

(21)申請案號：100139815

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 01 日

(51)Int. Cl. : **B32B33/00 (2006.01)**

B32B37/02 (2006.01)

B32B37/24 (2006.01)

(30)優先權：2010/11/01 美國

12/916,859

(71)申請人：康寧公司 (美國) CORNING INCORPORATED (US)

美國

(72)發明人：柯佛莎莉伊麗莎白 KOVAL, SHARI ELIZABETH (US)；劉佳 LIU, JIA (CN)；瑪贊德普蘭汀 MAZUMDER, PRANTIK (US)；米莉亞夏綠蒂黛安 MILIA, CHARLOTTE DIANE (US)；克薩達馬克亞歷山卓 QUESADA, MARK ALEJANDRO (US)；瑟那拉特涅瓦吉夏 SENARATNE, WAGEESHA (LK)；聖克萊爾塔德派瑞許 ST. CLAIR, TODD PARRISH (US)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：4 共 42 頁

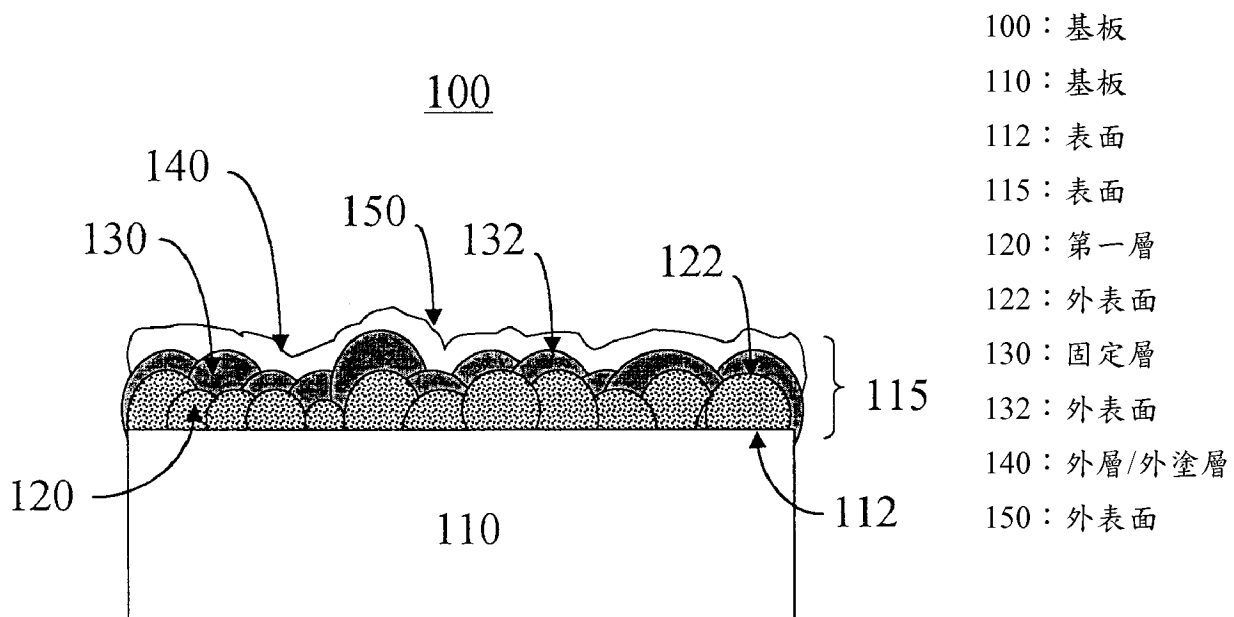
(54)名稱

具有耐久性疏水 / 抗油表面的透明基板

TRANSPARENT SUBSTRATE HAVING DURABLE HYDROPHOBIC/OLEOPHOBIC SURFACE

(57)摘要

本案提供一種具有耐久性疏水及/或抗油表面之基板。耐久性疏水及/或抗油表面包括：第一層，該第一層安置於基板上且該第一層包含無機奈米微粒；外層，該外層包含氟矽烷；以及任選的固定層，該固定層包含無機氧化物及倍半氧矽烷中之至少一者。耐久性表面能夠在與外物重複接觸（諸如，用纖布或手指擦拭）後保持光學性質，諸如混濁度及疏水及/或抗油性質。



(21)申請案號：100139815

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 01 日

(51)Int. Cl. : B32B33/00 (2006.01)

B32B37/02 (2006.01)

B32B37/24 (2006.01)

(30)優先權：2010/11/01 美國

12/916,859

(71)申請人：康寧公司(美國) CORNING INCORPORATED (US)

美國

(72)發明人：柯佛莎莉伊麗莎白 KOVAL, SHARI ELIZABETH (US)；劉佳 LIU, JIA (CN)；瑪贊德普蘭汀 MAZUMDER, PRANTIK (US)；米莉亞夏綠蒂黛安 MILIA, CHARLOTTE DIANE (US)；克薩達馬克亞歷山卓 QUESADA, MARK ALEJANDRO (US)；瑟那拉特涅瓦吉夏 SENARATNE, WAGEESHA (LK)；聖克萊爾塔德派瑞許 ST. CLAIR, TODD PARRISH (US)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：4 共 42 頁

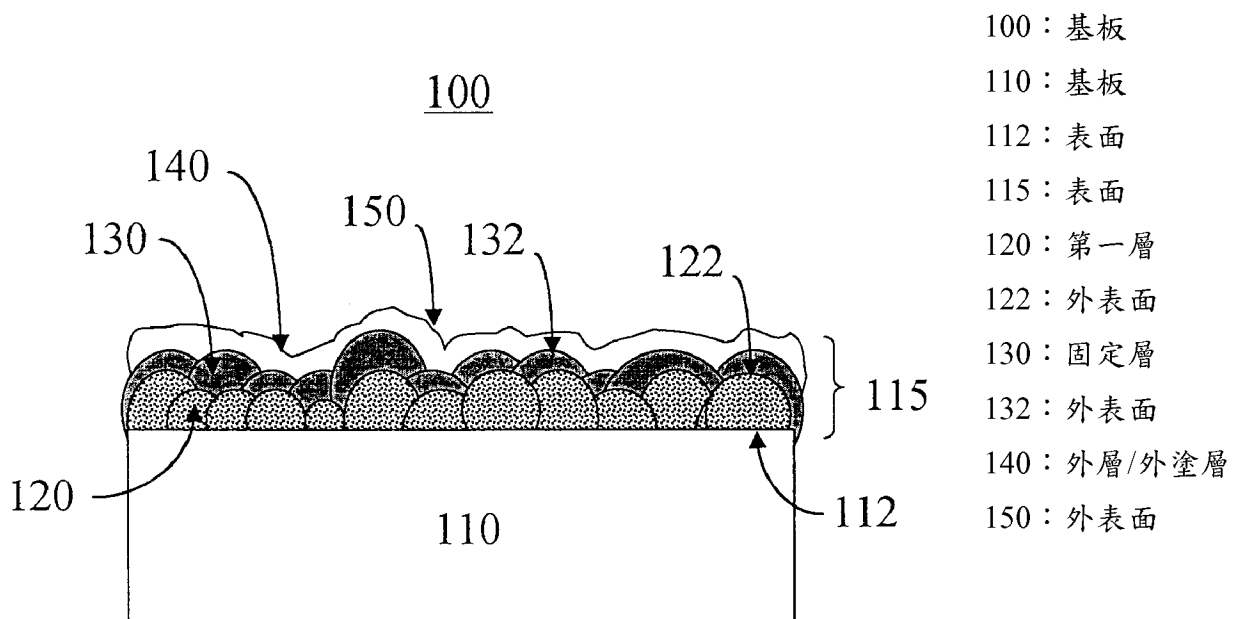
(54)名稱

具有耐久性疏水／抗油表面的透明基板

TRANSPARENT SUBSTRATE HAVING DURABLE HYDROPHOBIC/OLEOPHOBIC SURFACE

(57)摘要

本案提供一種具有耐久性疏水及/或抗油表面之基板。耐久性疏水及/或抗油表面包括：第一層，該第一層安置於基板上且該第一層包含無機奈米微粒；外層，該外層包含氟矽烷；以及任選的固定層，該固定層包含無機氧化物及倍半氧矽烷中之至少一者。耐久性表面能夠在與外物重複接觸(諸如，用纖布或手指擦拭)後保持光學性質，諸如混濁度及疏水及/或抗油性質。



六、發明說明：

相關申請案之交叉引用

本申請案根據專利法主張於 2010 年 11 月 1 日提出申請之美國申請案第 12/916,859 號之優先權之權益，依賴該美國申請案之內容且該美國申請案之內容全文以引用方式併入本文。

【發明所屬之技術領域】

本揭示案係關於一種具有耐久性表面之透明基板，該表面為疏水及/或抗油表面。更特定言之，本揭示案係關於該等耐久性疏水及/或抗油表面。

【先前技術】

在防光眩及防反射性質、低混濁度/透明性及耐「指紋」或由水及/或皮脂油（例如，由自使用者手指轉移產生之沉積物質）造成之潤濕為所要性質的應用中，使用具有奈米工程構造之表面。此等表面常包括含有奈米微粒之層，該等層提供理想的潤濕性質及光學性質。

【發明內容】

本案提供一種具有耐久性疏水及/或抗油表面之透明基板。耐久性疏水及/或抗油表面包括：第一層，該第一層安置於透明基板上且該第一層包含無機奈米微粒；外層，該外層包含氟矽烷；以及任選的固定層，該固定層包含無機氧化物及倍半氧矽烷中之至少一者。耐久性表

