



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105980323 A

(43)申请公布日 2016.09.28

(21)申请号 201480062442.7

(22)申请日 2014.09.12

(30)优先权数据

61/877,371 2013.09.13 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.05.13

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/055295 2014.09.12

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/038843 EN 2015.03.19

(71)申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72)发明人 J·阿明 A·M·马约利

C·A·保尔森 J·J·普莱斯

K·B·雷曼

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公  
司 31100

代理人 项丹 江磊

(51)Int.Cl.

G03C 17/22(2006.01)

G03C 17/36(2006.01)

G01N 3/42(2006.01)

H04M 1/725(2006.01)

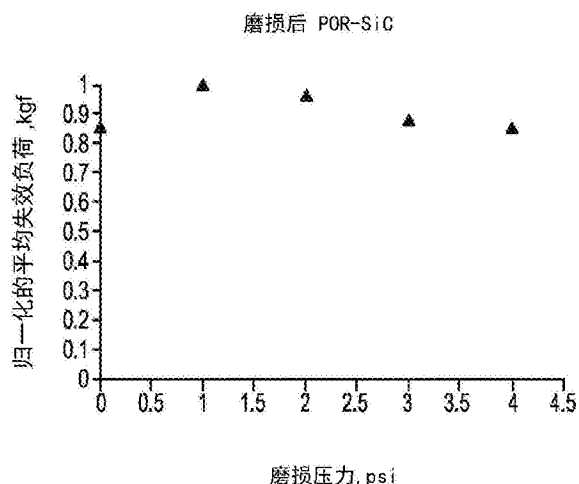
权利要求书3页 说明书30页 附图15页

### (54)发明名称

耐破裂的多层式基材及包含所述多层式基  
材的制品

### (57)摘要

本申请公开了一种多层式基材,其实施方式包含基材和设置于所述基材之上的层,其中,当将所述多层式基材装配于装置中并使所述装置从至少100cm的高度坠落至坠落表面上时,所述多层式基材能够承受所述坠落而不发生破裂。所述多层式基材的硬度可至少为大约12GPa或至少为大约20GPa。所述基材可包含无定形基材或晶体基材。无定形基材的例子包括玻璃,所述玻璃可选地经过化学强化。晶体基材的例子包括单晶基材(例如蓝宝石)和玻璃陶瓷。本申请还公开了包含所述多层式基材的制品和/或装置,以及这些装置的制造方法。



1. 一种多层式基材, 所述多层式基材包含:

具有朝外的表面的基材; 和

设置于所述朝外的表面上的层, 其中, 多层式结构的硬度沿着大约为100nm或更深的压痕深度至少为大约12GPa, 所述硬度由布氏压痕硬度测试测得, 且当将所述多层式基材装配于装置中并使所述装置从至少100cm的高度坠落至坠落表面上时, 所述多层式基材能够承受所述坠落而不发生破裂。

2. 如权利要求1所述的多层式基材, 其特征在于, 所述基材包含选自无定形基材或晶体基材的透明或不透明基材。

3. 如权利要求1或2所述的多层式基材, 其特征在于, 所述基材在一个或多个相反主表面的表面上具有平均断裂应变, 所述平均断裂应变为0.5%或更大。

4. 如权利要求2或3所述的多层式基材, 其特征在于, 所述无定形基材包含选自钠钙玻璃、碱金属铝硅酸盐玻璃、含碱金属的硼硅酸盐玻璃和碱金属铝硼硅酸盐玻璃的玻璃。

5. 如权利要求4所述的多层式基材, 其特征在于, 所述玻璃经过化学强化且包含压缩应力(CS)至少为250MPa的压缩应力层, 所述压缩应力层在经过化学强化的玻璃中从所述经过化学强化的玻璃的表面延伸至至少为10 $\mu$ m的层深度(DOL)。

6. 如权利要求2或3所述的多层式基材, 其特征在于, 所述晶体基材包含单晶基材或玻璃陶瓷基材。

7. 如前述权利要求中任一项所述的多层式基材, 其特征在于, 所述层的硬度沿着大约为100nm或更深的压痕深度至少为大约20GPa, 所述硬度由布氏压痕硬度测试测得。

8. 如前述权利要求中任一项所述的多层式基材, 其特征在于, 所述层的厚度至少为大约500nm。

9. 如前述权利要求中任一项所述的多层式基材, 其特征在于, 所述层包含金属氧化物、金属氮化物、金属氮氧化物、金属碳化物、金属硼化物、类金刚石碳或它们的组合, 其中, 所述金属选自B、Al、Si、Ti、V、Cr、Y、Zr、Nb、Mo、Sn、Hf、Ta和W。

