜。然而该氧化铝 Al_2O_3 薄膜也能为氧化钛(TiO_2)、氧化硅(SiO_2)、氧化锌(ZnO)、氧化锆(ZrO_2)、氧化铟(In_2O_3)、氧化钽(Ta_2O_5)、氧化铪(HfO_2)等原子层沉积技术可成长的薄膜。氧化钛(TiO_2)使用四氯化钛(TiCl_4)与水在温度300度真空下进行薄膜成长；氧化硅(SiO_2)使用四氯化硅(SiCl_4)与水在温度300度真空下进行薄膜成长；氧化锌(ZnO)使用二乙基锌($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)与水在温度100度真空下进行薄膜成长；氧化锆(ZrO_2)使用四氯化锆(ZrCl_4)与水在温度300度真空下进行薄膜成长；氧化铟(In_2O_3)使用三氯化铟(InCl_3)与水在温度300度真空下进行薄膜成长；氧化钽(Ta_2O_5)使用五氯化钽(TaCl_5)与水在温度300度真空下进行薄膜成长；氧化铪(HfO_2)使用四氯化铪(HfCl_4)与水在温度300度真空下进行薄膜成长。

需要说明的是，上述发明内容及具体实施方式意在证明本发明所提供技术方案的实际应用，不应解释为对本发明保护范围的限定。本领域技术人员在本发明的精神和原理内，当可作各种修改、等同替换、或改进。本发明的保护范围以所附权利要求书为准。

权利要求书

1、一种用于异形金属上的纳米表面镀层的镀膜方法，其特征在于，所述镀膜方法包括采用原子气相沉积技术在金属表面形成至少一层氧化物薄膜层，然后再于所述氧化物薄膜层上镀覆至少一层氟碳化合物薄膜层。

2、根据权利要求1所述的镀膜方法，其特征在于，所述一层氧化物薄膜的厚度为1nm~1 μ m。

3、一种用于异形金属上的纳米表面镀层的镀膜方法，其特征在于，所述镀膜方法包括如下步骤：

步骤1) 将异形金属置入真空腔体中；将有机金属化合物蒸汽导入100 $^{\circ}$ C~300 $^{\circ}$ C真空腔体中，使其与表面产生物理或化学吸附；通入氮气将多余未反应的有机金属化合物去除；再通入水蒸气或臭氧进入真空腔体，使其与吸附表面的有机金属化合物产生化学反应；再通入氮气以带走多余未反应的水蒸气或臭氧，以构成一个循环并在金属表面形成一层氧化物薄膜的原子层；其中，所述有机金属化合物为三甲基铝、四氯化锆、二乙基锌、四氯化钛、四氯化铅、五氯化钽或三氯化铟；

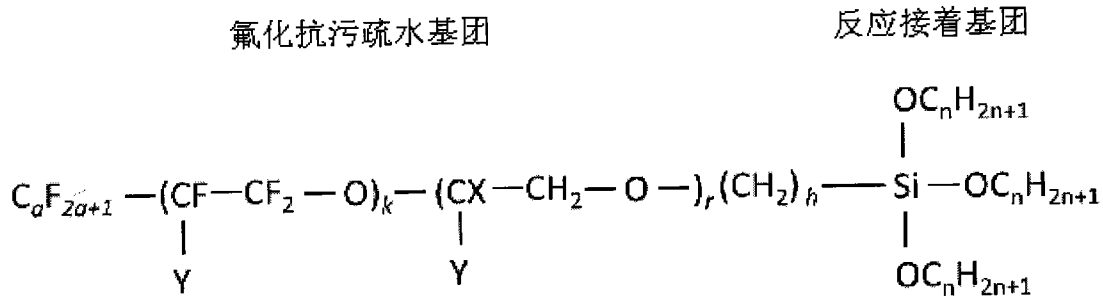
步骤2) 重复进行50个所述循环，使一层层氧化物薄膜的原子层堆叠形成5nm致密的氧化物薄膜层；以及