面能夠在與外物重複接觸（諸如（例如），用纖布或手指擦拭）後保持光學性質，諸如混濁度及疏水及/或抗油性質。

因此，本揭示案之一種態樣為提供一種具有耐久性表面之透明基板，該耐久性表面顯示疏水性及抗油性中之至少一者。耐久性表面包含：第一層，該第一層安置於透明基板上，該第一層包含具有平均粒度之無機奈米微粒及第一層形貌；以及氟矽烷塗層，該氟矽烷塗層安置於第一層上，其中該耐久性表面的油接觸角及水接觸角中之一者在 100 次擦拭後，自在擦拭前所量測之初始接觸角改變小於約 20%。

本揭示案之第二態樣為提供一種具有耐久性表面之透明基板，該耐久性表面顯示疏水性及抗油性中之至少一者。耐久性表面包含：無機奈米微粒之第一層，該第一層安置於基板上，該等無機奈米微粒具有平均粒度；固定層，該固定層安置於第一層上，其中該固定層包含至少一種無機氧化物且該固定層厚度為第一層中無機奈米微粒之約 20% 平均粒度以內；以及氟矽烷塗層，該氟矽烷塗層安置於固定層上，其中該耐久性表面的油接觸角及水接觸角中之一者在 100 次擦拭後，自在擦拭前所量測之初始接觸角改變小於約 20%。

本揭示案之第三態樣為提供一種具有耐久性表面之透明基板，該耐久性表面顯示疏水性及抗油性中之至少一者。耐久性表面包含：至少一個層，該層安置於基板上，

該層包含複數個無機奈米微粒及倍半氧矽烷；以及氟矽烷塗層，該氟矽烷塗層安置於至少一個層上，其中該耐久性表面之油接觸角及水接觸角中之一者在 100 次擦拭後，自在擦拭前所量測之初始接觸角改變小於約 20%。

本揭示案之第四態樣為提供一種製造具有耐久性表面之透明基板之方法，該耐久性表面顯示疏水性及抗油性中之至少一者。該方法包含以下步驟：提供透明基板；在基板之表面上形成第一層，第一層包含複數個無機奈米微粒且該第一層具有形貌；在第一層上任選地形成固定層，固定層包含倍半氧矽烷及無機氧化物中之至少一者；以及在第一層及固定層中之一者上形成外層以形成耐久性表面，該外層包含氟矽烷。耐久性表面之油接觸角及水接觸角中之一者在 100 次擦拭後，自在擦拭前所量測之初始接觸角改變小於約 20%。

該等及其他態樣、優點及主要特徵將自以下詳細說明、附圖及所附申請專利範圍變得顯而易見。

【實施方式】

在以下描述中，在圖式中所示若干個視圖各處相同元件符號代表相同或相應的部分。亦應理解，除非另作說明，否則諸如「頂部」、「底部」、「向外」、「向內」等術語為方便用語且不應將其理解為限制術語。另外，每當將群組描述為包含一群元件及其組合中之至少一者時，應理解該群組可包含任何數目之彼等所述元件（單獨地

或彼此組合)、基本上由任何數目之彼等所述元件組成或由任何數目之彼等所引用元件組成。類似地，每當將群組描述為由一群元件或其組合中之至少一者組成時，應理解該群組可由任何數目之彼等所引用元件(單獨地或彼此組合)組成。除非另作說明，否則值之範圍在引用時包括範圍之上限及下限兩者。如本文所用，除非另作說明，不定冠詞「一個」、「一種」及相應定冠詞「該」意謂「至少一個」或「一或更多」。

一般參閱圖式且尤其參閱第 1 圖，應理解，說明係針對描述具體實施例之目的，而並非旨在限制本揭示案或本揭示案之所附申請專利範圍。不必按比例繪製圖式，且可按比例誇示或示意性圖示圖式中之某些特徵結構及某些視圖，以達清晰簡明的效果。

如本文所用，術語「接觸角」及「CA」代表在液滴接觸基板之點處之相切角度。如本文所用，術語「基板」包括(但不限於)玻璃製品(包括視窗)、蓋板、螢幕、平板及形成用於行動電子裝置之顯示幕、視窗或結構之外部的基板。當用以描述基板及該基板之潤濕特性時，術語「疏水」及「疏水性」代表基板與水滴間之接觸角大於 90° 之狀態，術語「超疏水」及「超疏水性」代表基板與水滴間之接觸角大於 150° 之狀態。類似地，術語「抗油」及「抗油性」代表基板與油滴間之接觸角大於 90° 之狀態，術語「超抗油」及「超抗油性」代表基板與油滴間之接觸角大於 150° 之狀態。

已發現，由於藉由表面與外物（諸如，織布或人類手指）之重複接觸而移除奈米微粒，具有奈米工程結構之表面缺乏耐久性。因此，提供了具有耐久性表面之透明基板，該耐久性表面為疏水的、抗油的或既疏水又抗油的。耐久性表面包括：第一層及氟矽烷外塗層，該第一層包含無機奈米微粒，該氟矽烷外塗層位於該第一層之上。基板之示意橫截面圖示於第 1 圖中。疏水及/或抗油基板 100 具有耐久性表面 115，該耐久性表面 115 包含第一層 120 及外層或外塗層 140，該第一層 120 安置於基板 110 之表面 112 上，該外層或外塗層 140 包含氟矽烷。耐久性表面 115 具有外表面 150，該外表面 150 與基板 110 之表面 112 相對，其中耐久性表面 115 之外表面 150 具有與第一層 120 之外表面 122 之形貌/輪廓實質共形的形貌及/或輪廓。如本文所用，術語「共形」及「實質上共形」意謂外表面 150 之形貌及/或輪廓特徵大致或大部分（即，大於約 50%）匹配、遵循或對應於第一層 120 之外表面 122 之彼等形貌/輪廓形狀及特徵，此藉由外表面 150 具有與第一層 120 之外表面 122 實質上相同的 RMS 粗糙度、自相關性、週期性及/或分數維證明。在一些實施例中，外表面 150 具有實質上相同的 RMS 粗糙度、自相關性、週期性及/或分數維，該 RMS 粗糙度、自相關性、週期性及/或分數維在第一層 120 之外表面 122 之彼等 RMS 粗糙度、自相關性、週期性及/或分數維之約 30% 內。

第一層 120 具有外表面 122，該第一層 120 包含無機奈

米微粒，該外表面 122 為基板提供表面粗糙度及形貌，以增強基板表面之疏水性及/或抗油性。表面粗糙度及/或形貌之存在（例如，突起、凹陷、溝槽、細孔、坑洞、孔隙等）可改變給定流體（或液滴）與平坦基板間之接觸角，且通常將此舉稱為「蓮花葉」或「蓮花」效應。可藉由 Wenzel（低接觸角）模型或 Cassie-Baxter（高接觸角）模型，來描述液體在粗糙化的固體表面上之潤濕行為。在 Wenzel 模型中，粗糙化的固體表面上之液滴穿透粗糙化的固體表面上之自由空間，諸如坑洞、孔洞、溝槽、細孔、孔隙等，從而使小滴變為「釘」於粗糙化的表面上。Wenzel 模型考慮了粗糙化的固體表面相對於光滑表面之介面面積之增大，且該 Wenzel 模型預測當光滑表面為疏水的或抗油的時，使此等表面粗糙化將進一步增大此等表面之疏水性及/或抗油性。相反地，當光滑表面為親水的或親油的時，Wenzel 模型預測使此等表面粗糙化將進一步增大此等表面之親水行為及/或親油行為。與 Wenzel 模型相反，Cassie-Baxter 模型預測，表面粗糙化始終增大液滴之接觸角 θ_Y ，不管光滑固體表面是為親水的還是為疏水的。Cassie-Baxter 模型描述氣囊形成於粗糙化的固體表面之自由空間中且截留於液滴之下的狀況，因此防止接觸角 θ_Y 變小及將液滴釘紮於表面之上（或之中）。當將壓力（諸如，由人類手指所施加之壓力）施加於液滴時，液滴可穿透粗糙化的表面中之自由空間且變為被釘紮，即液滴自 Cassie-Baxter 狀態轉變為

Wenzel 狀態。疏水及/或抗油或耐指紋之基板應提供蓮花葉效應，且因此應將液滴維持於 Cassie-Baxter 狀態；且避免液滴之釘紮，該 Cassie-Baxter 狀態即氣囊經截留於粗糙化的固體表面上之液滴之下的狀態。另外，此等表面在一定程度上應在將壓力施加於液滴上時防止或阻止接觸角 θ_Y 變小且防止或阻止向 Wenzel 狀態轉變。