10. 如前述权利要求中任一项所述的多层式基材, 其特征在于, 所述多层式基材的透射率至少为大约85%或小于大约10%。

11. 如前述权利要求中任一项所述的多层式基材, 其特征在于, 所述多层式基材还包含附加层, 其中, 所述附加层可设置于所述层上或所述层与所述基材之间。

12. 如权利要求11所述的多层式基材, 其特征在于, 所述层包含AlO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, 且所述附加层包含SiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中的一种。

13. 如权利要求11所述的多层式基材, 其特征在于, 所述层包含AlO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, 且所述多层式基材还包含第一附加层和第二附加层, 所述第一附加层包含SiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中的一种, 所述第二附加层包含SiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中的另一种。

14. 一种耐破裂制品, 所述耐破裂制品包含:

具有相反主表面的基材; 和

沉积于所述基材的第一相反主表面上的层,

其中, 所述制品的硬度沿着大约为100nm或更深的压痕深度至少为大约10GPa, 所述硬度由布氏压痕硬度测试测得, 且当将所述制品装配于装置中并使所述装置从至少100cm的高度坠落至坠落表面上时, 所述制品能够承受所述坠落而不发生破裂。

15. 如权利要求14所述的耐破裂制品,其特征在于,所述坠落表面包含沥青或180号砂纸。

16. 如权利要求14或15所述的耐破裂制品,其特征在于,所述基材包含透明或不透明基材,所述透明或不透明基材包含无定形基材或晶体基材。

17. 如权利要求14~16中任一项所述的耐破裂制品,其特征在于,所述基材在一个或多个相反主表面的表面上具有平均断裂应变,所述平均断裂应变为0.5%或更大。

18. 如权利要求16或17所述的耐破裂制品,其特征在于,所述无定形基材包含玻璃,所述玻璃可选地经过化学强化。

19. 如权利要求18所述的耐破裂制品,其特征在于,所述基材经过化学强化且包含压缩应力(CS)至少为250MPa的压缩应力层,所述压缩应力层在经过化学强化的玻璃中从经过化学强化的玻璃的表面延伸至至少为10 $\mu$ m的层深度(DOL)。

20. 如权利要求16或17所述的耐破裂制品,其特征在于,所述晶体基材包含蓝宝石。

21. 如权利要求14~20中任一项所述的耐破裂制品,其特征在于,所述层包含金属氧化物、金属氮化物、金属氮氧化物、金属碳化物、金属硼化物、类金刚石碳或它们的组合,其中,所述金属选自B、Al、Si、Ti、V、Cr、Y、Zr、Nb、Mo、Sn、Hf、Ta和W。

22. 如权利要求14~21中任一项所述的耐破裂制品,其特征在于,还具有耐受一种或多种来源于所述层的缺陷的缺陷穿透的性能。

23. 如权利要求22所述的耐破裂制品,其特征在于,所述一种或多种来源于层的缺陷包括以下缺陷中的至少一种:

由所述多层式基材与所述坠落表面的接触而引入所述层中的缺陷;和  
在坠落前就存在于所述层中的缺陷。

24. 如权利要求14~23中任一项所述的耐破裂制品,其特征在于,所述层基本上防止新缺陷被引入所述基材中。

25. 如权利要求14~24中任一项所述的耐破裂制品,其特征在于,所述多层式基材的透射率至少为85%。

26. 如权利要求14~25中任一项所述的耐破裂制品,其特征在于,所述装置包括电子装置。

27. 一种便携式装置,所述便携式装置包含:

基材,所述基材具有提供用户界面的主表面,且具有初始耐划痕性和初始耐冲击性;和  
位于所述主表面上的层,从而形成多层式基材,所述多层式基材具有改善的耐划痕性和改善的耐冲击性。

28. 如权利要求27所述的便携式装置,其特征在于,所述改善的耐冲击性包括平均弯曲强度,所述多层式基材磨损后的平均弯曲强度至少是所述多层式基材磨损前的平均弯曲强度的80%。

29. 如权利要求27或28所述的便携式装置,其特征在于,所述改善的耐划痕性包括硬度,所述硬度沿着大约为100nm或更深的压痕深度至少为大约10GPa,所述硬度由布氏压痕硬度测试测得。

30. 如权利要求27~29中任一项所述的便携式装置,其特征在于,所述便携式装置包括电子装置。

31. 如权利要求27~30中任一项所述的便携式装置,其特征在于,所述层包含对可能暴露于外部负荷的所述主表面的至少一部分进行覆盖的基本上连续的层。

32. 如权利要求27~31中任一项所述的便携式装置,其特征在于,所述基材在所述用户界面的至少一部分处是基本上透明的。

33. 一种装置,所述装置包含:

具有相反主表面的基材;和

设置于所述基材的第一相反主表面上的层,从而形成多层式基材,其中,当使所述装置从至少100cm的高度坠落至坠落表面上时,所述多层式基材能够承受所述坠落而不发生破裂。

## 耐破裂的多层式基材及包含所述多层式基材的制品

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请依据35 U.S.C. §119要求2013年9月13日提交的美国临时申请序列号61/877371的优先权,本申请以其内容为基础,并通过引用将其全文纳入本文。

[0003] 背景

[0004] 本发明涉及耐破裂的多层式基材、包含所述多层式基材的制品和装置、以及这些多层式基材、制品和/或装置的制造方法。更具体而言,本发明涉及包含基材和层的多层式基材,当将所述多层式基材装配于制品(例如电子装置、建筑结构、家用电器、汽车部件等)中并坠落至坠落表面上或暴露以使其它物体坠落至其上时,所述多层式基材能够承受所述坠落而不发生破裂。

[0005] 例如电子装置(例如手机、智能手机、平板电脑、视频播放器、信息终端装置、笔记本电脑等)、建筑结构(例如工作台面或墙壁)、家用电器(例如炉灶面、冰箱和洗碗机的门等)、信息显示器(例如白板)、汽车部件(例如仪表盘、挡风玻璃、车窗组件等)等制品中包含各种作为内部组件和外部组件的基材。当用于这些制品中时,基材可以是外壳或显示器的一部分。当用于显示器中时,基材可称为覆盖基材,且在一些例子中,基材可形成触摸模块的一部分。覆盖基材常常是透明的且具有耐划痕性。用作外壳的基材可形成外壳的侧面、背面和正面部分,且可具有耐划痕性和不透明性,而不是透明的。

[0006] 人们不断致力于使一些制品或制品的组件更轻更薄并具有更多的功能,用作覆盖基材或外壳基材的基材都越来越薄。随着基材越来越薄,它们也更加容易受到在结合有这些基材的制品的正常使用过程中发生的损坏的影响。开发具有改善的幸存能力(survivability)的基材变得越来越重要,特别是当基材要经受在“现实生活”里使用和应用中由例如沥青或混凝土等坚硬/锋利表面接触或掉落物体所导致的拉伸应力时。

[0007] 另外,需要这些基材具有耐受会导致磨损损伤的划痕和/或会导致单一事件划痕损伤的划痕的性能。单一事件划痕损伤可与磨损损伤形成对比。在一些情况中,用作例如电子装置等装置的外部组件的基材通常不会受到磨损损伤,因为磨损损伤通常是由具有坚硬对向面的物体(例如砂子、砾石和砂纸)的往返滑动接触而引起的。相反,覆盖基材通常只是经受例如手指等软物体的往返滑动接触。另外,在这些基材与层(或涂层)相结合の場合,磨损损伤会产生热量,所述热量会削弱这些层中的化学键并会导致剥落和其它类型的损伤。由于磨损损伤常常会经历一段很长的时间,设置于经历了磨损损伤的基材上的层也会发生氧化,这会进一步降低层的耐久性,从而降低多层式基材的耐久性。导致划痕损伤的单一事件与导致磨损损伤的事件通常涉及不同的条件,因此,经常用来防止磨损损伤的解决方案可能并不适合用来防止基材或多层式基材中的单一事件划痕损伤。另外,已知的划痕和磨损损伤解决方案常会牺牲光学性能,这在绝大部分基材、多层式基材或结合有所述基材和多层式基材的制品的使用中是无法接受的。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明的一种或多种实施方式涉及包含耐破裂的多层式基材的装置或制品,当使所述装置或制品从至少100cm的高度坠落至坠落表面(例如沥青或180号砂纸)上时,所述多

层式基材能够承受所述坠落而不发生破裂。多层式基材可包含具有相反主表面的基材和设置于第一相反主表面上的层。在一种或多种实施方式中,多层式基材具有第一平均弯曲强度,且在磨损后具有第二平均弯曲强度,其中,第二平均弯曲强度至少是第一平均弯曲强度的80%。多层式基材可基本上透明的,且/或可具有至少为90%的透射率。在一种或多种实施方式中,多层式基材可基本上是不透明的,且/或具有小于20%或小于10%的透射率。