步骤3) 采用真空蒸镀法或液体浸泡涂覆法将氧基硅烷系氟碳化合物涂覆于所述氧化物薄膜层的表面，所述氧基硅烷系氟碳化合物的氧基硅烷基团将与所述氧化物薄膜层的表面官能基团羟基进行反应，最终经60~150 $^{\circ}$ C烘烤使其反应更加完全，以得到金属表面的抗指纹氟碳化合物薄膜层。

4、根据权利要求3所述的镀膜方法，其特征在于，所述氧化物薄膜层为氧化

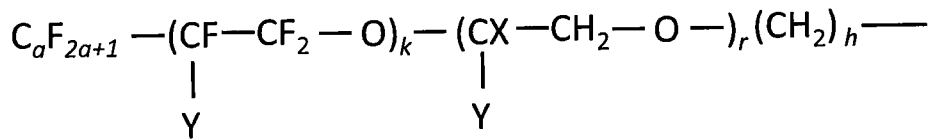
硅(SiO₂)、氧化锆(ZrO₂)、氧化铝(Al₂O₃)、氧化锌(ZnO)、氧化钛(TiO₂)、氧化钽(Ta₂O₅)、氧化铟(In₂O₃)或氧化铪(HfO₂)的至少一种。

5、根据权利要求3所述的镀膜方法，其特征在于，所述氧基硅烷系氟碳化物的化学结构如下式(I)，以氟化抗污疏水基团与反应接着基团所组成：



式(I)

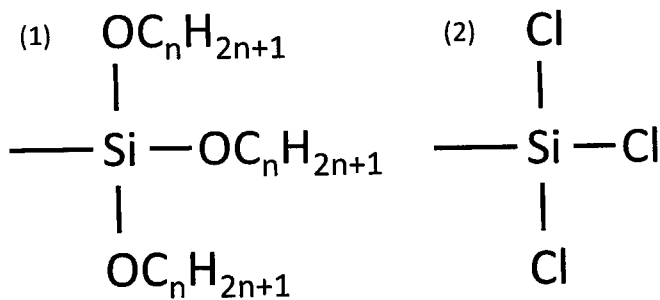
其中：所述氟化抗污疏水基团的其化学结构如下式(I-1)：



式(I-1)

式(I-1)中：a为0到20，Y为H、F、C_nF_{2n+1}或C_nH_{2n+1}，n为正整数，X为H或F，K为0~20，r为0~20，h为0~20；

所述反应接着基团的化学结构包括以下两种化学结构式(1)、式(2)：



式(1)中：n可为1~20。

6、根据权利要求5所述的镀膜方法，其特征在于，所述氧基硅烷系氟碳化物为三甲氧基硅烷氟碳化物、三乙氧基硅烷氟碳化物、三氯硅烷氟碳化物；所述

三甲氧基硅烷氟碳化物为全氟癸基三甲氧基硅烷或全氟壬基三甲氧基硅烷；所述三乙氧基硅烷氟碳化物为全氟癸基三乙氧基硅烷；所述三氯硅烷氟碳化物全氟癸基三氯硅烷或全氟辛基三氯硅烷。

7、根据权利要求3所述的镀膜方法，其特征在于，步骤1)中所述真空腔体的真空压力为0.1Torr。

8、根据权利要求3所述的镀膜方法，其特征在于，步骤3)中所述真空蒸镀膜法包括：将涂覆有所述原子层气相沉积的氧化物的异形金属与氧基硅烷系氟碳化物放置于真空槽内，并将氧基硅烷系氟碳化物加热使其气化，并真空槽中加热至150℃并关闭抽气的管道，使真空槽呈现一个密封的状态，使气化的氧基硅烷系氟碳化物镀覆于原子层气相沉积氧化物表面，以形成铝氧硅、钛氧硅或锌氧硅的结构，反应完毕后，开启抽气的管道并通入氮气以抽走多余的氧基硅烷系氟碳化物蒸汽使得表面留下单层硅氟碳化物分子，以镀覆生成一抗指纹氟化薄膜层；所述真空槽的真空压力小于1 Torr。