在一些實施例中，第一層 120 中之無機奈米微粒包含無機氧化物，諸如（但不限於）二氧化鈾 (CeO_2)、氧化鋅 (ZnO)、氧化鋁 (Al_2O_3)、二氧化矽 (SiO_2) 煙塵、膠態二氧化矽球粒或球狀微粒等。或者，無機奈米微粒可包含無機硫化物及硒化物。第一層 120 具有表面 122，該表面 122 具有增強耐久性表面 115 之疏水性及/或抗油性之形貌及/或粗糙度。可藉由旋轉塗覆、噴塗或浸塗中之至少一者用分散液或漿液處理基板 100，藉由將分散液或漿液塗覆於基板 110 之表面 112，來形成第一層 120，該分散液或漿液包含奈米微粒。此等塗覆工藝可重複多次以獲得第一層 120 之所要厚度。第 2a 圖及第 2b 圖分別為鹼性鋁矽酸鹽玻璃基板 110 之橫截面之掃描電子顯微法 (SEM) 影像，該鹼性鋁矽酸鹽玻璃基板 110 分別具有二氧化矽 (SiO_2) 煙塵及球狀二氧化矽微粒之第一層 120。將示於第 2a 圖中之玻璃基板浸塗於 5 重量%二氧化矽煙塵於水中之分散液中。平均 SiO_2 煙塵聚合大小自 150 nm 變化至 250 nm，且產生高孔隙浸塗第一層 120，該第一層 120 具有不均勻的厚度。將示於第 2b 圖中之玻璃基板浸

塗於 5 重量%球狀二氧化矽微粒於異丙醇中之分散液中。膠態微粒具有 70 nm 至 100 nm 之平均粒度範圍，且形成厚度均勻的單層第一層 120 或雙層第一層 120。第 2a 圖至第 2b 圖中第一層 120 之橫截面圖以輪廓圖示第一層 120 之粗糙化的、不規則的外表面 122。

在一個實施例中，第一層 120 可進一步包括樹脂黏合劑，該樹脂黏合劑具有類似籠子的結構。此等樹脂之非限制性實例包括倍半氧矽烷(SSQs)等。如本文所用，術語「倍半氧矽烷」代表具有經驗化學式 $\text{RSiO}_{1.5}$ 之化合物，其中 R 為氫，或者烷基、烯烴基、芳基或伸芳基。在此等情況中，將樹脂黏合劑混合至包含奈米微粒的分散液或漿液中，隨後如上所述將該分散液或漿液塗覆於基板 110。隨後，將第一層/塗層 120 加熱處理以使樹脂圍繞無機奈米微粒交聯。在一個實施例中，在約 30°C 之溫度下將第一層/塗層 120 加熱處理，且在一些實施例中，溫度範圍為約 250°C 至高達約 350°C，其中樹脂籠子結構轉換為網狀結構。在另一個實施例中，在至少約 350°C 之溫度下將第一層/塗層 120 加熱或退火，其中經由 Si-H 之熱解離，SSQ 樹脂結構轉換為二氧化矽，而對 SiO_2 奈米微粒無影響。裂縫鹼性鋁矽酸鹽玻璃基板之橫截面圖及俯視圖之 SEM 影像分別示於第 2c 圖及第 2d 圖中，該鹼性鋁矽酸鹽玻璃基板具有第一層 120，該第一層 120 包含膠態二氧化矽球狀微粒及 SSQ。為獲得示於第 2c 圖及第 2d 圖中之第一層 120，將包含 5 重量%膠態二

氧化矽微粒及 17 重量% SSQ 之混合物旋轉塗覆於基板 110 上，且在 300°C 下將該混合物退火 1 小時。儘管在樣品上看見第一層 120 之一些厚度變化，但浸塗混合物顯示了二氧化矽微粒之間以及二氧化矽微粒與玻璃表面之間經由 SSQ 樹脂之較好黏附。第 2c 圖中第一層 120 之橫截面圖以輪廓圖示第一層 120 之粗糙化的、不規則的外表面 122。第一層 120 之俯視圖（第 2d 圖）圖示表面 122 之不規則的、粗糙化的表面形貌。

在一些實施例中，耐久性表面 115 進一步包括固定層 130，或安置於第一層 120 與氟矽烷外層或外塗層 140 之間的塗層。固定層 130「使第一層 120 之形貌固定」（即，穩固且保持第一層 120 之形貌），且為第一層 120 之外表面 122 之形貌提供耐久性。固定層 130 包含至少一種無機氧化物，諸如（但不限於）二氧化鋯(ZrO_2)、二氧化錫(SnO_2)、 SiO_2 及 SiO 。在一個實施例中，固定層 130 包含濺射無機氧化物層（諸如（例如），氟磷酸錫玻璃材料），在一些實施例中，隨後可將該固定層 130 退火或蝕刻。鹼性鋁矽酸鹽玻璃基板之橫截面圖之 SEM 影像（放大 100 倍）圖示於第 3 圖中，該鹼性鋁矽酸鹽玻璃基板具有第一層 120 及固定層 130。用聚結 CeO_2 奈米微粒之 5 重量%水性分散液浸塗示於第 3 圖中之基板 110，且將該基板 110 風乾以形成第一層 120，該等 CeO_2 奈米微粒具有 160 nm 之平均聚結大小。藉由濺射形成包含氟磷酸錫玻璃材料的固定層 130 且該固定層 130 具有 177 nm 之厚度。固

定層 130 具有外表面 132，該外表面 132 具有實質上與第一層 120 之表面 122 之形貌及/或輪廓共形或對應於第一層 120 之表面 122 之形貌及/或輪廓之形貌及/或輪廓。如本文所用，「實質上共形」意謂固定層 130 之外表面 132 之形貌及/或輪廓特徵大致或大部分（即，大於 50%）與第一層 120 之外表面 122 之形貌/輪廓特徵共形、適應於及/或對應於第一層 120 之外表面 122 之形貌/輪廓特徵，此藉由外表面 132 具有與第一層 120 之外表面 122 實質上相同的 RMS 粗糙度、自相關性、週期性及/或分數維證明。在一些實施例中，固定層 130 之外表面 132 具有實質上相同的 RMS 粗糙度、自相關性、週期性及/或分數維，該 RMS 粗糙度、自相關性、週期性及/或分數維在第一層 120 之外表面 122 之彼等 RMS 粗糙度、自相關性、週期性及/或分數維之約 30% 內。如第 3 圖中所見，中間層 130 之外表面 132 之輪廓實質上與第一層 120 之外層 122 之輪廓共形，從而隨第一層 120 之厚度而增大及減小。

在一些實施例中，濺射無機氧化物固定層 130 厚度在第一層 120 中複數個奈米微粒之平均聚結大小或粒度的約 20% 內。此處，將固定層 130「調節」（即，藉由蝕刻、研磨、拋光等來沉積或者調整固定層 130 以達成選定或預定厚度）為足夠厚以促進黏著，但又充分薄以致對第一層 120 之外表面 122 之形貌的潤濕行為具有最小影響。當吸附原子或分子聚結以形成固定層 130 時或當固

定層 130 具有約 50 nm 之厚度時，可將第一層 120 完全密封。然而，應充分控制固定層 130 之厚度，以使沉積固定層 130 不會隱藏第一層 120 之外表面 122 之潤濕性質、形貌及/或輪廓，因此該沉積固定層 130 可控制耐久性表面 115 之整體潤濕性質。

第 4b 圖至第 4d 圖為具有固定層 130 之鋁矽酸鹽玻璃基板表面之 SEM 影像，其中固定層 130 之厚度接近或類似於第一層 120 中 CeO_2 奈米微粒之平均聚結大小或平均粒度。第 4a 圖為氟磷酸錫玻璃材料之俯視圖之 SEM 影像，將該氟磷酸錫玻璃材料直接濺射於鹼性鋁矽酸鹽玻璃基板之表面上。在不存在藉由第一層 120 所提供之形貌之情況下，固定層 130 之表面 132 之形貌相對光滑。在示於第 4b 圖至第 4d 圖中之樣品中，固定層 130 由濺射氟磷酸錫玻璃材料組成，在沉積後將該濺射氟磷酸錫玻璃材料退火（第 4b 圖）、不處理（即，隨後未將濺射表面退火或蝕刻）（第 4c 圖）或進行蝕刻（第 4d 圖）。當與玻璃基板表面（將氟磷酸錫玻璃材料直接濺射於該玻璃基板表面上，第 4a 圖）相比較時，固定層 130 之表面 132 之粗糙形貌在第 4b 圖至第 4d 圖中顯而易見。表面 132 之粗糙形貌與下伏第一層 120 之浸塗外表面 122 之形貌共形。固定層 130 之退火表面（第 4b 圖）不如未處理表面（第 4c 圖）粗糙，但該固定層 130 之退火表面之耐久性顯示類似於未處理第二表面（第 4a 圖）之耐久性。固定層 130 之表面 132 之蝕刻表面（第 4d 圖）佈滿

凹坑，因此在結構上被削弱。

在其他實施例中，固定層 130 包含倍半氧矽烷塗層，在第一層 120 之塗覆、乾燥及/或固化後可藉由用 SSQ 溶液旋轉塗覆、噴塗或浸塗基板 110 來塗覆倍半氧矽烷塗層。可執行多個塗覆步驟以向基板 110 提供足以形成固定層 130 之量的 SSQ，該固定層 130 回填且完全覆蓋第一層 120。在固定層 130 之塗覆後，隨後在約 300°C 至高達約 550°C 之溫度範圍內，將表面加熱處理。在一個實施例中，溫度足以交聯 SSQ 樹脂且溫度範圍為約 300°C 至高達約 350°C。在另一個實施例中，在足以將倍半氧矽烷轉換為二氧化矽之溫度（通常為約 550°C）下，將表面加熱。

固定層 130 及/或向第一層 120 添加倍半氧矽烷（如本文所述）允許在用纖布擦拭時（諸如，在本文所述之 100 擦拭耐摩擦牢度測定儀測試中）保持疏水性質及/或抗油性質，該疏水性質及/或抗油性質係由第一層 120 之形貌提供。