[0010] 在一种或多种实施方式中,多层基材可具有耐受一种或多种缺陷由层进入基材的缺陷穿透的性能。这些缺陷可以由多层式基材与坠落表面的接触而引入层中,或者在进行冲击测试前就存在于层中。冲击测试包括坠落测试和使物体坠落至多层式基材上的测试。在一种或多种替代性的实施方式中,层可基本上防止基材中引入新的缺陷。

[0011] 在一种或多种实施方式中,基材可以是透明的或不透明的,且可包含无定形基材(例如钙钠玻璃、碱金属铝硅酸盐玻璃、含碱金属的硼硅酸盐玻璃和/或碱金属铝硼硅酸盐玻璃)、晶体基材(例如蓝宝石等单晶基材和/或玻璃陶瓷基材)或它们的组合。在一些实施方式中,基材的折射率在大约1.45~1.55的范围内。在其它实施方式中,基材在一个或多个相反主表面的表面上具有平均破裂应变,所述平均破裂应变为0.5%或更大。在使用无定形基材的场合,基材可以是经过可选的强化或化学强化的玻璃。例如,一些玻璃基材可包含在经过化学强化的玻璃内从经过化学强化的玻璃的表面延伸至层深度DOL(单位: $\mu\text{m}$ )的压缩应力(CS)层。所述CS可至少为250MPa且所述DOL可至少为10 $\mu\text{m}$ 或甚至 $\geq 75\mu\text{m}$ 。在一种或多种具体的实施方式中,CS<sub>s</sub>/DOL的比值可 $\leq 15$ ,其中,CS<sub>s</sub>表示基材表面的压缩应力。在更加特定的实施方式中,强化玻璃基材可具有应力曲线,以使位于表面以下50 $\mu\text{m}$ 的中间临界深度处的压缩应力CS<sub>b</sub>至少为CS<sub>s</sub>的5%。在一种或多种替代性的实施方式中,强化玻璃基材的压缩应力可在表面CS<sub>s</sub>处显示出尖峰。

[0012] 在一种或多种实施方式中,多层式基材包含单独存在或与基材相结合的层,所述层可显示出特定的硬度且使基材具有耐划痕性,所述硬度由布氏压痕硬度测试测得(如本文所述),例如,所述硬度沿着大约为100nm或更深(例如大约100nm~大约300nm、大约100nm~大约400nm、大约100nm~大约500nm或大约100nm~大约600nm)的压痕深度大于大约8GPa。在一些实施方式中,层或与基材(例如多层式基材)相结合的层的硬度沿着大约为100nm或更深的压痕深度(例如大约100nm~大约300nm、大约100nm~大约400nm、大约100nm~大约500nm或大约100nm~大约600nm)至少为大约10GPa、至少为大约15GPa、至少为大约20GPa或至少为大约23GPa,所述硬度由布氏压痕硬度测试测得。层可包含金属氧化物、金属氮化物、金属氮氧化物、金属碳化物、金属硼化物、类金刚石碳或它们的组合。示例性的金属包括B、Al、Si、Ti、V、Cr、Y、Zr、Nb、Mo、Sn、Hf、Ta和W。层可利用原子层沉积、化学气相沉积、物理气相沉积或热蒸发来形成。在一种或多种实施方式中,层还能够改善多层式基材的光学性能。在一个例子中,层可降低基材的反射率。

[0013] 在一种或多种实施方式中,多层式基材可包含一个或多个附加层。附加层可设置于层上、层与基材之间或既设置于层上也设置于层与基材之间。在一些实施方式中,一个或多个附加层可左右多层式基材的一种或多种光学性能(例如反射性、透射性、反射率、透射率、反射的颜色和/或透射颜色)。例如,一个或多个附加层的折射率可小于层的折射率。在另一种实施方式中,附加层的厚度也可与层的厚度不同或相同。一个或多个附加层的厚度和折射率可改变多层式基材的反射性、透射性、反射率、透射率、反射的颜色和/或透射颜

色。

[0014] 在一种变化形式中,一个或多个附加层可包含金属氧化物、金属氮化物、金属氮氧化物和/或它们的组合。示例性的金属包括B、Al、Si、Ti、V、Cr、Y、Zr、Nb、Mo、Sn、Hf、Ta和W。在一种或多种特定的实施方式中,层可包含 $AlO_xN_y$ ,而附加层可包含 $SiO_2$ 或 $Al_2O_3$ 。在另一种变化形式中,多层式基材可包含两个附加层且第一附加层可包含 $SiO_2$ 或 $Al_2O_3$ 中的一种,而第二附加层可包含 $SiO_2$ 或 $Al_2O_3$ 中的另一种。第一附加层和第二附加层也可包含相同的多层式基材。第一和第二附加层彼此之间可具有相同或不同的厚度,或者其厚度(第一或第二附加层的厚度或第一附加层加第二附加层的厚度)与层的厚度相同或不同。

