

(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



(10) 国际公布号
WO 2022/247633 A1

(43) 国际公布日
2022 年 12 月 1 日 (01.12.2022)

(51) 国际专利分类号:

C23C 16/513 (2006.01) *C23C 16/42* (2006.01)
C23C 16/50 (2006.01) *C23C 16/30* (2006.01)
C23C 16/448 (2006.01) *B05D 7/24* (2006.01)
C23C 14/48 (2006.01) *B05D 3/14* (2006.01)
C09D 183/04 (2006.01) *B05D 5/08* (2006.01)

(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)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/092128

(22) 国际申请日: 2022 年 5 月 11 日 (11.05.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

202110580670.5 2021年5月26日 (26.05.2021) CN

(71) 申请人: 江苏菲沃泰纳米科技股份有限公司 (JIANGSU FAVORED NANOTECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国江苏省无锡市惠山经济开发区玉祁配套区东环路 182 号, Jiangsu 214000 (CN)。

(72) 发明人: 宗坚 (ZONG, Jian); 中国江苏省无锡市惠山经济开发区玉祁配套区东环路 182 号, Jiangsu 214000 (CN)。

(74) 代理人: 北京集佳知识产权代理有限公司 (UNITALEN ATTORNEYS AT LAW); 中国北京市朝阳区建国门外大街 22 号赛特广场 7 层, Beijing 100004 (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(54) Title: PLASMA POLYMERISATION COATING, PREPARATION METHOD, AND DEVICE

(54) 发明名称: 一种等离子体聚合涂层、制备方法及器件

(57) Abstract: Provided in the specific embodiments of the present invention are a plasma polymerisation coating, the plasma polymerisation coating being formed by the plasma deposition of a substrate in contact with an organosilane monomer having an aromatic group or epoxy group; the coating formed by plasma deposition containing said monomer can effectively improve the wear resistance of the coating.

(57) 摘要: 本发明具体实施方式提供一种等离子体聚合涂层, 所述等离子体聚合涂层由基材接触包含具有芳香基或环氧基的有机硅烷单体的等离子体沉积形成, 由包含该单体的等离子体沉积形成的涂层, 可有效提升其涂层的耐磨性。



WO 2022/247633 A1

一种等离子体聚合涂层、制备方法及器件

本申请要求于2021年5月26日提交中国专利局、申请号为202110580670.5、发明名称为“**一种等离子体聚合涂层、制备方法及器件**”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本发明属于等离子化学领域，具体涉及一种等离子体聚合涂层、制备方法及器件。

背景技术

等离子体增强化学的工艺（PECVD）借助微波或射频等使含有薄膜成分的气体电离，在局部形成等离子体，而等离子体化学活性很强，很容易发生反应，可在基材上沉积出所期望的纳米抗水保护涂层，该保护涂层均匀，涂层制备温度低，涂层厚度薄、应力小，对基材表面几乎没有损伤和基材性能几乎没有影响。

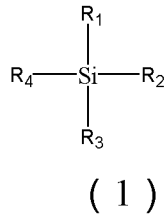
通过PECVD在基材表面形成防水保护涂层已被越来越多的应用，目前对于所述防水保护涂层的研究主要集中在如何提高其防水性能，以及如何提高涂层与基材的结合力，而对于所述通过PECVD形成的防水保护涂层，涂层薄，当受到外力刮擦或摩擦时，容易受到损伤而影响其防护性能，对于如何提高其涂层自身的耐磨性能暂未见相关报道。

发明内容

针对以上现有技术中的问题，本发明的具体实施方式提供一种提升耐磨性的等离子体聚合涂层、制备方法及器件，具体方案如下：

一种等离子体聚合涂层，所述涂层由基材接触反应性单体的等离子体反应沉积形成，

其中，所述反应性单体包括具有式 (1) 所示结构的单体，



式 (1) 中， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 分别独立的选自于氢原子、卤素原子、 C_1 - C_{20} 的取代或未取代的烃基、 C_1 - C_{20} 的取代或未取代的烃氧基或 C_4 - C_{20} 的芳香基；

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中的至少一个包含环氧基或为 C_4 - C_{20} 的芳香基。

可选的，所述 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 分别独立的选自于氢原子、卤素原子、 C_1 - C_{20} 的烃基、 C_1 - C_{20} 的带有环氧结构取代基的烃基、 C_1 - C_{20} 的烃氧基、 C_1 - C_{20} 的带有环氧结构取代基的烃氧基或 C_6 - C_{20} 的芳基。

可选的，所述 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 分别独立的选自于氢原子、卤素原子、 C_1 - C_4 的烷烃基、 C_1 - C_4 的烷烃氧基、 C_1 - C_4 的烯烃基、 C_1 - C_4 的烯烃氧基或 C_6 - C_{20} 的芳基；其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中的至少一个为 C_6 - C_{20} 的芳基。

可选的，所述芳基为苯基。

可选的，具有式 (1) 所示结构的单体选自于苯基三氯硅烷、氯二苯基硅烷、二苯二氯硅烷、三苯基乙烯基硅烷、二苯基二乙烯基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷或三甲氧基苯基硅烷中的一种或几种。

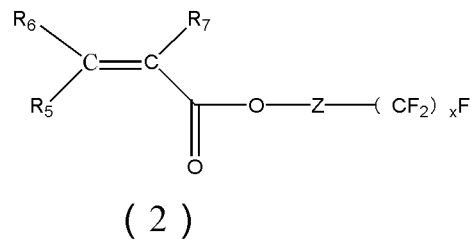
可选的，所述 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 分别独立的选自于氢原子、卤素原子、 C_1 - C_4 的烷烃基、 C_1 - C_4 的烷烃氧基、 C_1 - C_4 的烯烃基、 C_1 - C_4 的烯烃氧基、 C_2 - C_{10} 的环氧烃氧基或 C_2 - C_{10} 的环氧烃基；其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中的至少一个为 C_2 - C_{10} 的环氧烃氧基或 C_2 - C_{10} 的环氧烃基。