9、根据权利要求3所述的镀膜方法，其特征在于，步骤3)中所述液体浸泡涂覆法包括：将氧基硅烷系氟碳化物溶解于氟醚类溶剂中以形成溶液；采用常规喷涂、常规涂抹或常规浸泡的方式将所述溶液施加至涂覆有所述原子层气相沉积的氧化物的异形金属的表面达到沾湿，以形成铝氧硅、钛氧硅或锌氧硅的结构，反应完毕后，采用超声波震洗将残留的氧基硅烷系氟碳化物洗净，使得表面留下单层氧基硅氟碳化物分子，以镀覆生成一抗指纹氟化薄膜层。

10、根据权利要求9所述的镀膜方法，其特征在于，所述溶液的重量浓度为0.3~0.8wt.%，所述氟醚类溶剂为1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/00863

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 16/00 (2006.01) i; C23C 16/40 (2006.01) i; B05D 3/02 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C 16/-; B05D 3/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: perfluoroalkyl group, fluoride, silica, SiO₂, ALD, fluorocarbon, alkoxy silane, PFPE, perfluoropolyether, siloxane, fluoroalkyl, oxid?, atom? layer deposition

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2005008784 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO), 13 January 2005 (13.01.2005), description, paragraphs 0026-0030 and 0053-0066, and figure 1C	1-10
Y	CN 1780727 A (PLANAR SYSTEMS, INC.), 31 May 2006 (31.05.2006), claim 1, and description, page 7, line 1 to page 18, line 10	1-10
Y	EP 0891953 A1 (CENTRAL GLASS CO., LTD.), 20 January 1999 (20.01.1999), description, page 2, line 45 to page 4, line 20	1-10
Y	CN 103314128 A (VACOS CO., LTD.), 18 September 2013 (18.09.2013), description, paragraphs 0007, 0008 and 0032	1-10
A	US 2007141114 A1 (ESSILOR INT), 21 June 2007 (21.06.2007), the whole document	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p style="text-align: center;">27 December 2014 (27.12.2014)</p>	<p>Date of mailing of the international search report</p> <p style="text-align: center;">28 January 2015 (28.01.2015)</p>
<p>Name and mailing address of the ISA/CN:</p> <p>State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451</p>	<p>Authorized officer</p> <p style="text-align: center;">LI, Yakun</p> <p>Telephone No.: (86-10) 62084093</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2014/00863

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 2005008784 A1	13 January 2005	WO 2005006028 A1	20 January 2005
CN 1780727 A	31 May 2006	US 2004197527 A1	07 October 2004
		WO 2004095086 A2	04 November 2004
		CN 100551686 C	21 October 2009
		WO 2004095086 A3	03 February 2005
		US 7294360 B2	13 November 2007
		DE 112004000587 T5	09 March 2006
		US 2008063802 A1	13 March 2008
EP 0891953 A1	20 January 1999	US 6338905 B1	15 January 2002
		EP 0891953 B1	11 January 2006
		DE 69735073 E	06 April 2006
CN 103314128 A	18 September 2013	KR 20120079716 A	13 July 2012
		WO 2012093807 A2	12 July 2012
		WO 2012093807 A3	27 September 2012
US 2007141114 A1	21 June 2007	WO 2007068760 A3	22 November 2007
		EP 1960814 A2	27 August 2008
		US 2008304008 A1	11 December 2008
		JP 2009519149 A	14 May 2009
		JP 5435954 B2	05 March 2014
		US 2013095290 A1	18 April 2013
		WO 2007068760 A2	21 June 2007