氟矽烷外塗層 140 包含低表面能量聚合物或寡聚物，諸如（但不限於）Teflon™，或其他市售氟聚合物或氟矽烷，諸如 Dow Corning 2604、2624、2634、DK Optool DSX、Shintesu OPTRON、十七氟矽烷（Gelest）、FluoroSyl (Cytonix) 等。藉由旋轉塗覆、噴塗或浸塗中之一者來塗覆氟矽烷塗層。或者，可藉由濺射或其他物理氣相沉積技術或化學氣相沉積技術來沉積氟矽烷塗層。

將倍半氧矽烷樹脂包括於第一層 120 中之實施例及第一層 120 之表面形貌如本文所述與含 SSQ 固定層 130 組合之實施例，在用織品或其他工具（諸如，人類手指）摩擦耐久性表面 115 時或在將耐久性表面 115 暴露於化學磨耗（諸如，受酸或鹼侵蝕）時，為疏水及/或抗油基板 100 之耐久性表面 115 提供增強的耐久性。塗層耐久性（亦稱為耐摩性）代表疏水及/或抗油基板 100 抵抗用織布進行重複摩擦之能力。耐摩性測試試圖模擬衣服或織品與觸控式螢幕裝置間之物理接觸，且該耐摩性測試試圖決定安置於基板上之塗層經此種處理後之耐久性。

耐摩擦牢度測定儀為用以決定經受此種摩擦之表面之耐摩性的標準工具。耐摩擦牢度測定儀使玻璃滑動，以與安裝於配重臂之末端上的摩擦尖端或「指狀物」直接接觸。耐摩擦牢度測定儀所供應之標準指狀物為 15 mm 直徑固體丙烯酸棒。將乾淨的標準摩擦織布件安裝至該丙烯酸指狀物。隨後，用 900 g 之壓力將指狀物靜置於樣品上，且使臂件橫跨樣品重複機械地來回移動，以觀察耐久性/耐摩性之變化。用於本文所述之測試中之耐摩擦牢度測定儀為電動型，該電動型耐摩擦牢度測定儀提供每分鐘 60 轉之均勻的衝程率。在標題為「Standard Test Method for Determination of Abrasion and Smudge Resistance of Images Produced from Business Copy Products」之 ASTM 測試方法 F1319-97 中描述了耐摩擦牢度測定儀測試，該 ASTM 測試方法 F1319-97 之內容全

文以引用方式併入本文。

在規定數目之擦拭（如 ASTM 測試方法 F1319-94 所定義）後，藉由光學量測（例如，混濁度或透射率）或化學量測（例如，水接觸角及/或油接觸角）來決定本文所述之塗層、表面及基板之耐磨性或耐久性。將一次「擦拭」定義為摩擦尖端或手指之兩個衝程或一個週期。在一個實施例中，在 100 次擦拭後，本文所述之疏水及/或抗油基板 100 之耐久性表面 115 上之油接觸角自在擦拭前所量測的油在表面上之初始接觸角值改變小於約 20%。在一些實施例中，在 1000 次擦拭後，耐久性表面 115 上之油接觸角自初始接觸角值改變小於約 20%，並且在其他實施例中，在 5000 次擦拭後，耐久性表面 115 上之油接觸角自初始接觸角值改變小於約 20%。類似地，在 100 次擦拭後，本文所述之疏水及/或抗油基板 100 上之水接觸角自在擦拭前所量測的水在表面上之初始接觸角值改變小於約 20%。在其他實施例中，在 1000 次擦拭後，基板 100 之耐久性表面 115 上之水接觸角自初始接觸角值改變小於約 20%，並且在其他實施例中，在 5000 次擦拭後，耐久性表面 115 上之水接觸角自初始接觸角值改變小於約 20%。

本文所述之耐久性表面 115 及透明的疏水及/或抗油玻璃基板 100 在此種重複擦拭後亦保持低位準之混濁度。在一個實施例中，本文所述之耐久性表面 115 及透明的疏水及/或抗油玻璃基板 100。本文所述之疏水及/或抗油

基板 100 之耐久性表面 115 具有小於約 80% 之混濁度(如 ASTM 測試方法 F1319-94 所定義)，在其他實施例中，耐久性表面 115 具有小於 50% 之混濁度，且在其他實施例中，耐久性表面 115 具有小於約 10% 之混濁度。

本文所述之疏水及/或抗油玻璃基板 100 (且具體而言，為耐久性表面 115) 亦耐指紋。如本文所用，術語「防指紋」、「抗指紋」及「耐指紋」代表表面對發現於人類指紋中之流體及其他材料之轉移的抵抗力；表面相對於此等流體及材料之非潤濕性質；表面上之人類指紋之最小化、遮蓋或隱藏，及此等因素之組合。指紋包含皮脂油(例如，分泌性皮膚油、脂肪及蠟)、死亡的脂肪產生細胞之碎片及水性成分。在本文中亦將此等材料之組合物及/或混合物稱為「指紋材料」。因此，抗指紋表面必須在被使用者之手指觸碰時既耐水轉移又耐油轉移。因此，此種表面之潤濕特性使表面既疏水又抗油。

在一個實施例中，自人類手指轉移至本文所述之疏水及/或抗油基板 100 之耐指紋、耐久性表面 115 的指紋材料量為人類手指之每一觸碰小於約 0.02 mg。在另一個實施例中，此等材料之每一觸碰之小於 0.01 mg 被轉移。在又一個實施例中，此等材料之每一觸碰之小於約 0.005 mg 被轉移。由每一手指觸碰所轉移之小滴所覆蓋的耐久性表面 115 之面積小於由人類手指所接觸的疏水及/或抗油基板 100 之耐久性表面 115 之總區域的約 20% (在一個實施例中，小於約 10%)。

如本文所用，術語「混濁度」及「透射混濁度」代表根據 ASTM 方法 D1003 散射於 $\pm 4.0^\circ$ 之角錐形體以外的透射光之百分比，該 ASTM 方法 D1003 之內容全文以引用方式併入本文。對光學上光滑的表面而言，透射混濁度通常接近零。本文所述之疏水及/或抗油透明基板 100 之耐久性表面 115 在耐久性表面 115 之 100 次擦拭後具有小於約 80%之混濁度。在第二個實施例中，疏水及/或抗油透明基板 100 之耐久性表面 115 在耐久性表面 115 之 100 次擦拭後具有小於約 50%之透射混濁度，並且在第三個實施例中，在耐久性表面 115 之 100 次擦拭後表面之透射混濁度為小於約 10%。在一些實施例中，在耐久性表面 115 之 100 次擦拭後透明基板之透射率為大於約 70%。

如本文所用，術語「光澤度」代表根據 ASTM 方法 D523 校準至標準（諸如（例如），經認證黑色玻璃標準）之鏡面反射率之量測，該 ASTM 測試方法 D523 之內容全文以引用方式併入本文。本文所述之疏水及/或抗油表面 100 之耐久性表面 115 具有大於約 60%之光澤度（即，在 60 處相對於標準自樣品鏡反射之光的量）。

在一些實施例中，透明的疏水及/或抗油基板 100 包含玻璃。玻璃可（例如）為鹼性石灰玻璃或可經下拉之任何玻璃，諸如（但不限於）鹼性鋁矽酸鹽玻璃或鹼性鋁硼矽酸鹽玻璃。在一個實施例中，鹼性鋁矽酸鹽玻璃包含氧化鋁、至少一種鹼金屬、以及大於 50 莫耳%之 SiO_2

(在一些實施例中)、至少 58 莫耳 % 之 SiO_2 (在其他實施例中) 及至少 60 莫耳 % 之 SiO_2 (在其他實施例中)，其中比率 $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{莫耳}\%) + \text{B}_2\text{O}_3(\text{莫耳}\%)}{\sum \text{鹼金屬改質劑}(\text{莫耳}\%)} > 1$ ，其中改質劑為鹼性金屬

氧化物。在具體實施例中，此玻璃包含、實質上由以下物組成或由以下物組成：約 58 莫耳 % 至約 72 莫耳 % 之 SiO_2 ；約 9 莫耳 % 至約 17 莫耳 % 之 Al_2O_3 ；約 2 莫耳 % 至約 12 莫耳 % 之 B_2O_3 ；約 8 莫耳 % 至約 16 莫耳 % 之 Na_2O ；以及 0 莫耳 % 至約 4 莫耳 % 之 K_2O ，其中比率 $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{莫耳}\%) + \text{B}_2\text{O}_3(\text{莫耳}\%)}{\sum \text{鹼金屬改質劑}(\text{莫耳}\%)} > 1$ ，其中改質劑為鹼性金屬氧化物。

在另一個實施例中，鹼性鋁矽酸鹽玻璃包含、實質上由以下物組成或由以下物組成：約 61 莫耳 % 至約 75 莫耳 % 之 SiO_2 ；約 7 莫耳 % 至約 15 莫耳 % 之 Al_2O_3 ；0 莫耳 % 至約 12 莫耳 % 之 B_2O_3 ；約 9 莫耳 % 至約 21 莫耳 % 之 Na_2O ；0 莫耳 % 至約 4 莫耳 % 之 K_2O ；0 莫耳 % 至約 7 莫耳 % 之 MgO ；以及 0 莫耳 % 至約 3 莫耳 % 之 CaO 。在另一個實施例中，鹼性鋁矽酸鹽玻璃基板包含、實質上由以下物組成或由以下物組成：約 60 莫耳 % 至約 70 莫耳 % 之 SiO_2 ；約 6 莫耳 % 至約 14 莫耳 % 之 Al_2O_3 ；0 莫耳 % 至約 15 莫耳 % 之 B_2O_3 ；0 莫耳 % 至約 15 莫耳 % 之 Li_2O ；0 莫耳 % 至約 20 莫耳 % 之 Na_2O ；0 莫耳 % 至約 10 莫耳 % 之 K_2O ；0 莫耳 % 至約 8 莫耳 % 之 MgO ；0 莫耳 % 至約 10 莫耳 % 之 CaO ；0 莫耳 % 至約 5 莫耳 % 之 ZrO_2 ；0 莫耳 % 至約 1 莫耳 % 之 SnO_2 ；0 莫耳 % 至約 1 莫