可选的，所述环氧为脂环族环氧。

可选的，具有式 (1) 所示结构的单体选自于 3-(2,3-环氧丙氧)丙基甲基二甲氧基硅烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷或 2-(3,4-环氧环己烷基)乙基三乙氧基硅烷中的一种或几种。

可选的，所述反应性单体还包括氟代烃、氟代丙烯酸酯或氟代硅烷中的一种或几种。

可选的，所述氟代丙烯酸酯的结构如式(2)所示，



其中, Z 为连接部分, R₅、R₆ 和 R₇ 分别独立的选自于氢原子、卤素原子、C₁-C₁₀ 的烃基或 C₁-C₁₀ 的卤原子取代烃基, x 为 1-20 的整数。

可选的，所述 Z 为连接键、C₁-C₄ 的亚烷基或具有取代基的 C₁-C₄ 的亚烷基，x 在 4 以上。

可选的，所述 R₅、R₆ 和 R₇ 分别独立的选自于氢原子或甲基。

可选的，所述氟代丙烯酸酯选自于 3-(全氟-5-甲基己基)-2-羟基丙基甲基丙烯酸酯、2-(全氟癸基)乙基甲基丙烯酸酯、2-(全氟己基)乙基甲基丙烯酸酯、2-(全氟十二烷基)乙基丙烯酸酯、2-全氟辛基丙烯酸乙酯、1H,1H,2H,2H-全氟辛醇丙烯酸酯、2-(全氟丁基)乙基丙烯酸酯或(全氟环己基)甲基丙烯酸酯中的一种或几种。

可选的，所述基材为金属、塑料、织物、玻璃、电气组件、光学仪器或电气部件。

可选的，所述基材为玻璃屏。

一种任意以上所述的等离子体聚合涂层的制备方法，包括：

提供基材，将基材置于等离子体反应器中；将所述反应性单体汽化进入等离子体反应器，等离子体放电，在所述基材的表面等离子体聚合形成涂层。

可选的，所述等离子体为脉冲等离子体。

可选的，所述脉冲等离子体通过施加脉冲电压放电产生，其中，脉冲功率为 10W ~ 300W，脉冲占空比为 0.1% ~ 80%，等离子体放电时间为 100s ~ 36000s。

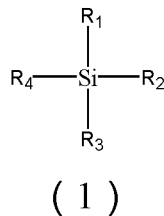
一种器件，所述器件的至少部分表面具有任意以上所述的等离子体聚合涂层。

本发明具体实施方式的等离子体聚合涂层，由包含具有芳香基或环氧基的有机硅烷单体形成的等离子体聚合涂层，可有效提升等离子体聚合涂层的耐磨性。

具体实施方式

本发明具体实施方式的等离子体聚合涂层，所述涂层由基材接触反应性单体的等离子体反应沉积形成，

其中，所述反应性单体具有式 (1) 所示结构的单体，



式 (1) 中， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 分别独立的选自于氢原子、卤素原子、 C_1 - C_{20} 的取代或未取代的烃基、 C_1 - C_{20} 的取代或未取代的烃氧基或 C_4 - C_{20} 的芳香基；

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中的至少一个包含环氧基或为 C_4 - C_{20} 的芳香基。

本发明的发明人研究发现，可能由于芳基芳香环的刚性作用，环氧基的高反应活性易于形成网络结构，由包含式 (1) 所示的具有芳基或环氧基的有机硅烷单体形成的等离子体聚合涂层，可有效提升等离子体聚合涂层的耐磨性。

本发明具体实施方式的等离子体聚合涂层，所述烃基可以是烷烃基、烯烃基或炔烃基，也可以是脂环烃基或芳烃基，所述烃氧基可以是烷烃氧基、烯烃氧基或炔烃氧基，也可以是脂环烃氧基或芳烃氧基。

本发明具体实施方式的等离子体聚合涂层，所述取代的取代基例如可以是卤素原子、环氧基、硝基、氰基、磺酸基、氨基、羧基、羟基、巯基、烃基、烃氧基或酰基等等，所述取代基可以是一个或两个以上。

本发明具体实施方式的等离子体聚合涂层，所述芳香基为芳基或杂芳基。

本发明具体实施方式的等离子体聚合涂层，在一些具体实施方式中，所述 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 分别独立的选自于氢原子、卤素原子、 C_1 - C_{20} 的烃基、 C_1 - C_{20}

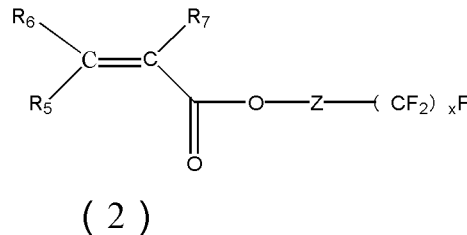
的带有环氧结构取代基的烃基、 C_1 - C_{20} 的烃氧基、 C_1 - C_{20} 的带有环氧结构取代基的烃氧基或 C_6 - C_{20} 的芳基。

本发明具体实施方式的等离子体聚合涂层，在一些具体实施方式中，所述 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 分别独立的选自于氢原子、卤素原子、 C_1 - C_4 的烷烃基、 C_1 - C_4 的烷烃氧基、 C_1 - C_4 的烯烃基、 C_1 - C_4 的烯烃氧基或 C_6 - C_{20} 的芳基；其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中的至少一个为 C_6 - C_{20} 的芳基。作为举例，所述烷烃基例如可以是甲基、乙基、丙基、丁基或异丙基等，所述烷烃氧基例如可以是甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基或异丙氧基等，所述烯烃基可以是乙烯基、丙烯基或丁烯基等，所述烯烃氧基例如可以是2-(烯丙氧基)，所述芳基例如可以是苯基、对甲苯基或联苯基等。更具体的，具有式(1)所示结构的单体选自于苯基三氯硅烷(CAS: 98-13-5)、氯二苯基硅烷(CAS: 1631-83-0)、二苯二氯硅烷(CAS: 80-10-4)、三苯基乙烯基硅烷(CAS: 18666-68-7)、二苯基二乙烯基硅烷(CAS: 17937-68-7)、二苯基二甲氧基硅烷(CAS: 6843-66-9)或三甲氧基苯基硅烷(CAS: 2996-92-1)中的一种或几种。