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2014/000863

<p>A. 主题的分类</p> <p>C23C 16/00(2006.01)i; C23C 16/40(2006.01)i; B05D 3/02(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																														
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C23C16/-; B05D3/-</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, 氟碳, 全氟烷基, 硅氧烷, 氟化, 烷氧基硅烷, 全氟聚醚, 氧化物, 二氧化硅, SiO₂, 原子层气相沉积, ALD, fluorocarbon, alkoxy silane, PFPE, perfluoropolyether, siloxane, fluoroalkyl, oxid?, atom? layer deposition</p>																														
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>US 2005008784 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 2005年 1月 13日 (2005 - 01 - 13) 说明书第0026-0030、0053-0066段, 附图1C</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 1780727 A (美国平达系统公司) 2006年 5月 31日 (2006 - 05 - 31) 权利要求1, 说明书第7页第1行至第18页第10行</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>EP 0891953 A1 (CENTRAL GLASS CO LTD) 1999年 1月 20日 (1999 - 01 - 20) 说明书第2页第45行至第4页第20行</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 103314128 A (珉珂斯株式会社) 2013年 9月 18日 (2013 - 09 - 18) 说明书第0007、0008、0032段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2007141114 A1 (ESSILOR INT) 2007年 6月 21日 (2007 - 06 - 21) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 引用文件的具体类型:</p> <table border="0"> <tr> <td>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</td> <td>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</td> </tr> <tr> <td>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</td> <td>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</td> </tr> <tr> <td>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</td> <td>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</td> </tr> <tr> <td>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</td> <td>“&” 同族专利的文件</td> </tr> <tr> <td>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</td> <td></td> </tr> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	US 2005008784 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 2005年 1月 13日 (2005 - 01 - 13) 说明书第0026-0030、0053-0066段, 附图1C	1-10	Y	CN 1780727 A (美国平达系统公司) 2006年 5月 31日 (2006 - 05 - 31) 权利要求1, 说明书第7页第1行至第18页第10行	1-10	Y	EP 0891953 A1 (CENTRAL GLASS CO LTD) 1999年 1月 20日 (1999 - 01 - 20) 说明书第2页第45行至第4页第20行	1-10	Y	CN 103314128 A (珉珂斯株式会社) 2013年 9月 18日 (2013 - 09 - 18) 说明书第0007、0008、0032段	1-10	A	US 2007141114 A1 (ESSILOR INT) 2007年 6月 21日 (2007 - 06 - 21) 全文	1-10	“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件	“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利	“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性	“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)	“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性	“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件	“&” 同族专利的文件	“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																												
Y	US 2005008784 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 2005年 1月 13日 (2005 - 01 - 13) 说明书第0026-0030、0053-0066段, 附图1C	1-10																												
Y	CN 1780727 A (美国平达系统公司) 2006年 5月 31日 (2006 - 05 - 31) 权利要求1, 说明书第7页第1行至第18页第10行	1-10																												
Y	EP 0891953 A1 (CENTRAL GLASS CO LTD) 1999年 1月 20日 (1999 - 01 - 20) 说明书第2页第45行至第4页第20行	1-10																												
Y	CN 103314128 A (珉珂斯株式会社) 2013年 9月 18日 (2013 - 09 - 18) 说明书第0007、0008、0032段	1-10																												
A	US 2007141114 A1 (ESSILOR INT) 2007年 6月 21日 (2007 - 06 - 21) 全文	1-10																												
“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件																													
“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利	“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性																													
“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)	“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性																													
“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件	“&” 同族专利的文件																													
“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件																														
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2014年 12月 27日</p>	<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2015年 1月 28日</p>																													
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>	<p>受权官员</p> <p>李亚坤</p> <p>电话号码 (86-10)62084093</p>																													

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2014/000863

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
US	2005008784	A1	2005年 1月 13日	WO	2005006028	A1	2005年 1月 20日
CN	1780727	A	2006年 5月 31日	US	2004197527	A1	2004年 10月 07日
				WO	2004095086	A2	2004年 11月 04日
				CN	100551686	C	2009年 10月 21日
				WO	2004095086	A3	2005年 2月 03日
				US	7294360	B2	2007年 11月 13日
				DE	112004000587	T5	2006年 3月 09日
				US	2008063802	A1	2008年 3月 13日
EP	0891953	A1	1999年 1月 20日	US	6338905	B1	2002年 1月 15日
				EP	0891953	B1	2006年 1月 11日
				DE	69735073	E	2006年 4月 06日
CN	103314128	A	2013年 9月 18日	KR	20120079716	A	2012年 7月 13日
				WO	2012093807	A2	2012年 7月 12日
				WO	2012093807	A3	2012年 9月 27日
US	2007141114	A1	2007年 6月 21日	WO	2007068760	A3	2007年 11月 22日
				EP	1960814	A2	2008年 8月 27日
				US	2008304008	A1	2008年 12月 11日
				JP	2009519149	A	2009年 5月 14日
				JP	5435954	B2	2014年 3月 05日
				US	2013095290	A1	2013年 4月 18日
				WO	2007068760	A2	2007年 6月 21日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)