耳%之 CeO_2 ; 小於約 50 ppm 之 As_2O_3 ; 以及小於約 50 ppm 之 Sb_2O_3 ; 其中 $12 \text{ 莫耳}\% \leq \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 20 \text{ 莫耳}\%$ 且 $0 \text{ 莫耳}\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} \leq 10 \text{ 莫耳}\%$ 。在另一個實施例中，鹼性鋁矽酸鹽玻璃包含、實質上由以下物組成或由以下物組成：約 64 莫耳%至約 68 莫耳%之 SiO_2 ; 約 12 莫耳%至約 16 莫耳%之 Na_2O ; 約 8 莫耳%至約 12 莫耳%之 Al_2O_3 ; 0 莫耳%至約 3 莫耳%之 B_2O_3 ; 約 2 莫耳%至約 5 莫耳%之 K_2O ; 約 4 莫耳%至約 6 莫耳%之 MgO ; 以及 0 莫耳%至約 5 莫耳%之 CaO ，其中： $66 \text{ 莫耳}\% \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \leq 69 \text{ 莫耳}\%$ ； $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} > 10 \text{ 莫耳}\%$ ； $5 \text{ 莫耳}\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} \leq 8 \text{ 莫耳}\%$ ； $(\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2 \text{ 莫耳}\%$ ； $2 \text{ 莫耳}\% \leq \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 6 \text{ 莫耳}\%$ ；以及 $4 \text{ 莫耳}\% \leq (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 10 \text{ 莫耳}\%$ 。

在一些實施例中，玻璃不含鋰，而在其他實施例中，此等玻璃不含砷、銻及鉍中之至少一者。在一些實施例中，使用諸如（但不限於）熔融拉伸、凹槽拉伸、再拉伸等方法，將基板下拉。

在一些實施例中，在形成本文所述之耐久性表面 115 之前，將透明的疏水及/或抗油玻璃基板 100 進行化學強化或熱強化。強化基板具有至少一個強化表面層，該強化表面層自表面延伸至表面下方某一層深度。強化表面層係處於壓縮應力下，而玻璃基板之中心區係處於張力或張應力下，以平衡玻璃內之力。在熱強化（在本文中

亦稱為「熱回火」)中，在形成第一層 120、可選的固定層 130 及外氟矽烷塗層 140 之前，將基板加熱至高達高於玻璃應變點而低於玻璃軟化點之溫度，且將該基板快速冷卻至低於應變點之溫度以在玻璃基板之表面形成強化層。在另一個實施例中，可藉由稱為離子交換之製程將玻璃基板進行化學強化。在該製程中，將玻璃表面層中之離子置換為較大離子（或與較大離子交換），該等較大離子具有相同的化合價或氧化態。在透明的疏水及/或抗油基板 100 包含鹼性鋁矽酸鹽玻璃或鹼性鋁硼矽酸鹽玻璃之彼等實施例中，玻璃表面層中之離子及較大離子為單價鹼性金屬陽離子，諸如 Li^+ （當存在於玻璃中時）、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 及 Cs^+ 。或者，表面層中之單價陽離子可置換為除鹼性金屬陽離子之外的單價陽離子，諸如 Ag^+ 、 Tl^+ 、 Cu^+ 等。

離子交換製程通常包含以下步驟：將玻璃製品浸沒於離子交換浴槽中，該離子交換浴槽諸如（例如）熔鹽浴槽，該浴槽含有待與玻璃中之較小離子交換之較大離子。通常，藉由玻璃組分以及待由強化操作所達成的玻璃之所要層深度及壓縮應力來決定離子交換製程之參數，該等參數包括（但不限於）浴槽組分及溫度、浸沒時間、鹽浴槽（或浴槽）中之玻璃浸沒數目、多個鹽浴槽之使用、額外步驟（諸如，退火、清洗等）。舉例而言，可藉由浸沒含鹼金屬的玻璃於至少一個熔鹽浴槽中，來達成含鹼金屬的玻璃之離子交換，該熔鹽浴槽含有鹽，

諸如（但不限於）較大鹼金屬離子之硝酸鹽、硫酸鹽及氯化物。通常，熔鹽浴槽之溫度範圍為約 380°C 至高達約 450°C，同時浸沒時間範圍為約 15 分鐘至多達約 16 小時。然而，亦可使用與上述不同的溫度及浸沒時間。此等離子交換處理通常產生經強化之鹼性鋁矽酸鹽玻璃或鹼性鋁硼矽酸鹽玻璃，該等鹼性鋁矽酸鹽玻璃或鹼性鋁硼矽酸鹽玻璃具有約 10 μm 至高達至少約 50 μm 之層深度範圍、約 200 MPa 至高達約 800 MPa 之壓縮應力範圍及小於約 100 MPa 之中心張力。

本文所述之玻璃基板可用作用於顯示應用及觸碰應用之防護玻璃罩或視窗，諸如（但不限於）手持或攜帶型通訊裝置及娛樂裝置（諸如，電話、音樂播放器、視訊播放器等）；並且該玻璃基板可用作用於資訊相關終端 (information-related terminals; IT)（例如，可攜電腦或膝上型電腦）裝置之顯示螢幕或觸碰感測器裝置；並且該玻璃基板可用於其他應用中。

實例

以下實例展示本揭示案之各種特徵及優點，且該等實例決不旨在限制本揭示案或本揭示案之所附申請專利範圍。

實例 1

以下實例描述基板之形成，該基板具有第一層、濺射玻璃固定層及氟矽烷外層，該第一層包含二氧化鈾奈米微粒。用 CeO_2 奈米微粒之 5 重量%水性分散液浸塗鹼性

鋁矽酸鹽玻璃基板且將該等鹼性鋁矽酸鹽玻璃基板風乾以在基板上形成第一層，該等 CeO_2 奈米微粒具有 160 nm 之平均粒度。藉由濺射在第一層上形成固定層，該固定層包含氟磷酸錫玻璃材料。隨後，用 Dow-Corning DC2634 氟矽烷塗覆所有樣品。

濺射玻璃薄膜具有在三個不同範圍內之厚度：50-60 nm；170-180 nm 及 270-280 nm。第一厚度範圍（50 nm 至 60 nm）接近群集及晶粒生長或近島狀物晶粒聚結出現於沉積薄膜中之條件。第二厚度範圍（170 nm 至 180 nm）近似等於第一浸塗層中之 CeO_2 粒子之平均粒度，該第一浸塗層為耐久性表面 115 提供表面形貌。第三厚度範圍（270 nm 至 280 nm）近似等於 CeO_2 粒子之平均粒度之兩倍。

不處理浸塗且濺射之樣品（「原態」）、在 3 M HCl 中將該等樣品蝕刻一分鐘或在 180°C 下將該等樣品退火 15 分鐘。隨後，針對所有樣品之經處理（浸塗、濺射且氟矽烷塗覆）之表面，量測油接觸角及水接觸角。隨後，使樣品經受 100 次耐摩擦牢度測定儀擦拭且再次量測水接觸角。在表 1 中列舉了針對各組樣品所獲得之接觸角量測結果。表 1 中所報道之接觸角為 5 個獨立的接觸角量測之均值，其中實驗誤差為 $\pm 2-3^\circ$ 。

表 1. 針對具有浸塗 CeO_2 第一層、濺射玻璃固定層及氟矽烷外層之玻璃基板所獲得之接觸角量測。

厚度 (nm)	樣品	處理	接觸角 (度)		
			水	油	100 次擦 拭後之水
50-60 nm	1	未處理	136	97	109
	2	退火	140	99	111
	3	蝕刻	137	100	94
170-180 nm	4	未處理	134	90	128
	5	退火	133	93	127
	6	蝕刻	144	104	98
270-280 nm	7	未處理	132	92	128
	8	退火	130	86	119
	9	蝕刻	129	188	124

具有 170 nm 至 180 nm 及 270 nm 至 280 nm 厚度範圍之濺射玻璃薄膜之樣品的水接觸角在 100 次耐摩擦牢度測定儀擦拭後依舊較高，其中厚度最接近浸塗玻璃薄膜中之 CeO_2 粒子之平均粒度的樣品，在 100 次耐摩擦牢度測定儀擦拭後保持較高接觸角。具有 170 nm 至 180 nm 厚度範圍之濺射薄膜之樣品僅顯示 4% 至 5% 之接觸角損耗，該接觸角損耗源於重複擦拭退火樣品及未處理之樣品（樣品 4 及樣品 5）。儘管在耐摩擦牢度測定儀擦拭之前蝕刻樣品清楚地顯示了出眾的接觸角（樣品 6，具有 104° 油 CA），但該表面更易受損，如反映於在 100 次擦拭後 H_2O 接觸角減小 32%。在接近近島狀物晶粒聚結之第一範圍（50 nm 至 60 nm）中之薄膜厚度（樣品 1 至樣品 3）最初顯示了較高接觸角，但該薄膜厚度在耐摩擦牢度測定儀擦拭後經受約 30% 之接觸角損耗。具有最大薄膜厚度之樣品（第三範圍，270 nm 至 280 nm，樣品 7、