本发明具体实施方式的等离子体聚合涂层，在一些具体实施方式中，所述 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 分别独立的选自于氢原子、卤素原子、 C_1 - C_4 的烷烃基、 C_1 - C_4 的烷烃氧基、 C_1 - C_4 的烯烃基、 C_1 - C_4 的烯烃氧基、 C_2 - C_{10} 的环氧烃氧基或 C_2 - C_{10} 的环氧烃基；其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中的至少一个为 C_2 - C_{10} 的环氧烃氧基或 C_2 - C_{10} 的环氧烃基。作为举例，所述烷烃基例如可以是甲基、乙基、丙基、丁基或异丙基等，所述烷烃氧基例如可以是甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基或异丙氧基等，所述烯烃基可以是乙烯基、丙烯基或丁烯基等，所述烯烃氧基例如可以是2-(烯丙氧基)，所述环氧烃氧基例如可以是(2,3-环氧丙氧)乙基、(2,3-环氧丙氧)丙基、(3,4-环氧丁氧)乙基或(3,4-环氧丁氧)丙基等，所述环氧烃基例如可以是2,3-环氧丙基、3,4-环氧乙基、3,4-环氧丁基或3,4-环氧环己基等。更具体的，具有式(1)所示结构的单体选自于3-(2,3-环氧丙氧)丙基甲基二甲氧基硅烷(CAS: 65799-47-5)、3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(CAS: 2530-83-8)、 β -(3,4-环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷(CAS: 3388-04-3)或2-(3,4-环氧环己烷基)乙基三乙氧基硅烷(CAS: 10217-34-2)中的一种或几种。在一些具体实施方式中，所述环氧为脂环族环

氧，如 3,4-环氧环己基，这样具有更好的耐磨性能提升作用。

本发明具体实施方式的等离子体聚合涂层，在一些具体实施方式中，所述反应性单体还包括氟代烃、氟代丙烯酸酯或氟代硅烷中的一种或几种含氟单体，在一些具体实施方式中，所述氟代丙烯酸酯的结构如式 (2) 所示，



其中，Z 为连接部分，R₅、R₆ 和 R₇ 分别独立的选自于氢原子、卤素原子、C₁-C₁₀ 的烃基或 C₁-C₁₀ 的卤原子取代烃基，x 为 1-20 的整数。

本发明具体实施方式的等离子体聚合涂层，所述 Z 为连接部分，用于连接酯键和全氟碳烷基，在一些具体实施方式中，所述 Z 为连接键、C₁-C₄ 的亚烷基或具有取代基的 C₁-C₄ 的亚烷基。所述亚烷基包括直链的亚烷基，例如亚甲基、亚乙基、亚丙基或亚丁基等，或含有支链的亚烷基，例如亚异丙基或亚异丁基等，所述取代基例如包括卤素原子、羟基、羧基或酯基等等。

本发明具体实施方式的等离子体聚合涂层，所述反应性单体同时包括结构如式 (2) 所示的氟代丙烯酸酯单体以及具有式 (1) 所示结构的单体时，特别是所述 x 为 4 以上，进一步为 6 以上，所述 x 具体例如 6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19 或 20 时，所述等离子聚合涂层经过反复摩擦后，依然能保持优异的防水防油性能。

本发明具体实施方式的等离子体聚合涂层，作为具体的非限制性举例，所述氟代丙烯酸酯选自于 3-(全氟-5-甲基己基)-2-羟基丙基甲基丙烯酸酯 (CAS : 16083-81-1)、2-(全氟癸基)乙基甲基丙烯酸酯 (CAS : 2144-54-9)、2-(全氟己基)乙基甲基丙烯酸酯 (CAS : 2144-53-8)、2-(全氟十二烷基)乙基丙烯酸酯 (CAS : 34395-24-9)、2-全氟辛基丙烯酸乙酯 (CAS : 27905-45-9)、1H,1H,2H,2H-全氟辛醇丙烯酸酯 (CAS : 17527-29-6)、2-(全氟丁基)乙基丙烯酸酯 (CAS : 52591-27-2) 或(全氟环己基)甲基丙烯酸酯 (CAS : 40677-94-9) 中的一种或几种。

本发明具体实施方式的等离子体聚合涂层，在一些具体实施方式中，所述基材为金属，具体例如，铁、镁、铝、铜或其合金，在另外的一些具体实施方式中，所述基材为各种塑料、织物、玻璃、电气组件或光学仪器等。具体地，电气组件可以是印刷电路板(PCB)、电子产品或电子组装半成品等。当所述基材是电子产品时，举例但是并不限制于手机、平板电脑、键盘、电子阅读器、可穿戴设备、显示器等。所述基材也可以是电气组件的任一合适的电气部件，具体地，所述电气部件可以是电阻器、电容器、晶体管、二极管、放大器、继电器、变压器、电池、熔断器、集成电路、开关、LED、LED 显示器、压电元件、光电子部件或天线或振荡器等。

本发明具体实施方式的等离子体聚合涂层，在一些具体实施方式中，所述基材为玻璃屏，特别是手机屏，目前智能手机已经得到了普及，针对手机防水防指纹的问题，很多手机厂商会选择镀有防指纹膜的玻璃作为手机屏幕。目前主流的防指纹工艺有两种：一种是物理气相沉积工艺，另一种是湿法喷涂工艺，这两种工艺相对来说价格比较昂贵且实验条件比较苛刻，而对于一些廉价低端手机而言，屏幕上是没有防指纹工艺处理的，大大降低了手机使用过程中的防水防油性。本发明具体实施方式的等离子体聚合涂层，涂层制备更为容易，涂层均匀、厚度薄、应力小，对基材表面几乎没有损伤和基材性能几乎没有影响，同时具有优异的耐磨性能，特别适用作为手机等玻璃屏的防护涂层。

本发明具体实施方式的等离子体聚合涂层，在一些具体实施方式中，所述涂层由基材接触所述式(1)所示结构的单体和所述氟代丙烯酸酯的单体的等离子体沉积形成，在一些具体实施方式中，所述式(1)所示结构的单体与所述氟代丙烯酸酯的单体的摩尔比在3:10~10:3之间，具体例如可以是3:10、4:10、5:10、6:10、7:10、8:10、9:10、10:10、10:9、10:8、10:7、10:6、10:5、10:4或10:3等等。在另外一些具体实施方式中，也可以根据实际需要，所述涂层由基材接触所述式(1)所示结构的单体和其它单体的等离子体形成。

本发明的具体实施方式还提供一种任一以上所述等离子体聚合涂层的制备方法，包括：

提供基材，将基材置于等离子体反应器中；将所述单体汽化进入等离子体反应器，等离子体放电，在所述基材的表面等离子体聚合形成涂层。

本发明具体实施方式的所述等离子体聚合涂层的制备方法，所述方法提供了一种增加等离子体聚合涂层耐磨性的方法。

本发明具体实施方式的所述等离子体聚合涂层的制备方法，对于所述单体及基材如前所述。

本发明具体实施方式的所述等离子体聚合涂层的制备方法，对于某些基材，例如手机屏或线路板，为进一步增强等离子体涂层与基材的结合力，在一些具体实施方式中，在涂层前对所述基材为采用连续等离子体进行预处理，具体预处理方式例如，在惰性气体气氛下，采用等离子体放电功率为 20 ~ 500W，放电方式为连续式，持续放电时间 1 ~ 60min，或者采用热、氧或高能辐射等方式等等。

本发明具体实施方式的所述等离子体聚合涂层的制备方法，在一些具体实施方式中，所述等离子体为以连续波激发的等离子体，在另外一些具体实施方式中，所述等离子体是以脉冲方式激发的等离子体，单体流量为 50 ~ 500 μ L/min，具体例如可以是 100 μ L/min、200 μ L/min、300 μ L/min 或 400 μ L/min 等等；腔体内的温度控制在 20°C-80°C，具体例如可以是 20°C、30°C、40°C、50°C、60°C、70°C 或 80°C 等等；单体汽化温度为 50°C-180°C，具体例如可以是 50°C、60°C、70°C、80°C、90°C、100°C、110°C、120°C、130°C、140°C、150°C、160°C、170°C、180°C 等等，且是在真空条件下发生汽化，所述脉冲等离子体通过施加脉冲电压放电产生，其中，脉冲功率为 10W ~ 300W，具体例如可以是 10W、20W、30W、50W、70W、80W、100W、120W、140W、160W、180W、190W、200W、210W、220W、230W、240W、250W、260W、270W、280W、290W 或 300W 等等；脉冲占空比为 0.1% ~ 85%，具体例如可以是 0.1%、0.5%、1%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80% 或 85% 等等；等离子体放电时间为 100s-36000s，具体例如可以是 100s、500s、1000s、1800s、2000s、1000s、2000s、3000s、4000s、5000s、6000s、7000s、7200s、10800s、14400s、18000s、21600s、25200s、28800s、32400s 或 36000s 等等。

本发明具体实施方式的所述等离子体聚合涂层的制备方法，在一些具体实施方式中，所述等离子体放电方式可以现有的各种放电方式，具体例如，无电极放电（如射频电感耦合放电、微波放电）、单电极放电（如电晕放电、单极放电所形成的等离子体射流）、双电极放电（如介质阻挡放电、裸露电极射频辉光放电）以及多电极放电（如采用浮动电极作为第三个电极的放电）。

本发明的具体实施方式还提供一种器件，所述器件的至少部分表面具有任一以上所述的等离子体聚合涂层，在一些具体实施方式中，所述器件的部分表面或全部表面沉积有上述的等离子体聚合涂层。

以下通过具体实施例对本发明做进一步说明。

实施例

实施例 1

方案一：

将手机屏放置于等离子体腔室内，对腔体进行连续抽真空至 5 毫托，通入氦气，流量为 40sccm，开启等离子体放电，脉冲功率 180W，占空比 1.5%；将单体 β -(3,4 环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷和单体 2-全氟辛基丙烯酸乙酯，在汽化温度为 180°C 下进行汽化后导入腔体内进行等离子体化学气相沉积，其中单体 β -(3,4 环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷流量为 75 μ L/min，单体 2-全氟辛基丙烯酸乙酯流量为 75 μ L/min；反应时间 5400s；放电结束后通入压缩空气，使腔体恢复常压，打开腔体，取出手机屏。

方案二：

将另一块手机屏放置于等离子体腔室内，对腔体进行连续抽真空至 5 毫托，通入氦气，流量为 40sccm，开启等离子体放电，脉冲功率 180W，占空比 1.5%；将单体 2-全氟辛基丙烯酸乙酯，在汽化温度为 180°C 下进行汽化后导入腔体内进行等离子体化学气相沉积，其中单体 2-全氟辛基丙烯酸乙酯流量为 150 μ L/min；反应时间 5400s；放电结束后通入压缩空气，使腔体恢复常压，打开腔体，取出手机屏。

方案三

将手机屏放置于等离子体腔室内，对腔体进行连续抽真空至 5 毫托，通

入氦气，流量为 40sccm，开启等离子体放电，脉冲功率 180W，占空比 1.5%；将单体 3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷和单体 2-全氟辛基丙烯酸乙酯，在汽化温度为 180℃下进行汽化后导入腔体内进行等离子体化学气相沉积，其中单体 3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷流量为 75 μ L/min，单体 2-全氟辛基丙烯酸乙酯流量为 75 μ L/min；反应时间 5400s；放电结束后通入压缩空气，使腔体恢复常压，打开腔体，取出手机屏。

方案四

将手机屏放置于等离子体腔室内，对腔体进行连续抽真空至 5 毫托，通入氦气，流量为 40sccm，开启等离子体放电，脉冲功率 180W，占空比 1.5%；将单体四甲氧基硅烷和单体 2-全氟辛基丙烯酸乙酯，在汽化温度为 180℃下进行汽化后导入腔体内进行等离子体化学气相沉积，其中单体四甲氧基硅烷流量为 75 μ L/min，单体 2-全氟辛基丙烯酸乙酯流量为 75 μ L/min；反应时间 5400s；放电结束后通入压缩空气，使腔体恢复常压，打开腔体，取出手机屏。