樣品 8、樣品 9) 產生難以與僅具有濺射玻璃薄膜之玻璃基板區別開來的結果，從而指示該等樣品中之濺射薄膜厚度足以隱藏下伏浸塗 CeO_2 層之形貌，因此去除由二氧化鈣層所提供之潤濕性質之任何優點。

實例 2

該實例表現在不存在倍半氧矽烷之情況下第一層及在不存在下層之情況下倍半氧矽烷層的接觸角及持久性，該第一層包含不同的二氧化矽奈米微粒/分散液，該下層包含二氧化矽奈米微粒。用以將二氧化矽微粒固定至鹼性鋁矽酸鹽玻璃基板之表面的製程描述如下。製備三種不同類型之二氧化矽分散液，且量測在用氟矽烷塗層處理包含二氧化矽微粒之表面後所量測之水接觸角及油接觸角。在表 2 中列舉了實驗參數(包括二氧化矽分散液、二氧化矽粒度、二氧化矽分散液浸沒速度、浸沒後加熱處理、水接觸角(CA)、油 CA 及薄膜或塗層厚度)。

在一個製程中，將二氧化矽煙塵(SiO_2 、ox-40 Degussa Chemical)分散於鹼性溶液中。以 25 mm/min 及 100 mm/min 之速率，將 2.5 重量%二氧化矽煙塵、5 重量%二氧化矽煙塵及 10 重量%二氧化矽煙塵之分散液浸塗於玻璃基板上。塗層之 SEM 影像圖示於第 2a 圖中。針對樣品所量測之水接觸角自 150° 變化至 170° ，且針對不同分散液之油接觸角自 110° 變化至 122° 。塗層之混濁度值範圍為 6%至 9%，且透射率範圍為 93%至 94%。

在另一個製程中，使用陽離子聚合物將二氧化矽煙塵

(SiO₂-catpoly, Degussa)分散且將該二氧化矽煙塵浸塗於玻璃基板上。該等薄膜分別顯示大於 140°之水接觸角及大於 120°之油接觸角。混濁度位準小於 5%，其中透射率範圍為 93%至 94%。

在第三製程中，藉由浸塗球狀二氧化矽微粒於異丙醇(isopropyl alcohol; IPA)中之膠態分散液于玻璃基板上，製備膠態二氧化矽塗層，該等球狀二氧化矽微粒具有 40 nm 至 50 nm (30% ST-L, Nissan chemical)及 70 nm 至 120 nm (30% ST-ZL, Nissan chemical)之平均大小。圖示於表 2 中之數據係針對 5 重量%及 30 重量%之 40 nm 至 50 nm 及 70 nm 至 120 nm 膠態二氧化矽系（分別為(ST-L)及(ST-ZL)）。5% ST-ZL 塗層之 SEM 影像圖示於第 2b 圖中。

表 2 亦列舉實驗參數以及玻璃基板之所量測水接觸角及油接觸角，該等玻璃基板用 Fox-25 倍半氧矽烷(SSQ)溶液及氟矽烷塗層浸塗。用以浸塗基板之 SSQ 溶液為：Fox-25 (固體：15-40% 氫 - 倍半氧矽烷(Hydrogen-Silsesquioxane; H-SSQ)，溶劑：40-70%八甲基三矽氧烷、15-40%六甲基二矽氧烷及 1-5%甲苯；由 Dow Corning 供應)；Fox-24 (固體：15-40%氫-倍半氧矽烷(H-SSQ)，溶劑：40-70%八甲基三矽氧烷、15-40%六甲基二矽氧烷及 1-5%甲苯；由 Dow Corning 供應)；以及 Fox-14 (固體：10-30%氫-倍半氧矽烷(H-SSQ)，溶劑：>60%甲基異丁基甲酮且<1%甲苯；由 Dow Corning 供應)。

表 2.針對用 Fox-25 SSQ 溶液及氟矽烷塗料浸塗之塗覆玻璃基板所獲得的接觸角。

	化學	粒度 (nm)	mm/min	後處理	水	油	厚度
							(SEM)
僅用氟矽烷塗覆之 SiO ₂ 膠态奈米微粒	30% ST-L	40-50 nm	25	no	134	98	
	30% ST-L		100	no	134	96	
	5% ST-L		25	no	135	98	
	5% ST-L		100	no	134	97	
	30% ST-ZL	70-100 nm	25	no	138	117	
	30% ST-ZL		100	no	136	117	
	5% ST-ZL		25	no	152	122	240 nm
	5% ST-ZL		100	no	141	120	360 nm
僅用氟矽烷塗覆之倍 半氧矽烷樹脂	5% ST-ZL	70-100 nm	25	650C/1h	136	102	
	Fox25		100	no	115	77	
僅用氟矽烷塗覆之 SiO ₂ 煙塵	2.5%SiO ₂	25	25	280	154	111	~250 nm
	2.5%SiO ₂	25	25	280			
	5% SiO ₂	25	25	280	171	123	~500 nm
	5% SiO ₂	25	25	280			
	10% SiO ₂	25	25	280	166	122	
	10% SiO ₂	25	25	280			

用耐摩擦牢度測定儀擦拭移除表 2 中所列舉沉積於樣品上的所有浸塗塗層。

實例 3

以下實例描述用於在添加倍半氧矽烷之情況下固定二氧化矽微粒或二氧化矽煙塵之第一層之形貌的兩個製程。在第一製程中，以 25 mm/min 之速率，將 SiO₂ 煙塵於鹼性溶液中之 5 重量%分散液浸塗於鹼性鋁矽酸鹽玻璃基板上。隨後，將經塗覆之基板風乾。使用甲苯製備 SSQ 之稀釋(50 重量%至 70 重量%)溶液(即，Fox-24)，且藉由浸塗將該等溶液塗覆於用 SiO₂ 煙塵塗覆之基板。重複用 SSQ 溶液浸塗基板，以提供足以回填煙塵層中之

孔隙之塗層。以不同速度執行 SSQ 浸塗。隨後，在 300℃、350℃ 或 550℃ 下將塗覆表面加熱處理，以（在 300℃ 或 350℃ 下）交聯 SSQ 樹脂或（在 550℃ 下）將 SSQ 轉換為二氧化矽。隨後用氟矽烷(DC2634)塗覆所有樣品。在表 3a 中列舉了實驗參數（包括二氧化矽分散液、二氧化矽粒度、二氧化矽分散液浸沒速度、SSQ 濃度、SSQ 溶液浸沒速度及 SSQ 浸沒後加熱處理溫度）。隨後，在 100 次耐摩擦牢度測定儀擦拭及 1000 次耐摩擦牢度測定儀擦拭之前及之後，量測油接觸角(CA)及水接觸角(CA)。在表 3b 中列舉了針對在 1000 次擦拭後水及油之接觸角量測及接觸角損耗的結果。

如表 3 中所見，一些樣品（樣品 A、樣品 C 及樣品 G）在耐摩擦牢度測定儀摩擦測試後保持接近超疏水性及抗油性。例如，對樣品 SFX47 而言，可觀察到僅 12% 至 15% 之水接觸角損耗。耐摩擦牢度測定儀摩擦測試之結果表明：當 SSQ 回填層之厚度接近浸塗二氧化矽煙塵薄膜之平均厚度時，獲得就高接觸角之保持而言的最佳效能。相比之下，較厚 SSQ 薄膜產生難以與受控 SSQ 塗覆基板（表 2）區別開來的接觸角，當浸塗溶液包含 70% SSQ 時或當以較快速度（50 mm/min）執行浸塗時獲得該等較厚 SSQ 薄膜。

表 3.在實例 3 中所描述樣品之實驗參數。

樣品 微粒		SiO ₂ 浸沒 速度 (mm/min)	SSQ Fox 外層、隨後為氟 矽烷外層、浸沒速度	後處理 溫度(°C)
A	5% SiO ₂ 煙塵	25	50% Fox24 25mm/min×2	300
B	5% SiO ₂ 煙塵	25	50% Fox24 25mm/min×2	350
C	5% SiO ₂ 煙塵	25	50% Fox24 25mm/min×2	550
D	5% SiO ₂ 煙塵	25	50% Fox24 50mm/min×2	300
E	5% SiO ₂ 煙塵	25	50% Fox24 50mm/min×2	350
F	5% SiO ₂ 煙塵	25	50% Fox24 50mm/min×2	550
G	5% SiO ₂ 煙塵	25	70% Fox24 25mm/min	300
H	5% SiO ₂ 煙塵	25	70% Fox24 25mm/min	350
I	5% SiO ₂ 煙塵	25	70% Fox24 25mm/min	550

3b.在實例 3 中所描述樣品的所量測水接觸角及油接觸角。

	平均水 樣接觸角 (度)	平均 油接 觸角 (度)	100 次 擦拭後 之平均 水接觸 角(度)	100 次 擦拭後 之平均 油接觸 角(度)	1000 次擦拭 後之平 均水接 觸角 (度)	1000 次擦拭 後之平 均油接 觸角 (度)	100 次擦 拭後 之接 觸角 損耗 %	1000 次擦 拭後 之接 觸角 損耗 %	1000 次擦 拭後 之油 接觸 角損 耗%
A	153	116	135	-	135	99	12%	12%	15%
B	144	116	136	87	132	83	6%	8%	28%
C	147	117	133	-	123	94	10%	16%	20%
D	143	108	127	-	120	83	11%	16%	23%
E	142	109	134	-	123	84	6%	13%	23%
F	142	106	124	-	126	85	13%	11%	20%
G	152	111	130	-	133	89	14%	13%	20%
H	144	116	136	-	121	86	6%	16%	26%
I	147	113	131	-	121	81	11%	18%	28%