对方案一、方案二、方案三和方案四的手机屏进行耐磨性测试，在耐磨试验机上进行，摩擦材料为无尘布，载荷 100g，转速 50r/min。每摩擦 100 次记录一次水滴角和正十六烷油滴角。

测试结果如下：

手机屏	耐磨性 (wca/oca)			
	0 次	100 次	500 次	1000 次
方案一	120°/80°	118°/79°	112°/75°	108°/72°
方案二	125°/81°	110°/75°	75°/60°	60°/52°
方案三	121°/81°	115°/78°	108°/72°	102°/65°
方案四	122°/80°	113°/76°	81°/63°	67°/56°

由上表结果可知，方案一中，包含带有脂肪环环氧基的有机硅单体 β -(3,4-环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷的等离子体聚合涂层具有最好的耐磨性能，摩擦 1000 次后水滴角保持为 108°，正十六烷油滴角保持为 72°。方案三中，包含带有链烃基环氧基的有机硅单体 3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷的等离子体聚合涂层具有良好的耐磨性能，摩擦 1000 次后水滴角保持为 102°，正

十六烷油滴角保持为 65° ，但效果略差于方案一。方案二和方案四中，不含有机硅单体或包含非环氧有机硅单体四甲氧基硅烷，其等离子体聚合涂层的耐磨性能较差，摩擦 1000 次后水滴角分别保持仅为 60° 和 67° ，正十六烷油滴角保持仅为 52° 和 56° 。

实施例 2

方案一：

将手机屏放置于等离子体腔室内，对腔体进行连续抽真空至 5 毫托，通入氦气，流量为 40sccm，开启等离子体放电，脉冲功率 180W，占空比 1%；将单体苯基三甲氧基硅烷和单体 1H,1H,2H,2H-全氟辛醇丙烯酸酯，在汽化温度为 145°C 下进行汽化后导入腔体内进行等离子体化学气相沉积，其中单体苯基三甲氧基硅烷流量为 $80\mu\text{L}/\text{min}$ ，单体 1H,1H,2H,2H-全氟辛醇丙烯酸酯流量为 $80\mu\text{L}/\text{min}$ ；反应时间 6000s；放电结束后通入压缩空气，使腔体恢复常压，打开腔体，取出手机屏。

方案二：

将另一块手机屏放置于等离子体腔室内，对腔体进行连续抽真空至 5 毫托，通入氦气，流量为 40sccm，开启等离子体放电，脉冲功率 180W，占空比 1%；将单体 1H,1H,2H,2H-全氟辛醇丙烯酸酯，在汽化温度为 145°C 下进行汽化后导入腔体内进行等离子体化学气相沉积，其中单体 1H,1H,2H,2H-全氟辛醇丙烯酸酯流量为 $160\mu\text{L}/\text{min}$ ；反应时间 6000s；放电结束后通入压缩空气，使腔体恢复常压，打开腔体，取出手机屏。

方案三

将手机屏放置于等离子体腔室内，对腔体进行连续抽真空至 5 毫托，通入氦气，流量为 40sccm，开启等离子体放电，脉冲功率 180W，占空比 1%；将单体四甲氧基硅烷和单体 1H,1H,2H,2H-全氟辛醇丙烯酸酯，在汽化温度为 145°C 下进行汽化后导入腔体内进行等离子体化学气相沉积，其中单体四甲氧基硅烷流量为 $80\mu\text{L}/\text{min}$ ，单体 1H,1H,2H,2H-全氟辛醇丙烯酸酯流量为 $80\mu\text{L}/\text{min}$ ；反应时间 6000s；放电结束后通入压缩空气，使腔体恢复常压，打开腔体，取出手机屏。

对方案一、方案二和方案三的手机屏进行耐磨性测试，在耐磨试验机上进行，摩擦材料为无尘布，载荷 500g，转速 50r/min。每摩擦 50 次记录一次水滴角和正十六烷油滴角。

测试结果如下：

手机屏	耐磨性 (wca/oca)		
	0 次	50 次	500 次
方案一	120°/80°	117°/78°	100°/68°
方案二	121°/81°	57°/34°	/
方案三	120°/81°	92°/58°	55°/36°

由上表结果可知，方案一中，包含芳基的有机硅单体苯基三甲氧基硅烷的等离子体聚合涂层具有良好的耐磨性能，摩擦 500 次后水滴角保持为 100°，正十六烷油滴角保持为 68°。方案二和方案三中，不含有机硅单体或包含不带芳基的有机硅单体四甲氧基硅烷，其等离子体聚合涂层的耐磨性能较差，其中，不含有机硅单体的等离子体聚合涂层摩擦 500 次直接已经被磨损，包含不带芳基的有机硅单体四甲氧基硅烷的等离子体聚合涂层摩擦 500 次后水滴角保持仅 55°，正十六烷油滴角保持仅为 36°。

实施例 3

方案一：

将手机屏放置于等离子体腔室内，对腔体进行连续抽真空至 5 毫托，通入氦气，流量为 40sccm，开启等离子体放电，脉冲功率 200W，占空比 1.5%；将单体二苯基二甲氧基硅烷和单体 2-全氟辛基丙烯酸乙酯，在汽化温度为 180°C 下进行汽化后导入腔体内进行等离子体化学气相沉积，其中单体二苯基二甲氧基硅烷流量为 75 μ L/min，单体 2-全氟辛基丙烯酸乙酯流量为 75 μ L/min；反应时间 1800s；放电结束后通入压缩空气，使腔体恢复常压，打开腔体，取出手机屏。

方案二：

将另一块手机屏放置于等离子体腔室内，对腔体进行连续抽真空至 5 毫托，通入氦气，流量为 40sccm，开启等离子体放电，脉冲功率 200W，占空

比 1.5%；将单体 2-全氟辛基丙烯酸乙酯，在汽化温度为 180°C 下进行汽化后导入腔体内进行等离子体化学气相沉积，其中单体 2-全氟辛基丙烯酸乙酯流量为 150 μ L/min；反应时间 1800s；放电结束后通入压缩空气，使腔体恢复常压，打开腔体，取出手机屏。

对方案一和方案二的手机屏进行耐磨性测试，在耐磨试验机上进行，摩擦材料为无尘布，载荷 100g，转速 50r/min。每摩擦 10 次记录一次水滴角和正十六烷油滴角。

测试结果如下：

手机屏	耐磨性 (wca/oca)		
	0 次	10 次	100 次
方案一	120°/80°	110°/75°	102°/69°
方案二	125°/82°	30°/40°	/

由上表结果可知，方案一中，包含芳基的有机硅单体二苯基二甲氧基硅烷的等离子体聚合涂层具有良好的耐磨性能，摩擦 100 次后水滴角保持为 102°，正十六烷油滴角保持为 69°。方案二中，不含有机硅单体的等离子体聚合涂层摩擦 100 次直接已经被磨损。

实施例 4

方案一：

将手机屏放置于等离子体腔室内，对腔体进行连续抽真空至 5 毫托，通入氦气，流量为 40sccm，开启等离子体放电，脉冲功率 180W，占空比 1.5%；将单体 β -(3、4 环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷和单体 1H,1H,2H,2H-全氟辛醇丙烯酸酯，在汽化温度为 180°C 下进行汽化后导入腔体内进行等离子体化学气相沉积，其中单体 β -(3、4 环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷流量为 45 μ L/min，单体苯基三甲氧基硅烷流量为 45 μ L/min，单体 1H,1H,2H,2H-全氟辛醇丙烯酸酯流量为 60 μ L/min；反应时间 5000s；放电结束后通入压缩空气，使腔体恢复常压，打开腔体，取出手机屏。

方案二：

将另一块手机屏放置于等离子体腔室内，对腔体进行连续抽真空至 5 毫

托，通入氦气，流量为 40sccm，开启等离子体放电，脉冲功率 180W，占空比 1.5%；将单体 1H,1H,2H,2H-全氟辛醇丙烯酸酯，在汽化温度为 180°C 下进行汽化后导入腔体内进行等离子体化学气相沉积，其中单体 1H,1H,2H,2H-全氟辛醇丙烯酸酯流量为 150 μ L/min；反应时间 5000s；放电结束后通入压缩空气，使腔体恢复常压，打开腔体，取出手机屏。

对方案一和方案二的手机屏进行耐磨性测试，在耐磨试验机上进行，摩擦材料为无尘布，载荷 100g，转速 50r/min。每摩擦 100 次记录一次水滴角和正十六烷油滴角。

测试结果如下：

手机屏	耐磨性 (wca/oca)			
	0 次	100 次	1000 次	2000 次
方案一	120°/80°	118°/78°	113°/72°	105°/69°
方案二	121°/81°	110°/75°	30°/35°	/

由上表结果可知，方案一中，包含带有脂肪环环氧基的有机硅单体 β -(3、4 环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷以及带有苯基的有机硅单体苯基三甲氧基硅烷的等离子体聚合涂层具有良好的耐磨性能，摩擦 2000 次后水滴角保持为 105°，正十六烷油滴角保持为 69°。方案二中，不含有机硅单体的等离子体聚合涂层摩擦 2000 次直接已经被磨损。

实施例 5

方案一：

将 Fe 片(30*20*2mm)放置于等离子体腔室内，对腔体进行连续抽真空至 5 毫托，通入氦气，流量为 40sccm，开启等离子体放电，脉冲功率 180W，占空比 3%；将单体 β -(3、4 环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷和单体 2-全氟辛基丙烯酸乙酯，在汽化温度为 180°C 下进行汽化后导入腔体内进行等离子体化学气相沉积，其中单体 β -(3、4 环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷流量为 100 μ L/min，单体 2-全氟辛基丙烯酸乙酯流量为 100 μ L/min；反应时间 3600s；放电结束后通入压缩空气，使腔体恢复常压，打开腔体，取出 Fe 片。

方案二：

将另一块 Fe 片(30*20*2mm)放置于等离子体腔室内,对腔体进行连续抽真空至 5 毫托,通入氦气,流量为 40sccm,开启等离子体放电,脉冲功率 180W, 占空比 3%;将单体 2-全氟辛基丙烯酸乙酯,在汽化温度为 180°C下进行汽化后导入腔体内进行等离子体化学气相沉积,其中单体 2-全氟辛基丙烯酸乙酯流量为 200 μ L/min;反应时间 3600s;放电结束后通入压缩空气,使腔体恢复常压,打开腔体,取出 Fe 片。

对方案一和方案二的 Fe 片进行耐磨性测试,在耐磨试验机上进行,摩擦材料为无尘布,载荷 100g,转速 50r/min。每摩擦 100 次记录一次水滴角和正十六烷油滴角。

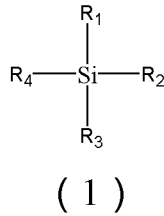
测试结果如下:

Fe 片	耐磨性 (wca/oca)		
	0 次	100 次	500 次
方案一	120°/80°	115°/75°	106°/69°
方案二	125°/82°	102°/70°	52°/40°

虽然本发明披露如上,但本发明并非限定于此。任何本领域技术人员,在不脱离本发明的精神和范围内,均可作各种更动与修改,因此本发明的保护范围应当以权利要求所限定的范围为准。

权 利 要 求

1. 一种等离子体聚合涂层，其特征在于，所述涂层由基材接触反应性单体的等离子体反应沉积形成，
其中，所述反应性单体包括具有式 (1) 所示结构的单体，



式 (1) 中， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 分别独立的选自于氢原子、卤素原子、 C_1 - C_{20} 的取代或未取代的烃基、 C_1 - C_{20} 的取代或未取代的烃氧基或 C_4 - C_{20} 的芳香基；