儘管已闡述典型實施例以達成說明之目的，但不應將上述說明認為是限於本揭示案或所附申請專利範圍之範疇。因此，在不脫離本發明或所附申請專利範圍之精神及範疇之情況下，熟習此項技術者可想到各種修改物、改編物及替代物。

【圖式簡單說明】

第 1 圖為具有耐久性表面之基板之示意橫截面圖；

第 2a 圖為玻璃基板橫截面之掃描電子顯微法(scanning electron microscopy; SEM)影像，該玻璃基板浸塗於二氧化矽煙塵於水中之分散液中；

第 2b 圖為玻璃基板橫截面之掃描電子顯微法 SEM 影

像，該玻璃基板浸塗於球狀二氧化矽微粒於異丙醇中之膠態分散液中；

第 2c 圖為具有第一層之玻璃基板橫截面之 SEM 影像，該第一層包含膠態二氧化矽微粒及倍半氧矽烷 (silsesquioxane; SSQ)；

第 2d 圖為具有第一層之玻璃基板俯視圖之 SEM 影像，該第一層包含膠態二氧化矽微粒及 SSQ；

第 3 圖為具有第一層及固定層之玻璃基板橫截面之 SEM 影像，該第一層包含二氧化鈣，該固定層包含氟磷酸錫玻璃材料；

第 4a 圖為氟磷酸錫玻璃材料俯視圖之 SEM 影像，該氟磷酸錫玻璃材料直接濺射於鹼性鋁矽酸鹽玻璃基板上；

第 4b 圖為包含氟磷酸錫玻璃材料之固定層俯視圖的 SEM 影像，該氟磷酸錫玻璃材料濺射於二氧化鈣之第一層上且在沉積後退火；

第 4c 圖為包含氟磷酸錫玻璃材料之固定層俯視圖的 SEM 影像，該氟磷酸錫玻璃材料濺射於二氧化鈣之第一層上且在沉積後不被處理；以及

第 4d 圖為包含氟磷酸錫玻璃材料之固定層俯視圖的 SEM 影像，該氟磷酸錫玻璃材料濺射於二氧化鈣之第一層上且在沉積後蝕刻。

【主要元件符號說明】

100 基板

110 基板

112 表 面
120 第 一 層
130 固 定 層
140 外 層 / 外 塗 層

115 表 面
122 外 表 面
132 外 表 面
150 外 表 面

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫；惟已有申請案號者請填寫)

※ 申請案號：100139815

※ 申請日期：2011 年 11 月 1 日

※IPC 分類：

B32B 37/00 (2006.01)

37/02 (2006.01)

37/24 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

具有耐久性疏水/抗油表面的透明基板

TRANSPARENT SUBSTRATE HAVING DURABLE
HYDROPHOBIC/OLEOPHOBIC SURFACE

二、中文發明摘要：

本案提供一種具有耐久性疏水及/或抗油表面之基板。耐久性疏水及/或抗油表面包括：第一層，該第一層安置於基板上且該第一層包含無機奈米微粒；外層，該外層包含氟矽烷；以及任選的固定層，該固定層包含無機氧化物及倍半氧矽烷中之至少一者。耐久性表面能夠在與外物重複接觸(諸如，用纖布或手指擦拭)後保持光學性質，諸如混濁度及疏水及/或抗油性質。

三、英文發明摘要：

A substrate having a durable hydrophobic and/or oleophobic surface. The durable hydrophobic and/or oleophobic surface includes a first layer that is disposed on the substrate and comprises inorganic nanoparticles, an outer layer comprising a fluorosilane, and an optional immobilizing layer that comprises at least one of an inorganic oxide and a silsesquioxane. The durable surface is capable of retaining optical properties, such as haze, and hydrophobic and/or oleophobic properties after

201228839

repeated contact with foreign objects such as, for example,
wiping with a cloth or human finger.

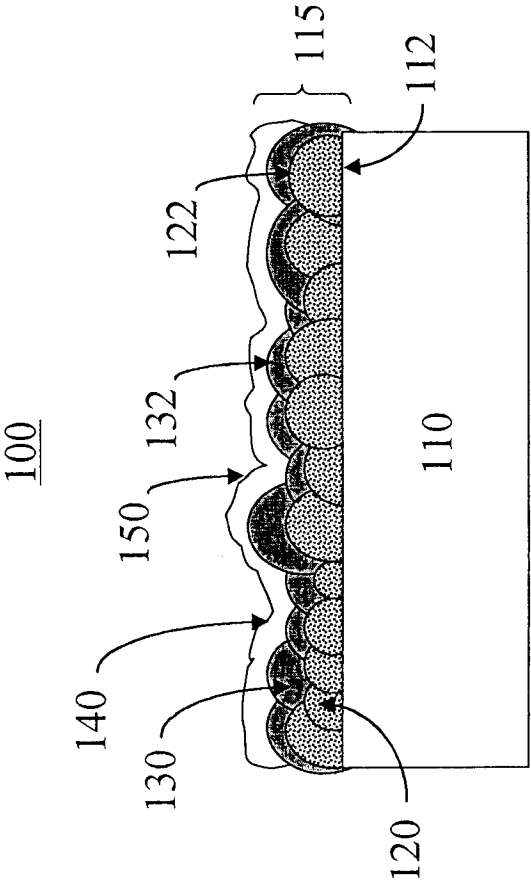
七、申請專利範圍：

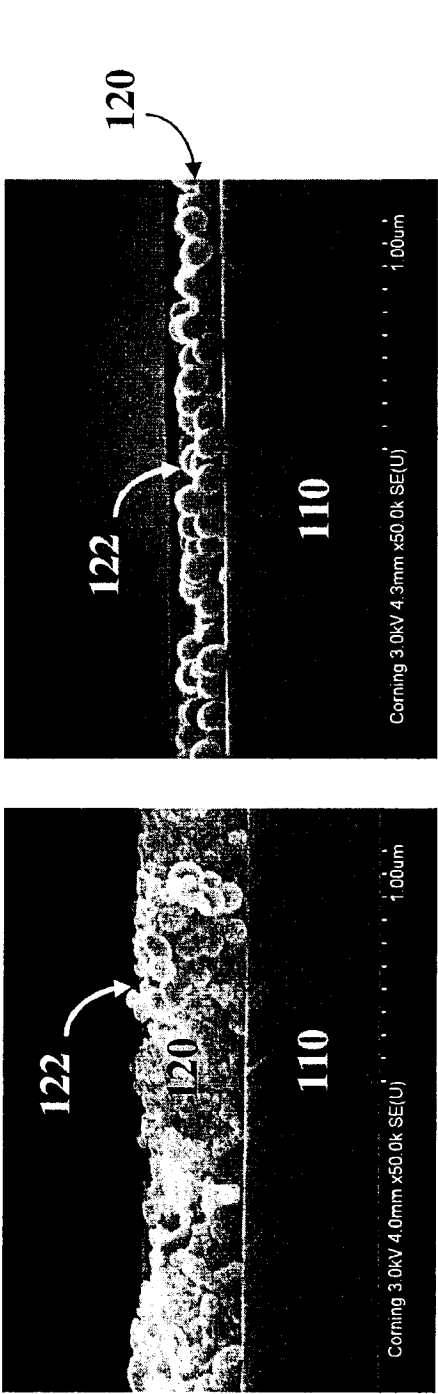
1. 一種透明基板，該透明基板具有一耐久性表面部分，該耐久性表面部分顯示疏水性或抗油性中之至少一者，其中該耐久性表面部分包含：
一第一層，該第一層包含無機奈米微粒且該第一層安置於該透明基板上；以及
一氟矽烷塗層，該氟矽烷塗層安置於該第一層上；
其中該耐久性表面部分之一油接觸角或一水接觸角中之一者在 100 次擦拭後自在擦拭前所量測之該耐久性表面部分之一初始接觸角改變小於約 20%。
2. 如請求項 1 之透明基板，該透明基板進一步包含一固定層，該固定層安置於該第一層與該氟矽烷塗層之間，其中該固定層包含一無機氧化物或一倍半氧矽烷中之至少一者。
3. 如請求項 2 之透明基板，其中該固定層具有實質上與該第一層之一形貌相符之一形貌。
4. 如請求項 2 之透明基板，其中該固定層包含至少一種無機氧化物且該固定層之一厚度在該第一層中該等無機奈米微粒的一平均聚結大小或一平均粒度的約 20% 以內。

5. 如請求項 1 之透明基板，其中由每一手指觸碰轉移至該耐久性表面部分之小滴所覆蓋之一面積小於由該手指所接觸的該透明基板之該耐久性表面部分之一總面積的約 20%。
6. 如請求項 1 之透明基板，其中該透明基板在該耐久性表面部分之 100 次擦拭後具有高於約 70% 之一透射率，及/或其中該透明基板在該耐久性表面部分之 100 次擦拭後具有小於約 80% 之一混濁度，及/或其中該耐久性表面部分在該耐久性表面部分之 100 次擦拭後具有高於約 60% 之一光澤度。
7. 一種製造具有一耐久性表面部分之一透明基板之方法，該耐久性表面部分顯示疏水性或抗油性中之至少一者，該方法包含以下步驟：
在一透明基板之一表面上形成一第一層，該第一層包含複數個無機奈米微粒；
在該第一層上任選地形成一固定層，該固定層包含一倍半氧矽烷或一無機氧化物中之至少一者；以及
在該第一層或固定層中之一者上形成一外層以形成該耐久性表面部分，該外層包含氟矽烷，其中該耐久性表面部分之一油接觸角或一水接觸角中之一者在 100 次擦拭後自在擦拭前所量測之該耐久性表面部分之一初始接觸角改變小於約 20%。

8. 如請求項 7 之方法，其中形成該第一層之步驟包含以下步驟：藉由旋轉塗覆、浸塗或噴塗中之一者，用一分散液塗覆該透明基板，該分散液包含該複數個無機奈米微粒。
9. 如請求項 8 之方法，其中該分散液進一步包含一倍半氧矽烷。
10. 如請求項 7 之方法，其中在該第一層上形成該固定層之步驟包含以下步驟：使該固定層退火。

第1圖

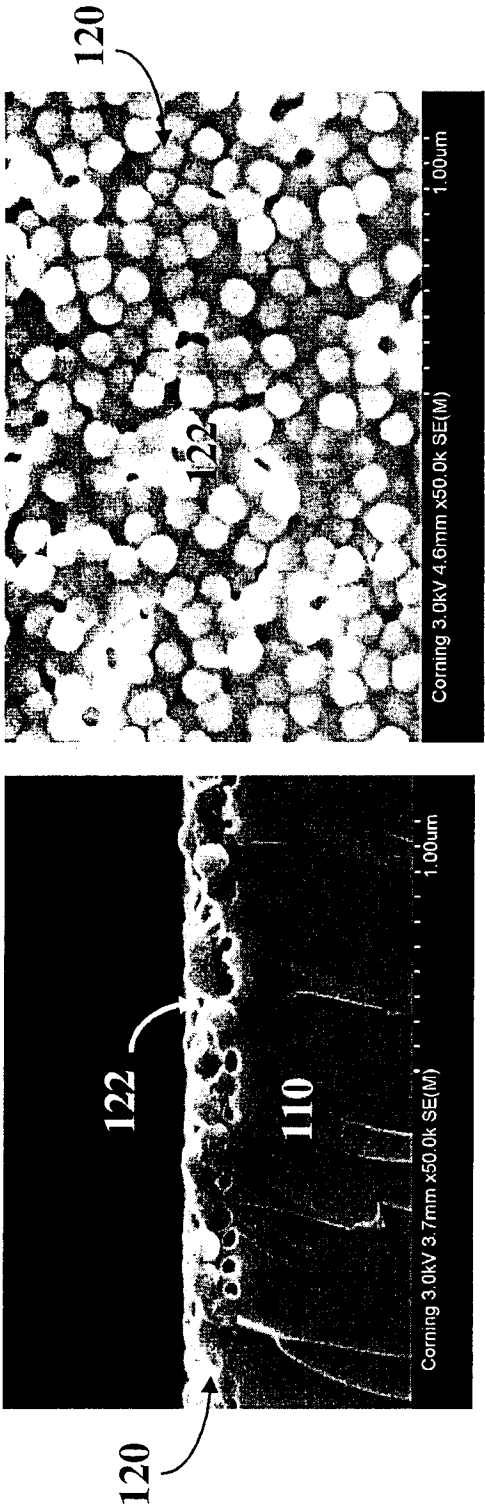




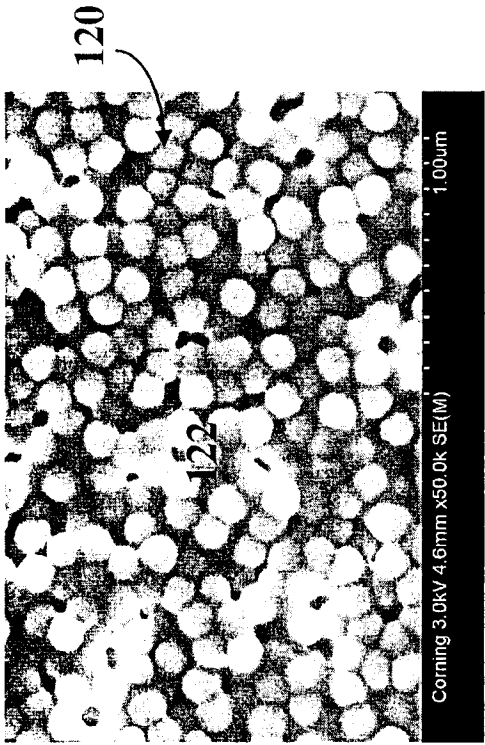
(a)

第2圖

(b)

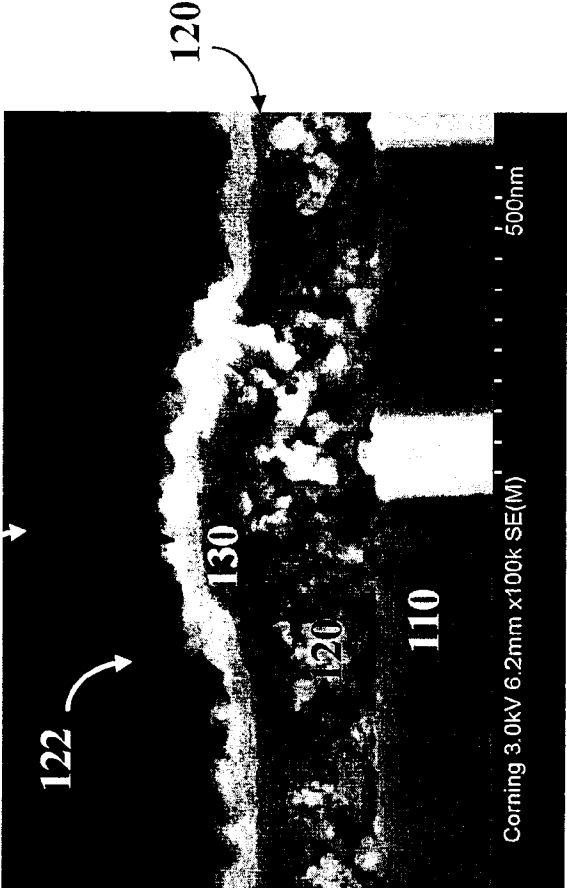


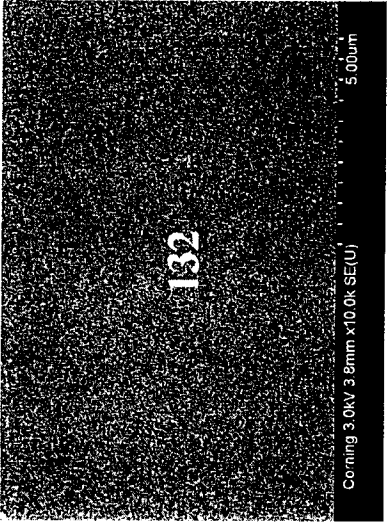
(c)



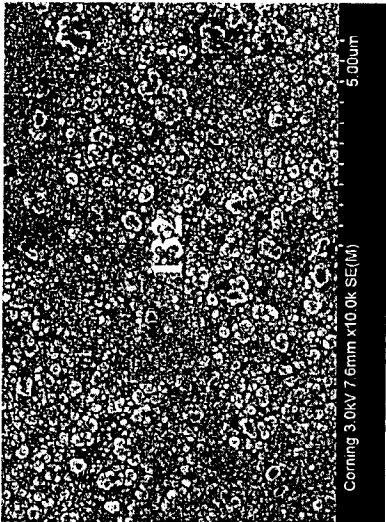
(d)

第3圖

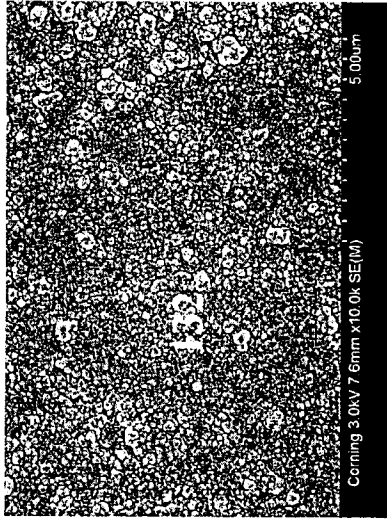




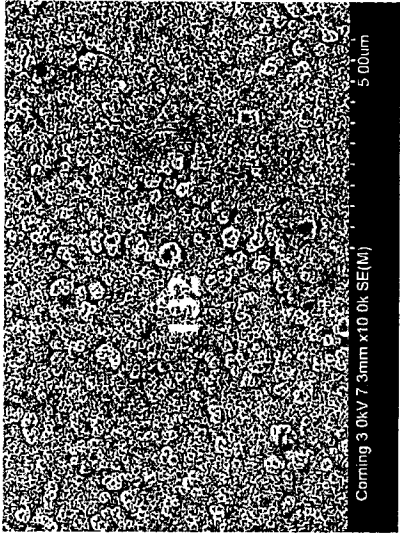
(a)



(c)



(b)



(d)

第4圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100	基板	110	基板
112	表面	115	表面
120	第一層	122	外表面
130	固定層	132	外表面
140	外層/外塗層	150	外表面

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無