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中的至少一个包含环氧基或为 C_4 - C_{20} 的芳香基。

2. 根据权利要求 1 所述的等离子体聚合涂层，其特征在于，所述 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 分别独立的选自于氢原子、卤素原子、 C_1 - C_{20} 的烃基、 C_1 - C_{20} 的带有环氧结构取代基的烃基、 C_1 - C_{20} 的烃氧基、 C_1 - C_{20} 的带有环氧结构取代基的烃氧基或 C_6 - C_{20} 的芳基。
3. 根据权利要求 2 所述的等离子体聚合涂层，其特征在于，所述 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 分别独立的选自于氢原子、卤素原子、 C_1 - C_4 的烷烃基、 C_1 - C_4 的烷烃氧基、 C_1 - C_4 的烯烃基、 C_1 - C_4 的烯烃氧基或 C_6 - C_{20} 的芳基；其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中的至少一个为 C_6 - C_{20} 的芳基。
4. 根据权利要求 3 所述的等离子体聚合涂层，其特征在于，所述芳基为苯基。
5. 根据权利要求 4 所述的等离子体聚合涂层，其特征在于，具有式 (1) 所示结构的单体选自于苯基三氯硅烷、氯二苯基硅烷、二苯二氯硅烷、三苯基乙烯基硅烷、二苯基二乙烯基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷或三甲氧基苯基硅烷中的一种或几种。
6. 根据权利要求 2 所述的等离子体聚合涂层，其特征在于，所述 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 分别独立的选自于氢原子、卤素原子、 C_1 - C_4 的烷烃基、 C_1 - C_4 的烷烃氧基、 C_1 - C_4 的烯烃基、 C_1 - C_4 的烯烃氧基、 C_2 - C_{10} 的环氧烃氧基或 C_2 - C_{10}

塑料、织物、玻璃、电气组件、光学仪器或电气部件。

15. 根据权利要求 14 所述的等离子体聚合涂层，其特征在于，所述基材为玻璃屏。

16. 一种权利要求 1-15 任意一项所述的等离子体聚合涂层的制备方法，其特征在于，包括：

提供基材，将基材置于等离子体反应器中；将所述反应性单体汽化进入等离子体反应器，等离子体放电，在所述基材的表面等离子体聚合形成涂层。

17. 根据权利要求 16 所述的制备方法，其特征在于，所述等离子体为脉冲等离子体。

18. 根据权利要求 17 所述的制备方法，其特征在于，所述脉冲等离子体通过施加脉冲电压放电产生，其中，脉冲功率为 10W ~ 300W，脉冲占空比为 0.1% ~ 85%，等离子放电时间为 100s ~ 36000s。

19. 一种器件，其特征在于，所述器件的至少部分表面具有权利要求 1-15 任意一项所述的等离子体聚合涂层。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/092128

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 16/513(2006.01)i; C23C 16/50(2006.01)i; C23C 16/448(2006.01)i; C23C 14/48(2006.01)i; C09D 183/04(2006.01)i; C23C 16/42(2006.01)i; C23C 16/30(2006.01)i; B05D 7/24(2006.01)i; B05D 3/14(2006.01)i; B05D 5/08(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 C09D B05D

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)

CNPAT; VEN; CNKI: 等离子, 化学气相沉积, 硅烷, 硅氧烷, 有机硅, 环氧基, 缩水甘油, 芳香基, 芳基, 苯基, 防水, 防油, 耐磨, plasma, CVD, silane, siloxane, epoxy, glycidyl, aryl, anti, resist, proof, water, aqueous, abrasion, wearable

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 110997163 A (MOLECULAR PLASMA GROUP SA) 10 April 2020 (2020-04-10) description, paragraphs [0016]-[0075]	1-19
X	CN 1644753 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.) 27 July 2005 (2005-07-27) description, page 6, line 1 to page 19, line 11	1-19
X	CN 107686986 A (JIANGSU FAVORED NANO-TECH CO., LTD.) 13 February 2018 (2018-02-13) description, paragraphs [0017]-[0081]	1-19
X	CN 108425104 A (JIANGSU FAVORED NANO-TECH CO., LTD.) 21 August 2018 (2018-08-21) description, paragraphs [0013]-[0080]	1-19
X	CN 110158060 A (GRADUATE SCHOOL AT SHENZHEN, TSINGHUA UNIVERSITY) 23 August 2019 (2019-08-23) description, paragraphs [0007]-[0024]	1-19
X	CN 111378968 A (SHENZHEN INSTITUTE OF ADVANCED ELECTRONIC MATERIALS) 07 July 2020 (2020-07-07) description, paragraphs [0005]-[0032]	1-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“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)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 July 2022

Date of mailing of the international search report

29 July 2022

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)

No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/092128

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 111570216 A (JIANGSU FAVORED NANO-TECH CO., LTD.) 25 August 2020 (2020-08-25) description, paragraphs [0006]-[0046]	1-19
X	CN 107523809 A (WUXI RONGJIAN HARDWARE TOOL CO., LTD.) 29 December 2017 (2017-12-29) description, paragraphs [0023]-[0088]	1-8, 14-19
X	CN 102016120 A (MOMA S. R. L.) 13 April 2011 (2011-04-13) description, paragraphs [0009]-[0047]	1-8, 14-19
X	CN 107523808 A (WUXI RONGJIAN HARDWARE TOOL CO., LTD.) 29 December 2017 (2017-12-29) description, paragraphs [0018]-[0079]	1-8, 14-19
X	US 2017253765 A1 (MOTOROLA MOBILITY L.L.C.) 07 September 2017 (2017-09-07) description, paragraphs [0009]-[0073]	1-8, 14-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/092128

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110997163	A	10 April 2020	JP	2020531698	A	05 November 2020
				EP	3446793	A1	27 February 2019
				WO	2019038378	A1	28 February 2019
				KR	20200043994	A	28 April 2020
				US	2021086226	A1	25 March 2021
				CA	3072686	A1	28 February 2019
				AU	2018321035	A1	05 March 2020
				RU	2020104449	A	23 September 2021
CN	1644753	A	27 July 2005	CN	1367205	A	04 September 2002
				IL	147609	D0	14 August 2002
				EP	1225194	A2	24 July 2002
				JP	2002256434	A	11 September 2002
				TW	I235428	B	01 July 2005
				DE	02001014	T1	20 September 2007
				SG	98468	A1	19 September 2003
				KR	20020062192	A	25 July 2002
CN	107686986	A	13 February 2018	WO	2019037444	A1	28 February 2019
CN	108425104	A	21 August 2018	None			
CN	110158060	A	23 August 2019	None			
CN	111378968	A	07 July 2020	None			
CN	111570216	A	25 August 2020	None			
CN	107523809	A	29 December 2017	WO	2019037443	A1	28 February 2019
CN	102016120	A	13 April 2011	IT	MI20080773	A1	25 October 2009
				IN	7421CHENP2010	A	05 August 2011
				US	2011052909	A1	03 March 2011
				EP	2276872	A1	26 January 2011
				WO	2009130288	A1	29 October 2009
				RU	2010146265	A	27 May 2012
CN	107523808	A	29 December 2017	WO	2019037442	A1	28 February 2019
US	2017253765	A1	07 September 2017	GB	201703359	D0	19 April 2017
				DE	102017104037	A1	07 September 2017
				US	2018171176	A1	21 June 2018

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/092128

A. 主题的分类

C23C 16/513(2006.01)i; C23C 16/50(2006.01)i; C23C 16/448(2006.01)i; C23C 14/48(2006.01)i;
C09D 183/04(2006.01)i; C23C 16/42(2006.01)i; C23C 16/30(2006.01)i; B05D 7/24(2006.01)i; B05D
3/14(2006.01)i; B05D 5/08(2006.01)i

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

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C23C C09D B05D

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

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))

CNPAT;VEN;CNKI;等离子, 化学气相沉积, 硅烷, 硅氧烷, 有机硅, 环氧基, 缩水甘油, 芳香基, 芳基, 苯基, 防水, 防油, 耐磨,
plasma, CVD, silane, siloxane, epoxy, glycidyl, aryl, anti, resist, proof, water, aqueous, abrasion, wearable

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 110997163 A (分子等离子集团股份有限公司) 2020年4月10日 (2020 - 04 - 10) 说明书第[0016]-[0075]段	1-19
X	CN 1644753 A (气体产品与化学公司) 2005年7月27日 (2005 - 07 - 27) 说明书第6页第1行至第19页第11行	1-19
X	CN 107686986 A (江苏菲沃泰纳米科技有限公司) 2018年2月13日 (2018 - 02 - 13) 说明书第[0017]-[0081]段	1-19
X	CN 108425104 A (江苏菲沃泰纳米科技有限公司) 2018年8月21日 (2018 - 08 - 21) 说明书第[0013]-[0080]段	1-19
X	CN 110158060 A (清华大学深圳研究生院) 2019年8月23日 (2019 - 08 - 23) 说明书第[0007]-[0024]段	1-19
X	CN 111378968 A (深圳先进电子材料国际创新研究院) 2020年7月7日 (2020 - 07 - 07) 说明书第[0005]-[0032]段	1-19
X	CN 111570216 A (江苏菲沃泰纳米科技有限公司) 2020年8月25日 (2020 - 08 - 25) 说明书第[0006]-[0046]段	1-19

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“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)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“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

“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

“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

“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

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2022年7月12日

国际检索报告邮寄日期

2022年7月29日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

詹红彬

电话号码 86-(010)-62084942

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 107523809 A (无锡荣坚五金工具有限公司) 2017年12月29日 (2017 - 12 - 29) 说明书第[0023]-[0088]段	1-8, 14-19
X	CN 102016120 A (摩玛有限责任公司) 2011年4月13日 (2011 - 04 - 13) 说明书第[0009]-[0047]段	1-8, 14-19
X	CN 107523808 A (无锡荣坚五金工具有限公司) 2017年12月29日 (2017 - 12 - 29) 说明书第[0018]-[0079]段	1-8, 14-19
X	US 2017253765 A1 (MOTOROLA MOBILITY LLC) 2017年9月7日 (2017 - 09 - 07) 说明书第[0009]-[0073]段	1-8, 14-19

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/092128

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)
CN	110997163	A	2020年4月10日	JP	2020531698	A	2020年11月5日
				EP	3446793	A1	2019年2月27日
				WO	2019038378	A1	2019年2月28日
				KR	20200043994	A	2020年4月28日
				US	2021086226	A1	2021年3月25日
				CA	3072686	A1	2019年2月28日
				AU	2018321035	A1	2020年3月5日
				RU	2020104449	A	2021年9月23日
CN	1644753	A	2005年7月27日	CN	1367205	A	2002年9月4日
				IL	147609	D0	2002年8月14日
				EP	1225194	A2	2002年7月24日
				JP	2002256434	A	2002年9月11日
				TW	1235428	B	2005年7月1日
				DE	02001014	T1	2007年9月20日
				SG	98468	A1	2003年9月19日
				KR	20020062192	A	2002年7月25日
CN	107686986	A	2018年2月13日	WO	2019037444	A1	2019年2月28日
CN	108425104	A	2018年8月21日	无			
CN	110158060	A	2019年8月23日	无			
CN	111378968	A	2020年7月7日	无			
CN	111570216	A	2020年8月25日	无			
CN	107523809	A	2017年12月29日	WO	2019037443	A1	2019年2月28日
CN	102016120	A	2011年4月13日	IT	MI20080773	A1	2009年10月25日
				IN	7421CHENP2010	A	2011年8月5日
				US	2011052909	A1	2011年3月3日
				EP	2276872	A1	2011年1月26日
				WO	2009130288	A1	2009年10月29日
				RU	2010146265	A	2012年5月27日
CN	107523808	A	2017年12月29日	WO	2019037442	A1	2019年2月28日
US	2017253765	A1	2017年9月7日	GB	201703359	D0	2017年4月19日
				DE	102017104037	A1	2017年9月7日
				US	2018171176	A1	2018年6月21日