[0015] 在一些实施方式中,附加层可包含裂纹减轻层且所述裂纹减轻层可设置于层与基材之间。2013年10月11日提交的美国专利申请第14/052055号、2013年10月14日提交的美国专利申请第14/053093号以及2013年10月14日提交的美国专利申请第14/053139号对裂纹减轻层的例子进行了描述,这些文件的内容通过引用纳入本文。

[0016] 本发明还提供了一种装置的制造方法。在一种或多种实施方式中,本方法包括提供包含相反主表面的基材;在第一相反主表面上设置如上所述的层以形成多层式基材,当将所述多层式基材装配于装置中并使所述装置与装配于其上的多层式基材一起在坠落测试中从至少100cm的高度坠落至坠落表面上时,所述多层式基材能够承受所述坠落而不发生破裂;将所述多层式基材装配于所述装置。

[0017] 本发明的另一个方面涉及一种便携式装置,所述便携式装置包含提供用户界面且具有初始的耐划痕性和初始的耐冲击性的基材,还包含设置于所述基材上的层,以形成具有改善的耐划痕性和改善的耐冲击性的多层式基材。在一种或多种实施方式中,改善的耐冲击性包括多层式基材磨损后的平均弯曲强度,该弯曲强度至少是所述多层式基材磨损前的平均弯曲强度的80%。改善的耐划痕性包括由布氏压痕硬度测试测得的硬度,所述硬度沿着大约为100或更深的压痕深度至少为大约20GPa。

[0018] 在以下的详细描述中给出了本发明的其他特征和优点,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。

[0019] 应理解,前面的一般性描述和以下的详细描述都仅仅是示例性的,用来提供理解权利要求的性质和特性的总体评述或框架。所附附图提供了对本发明的进一步理解,附图被结合在本说明书中并构成说明书的一部分。附图说明了本发明的一个或多个实施方式,并与说明书一起用来解释各种实施方式的原理和操作。

[0020] 附图的简要说明

[0021] 图1是一种或多种实施方式的多层式基材的侧视图。

[0022] 图1A是一种或多种实施方式的层的俯视图。

[0023] 图1B是图1A中所示的层沿直线1B-1B的截面图。

[0024] 图1C是一种或多种实施方式的层的俯视图。

[0025] 图1D是一种或多种实施方式的多层式基材的侧视图。

[0026] 图1E是一种或多种实施方式的多层式基材的侧视图。

[0027] 图1F是一种或多种实施方式的多层式基材的侧视图。

[0028] 图2是一种或多种实施方式的基材的示意图。

[0029] 图3是一种或多种实施方式的具有936MPa的CSs和80 $\mu$ m的DOL、厚度为1mm的强化玻璃基材的应力曲线图。

[0030] 图4是一种或多种实施方式的具有897MPa的CSs和108 $\mu$ m的DOL、厚度为1mm的强化玻璃基材的应力曲线图。

[0031] 图5是一种或多种实施方式的具有372MPa的CSs和80 $\mu$ m的DOL、厚度为1mm的强化玻璃基材的应力曲线图。

[0032] 图6是一种或多种实施方式的具有225MPa的CSs和112 $\mu$ m的DOL、厚度为1mm的强化玻璃基材的应力曲线图。

[0033] 图7是一种或多种实施方式的基材的压缩应力曲线图。

[0034] 图8是一种或多种实施方式的基材的压缩应力曲线图。

[0035] 图9显示了一种或多种实施方式的多层基材和已知基材在坠落测试中的表现。

[0036] 图10显示了一种或多种实施方式的多层式基材的磨损后强度和已知基材的磨损后强度。

[0037] 图11显示了一种或多种实施方式的多层式基材的磨损后强度和已知基材的磨损后强度。

[0038] 图12显示了实施例6的手机样品的幸存%。

[0039] 图13显示了实施例6的一些手机样品发生破裂时的坠落高度。

[0040] 图14显示了相比于裸露的玻璃基材,实施例N、O和P以及裸露的晶体基材在划痕深度上的减轻。

[0041] 图15A是实施例6的所选择的基材和实施例N的L\*a\*b色彩空间中的透射色彩坐标a\*和b\*的图。

[0042] 图15B是实施例6的所选择的基材和实施例O的L\*a\*b色彩空间中的透射色彩坐标a\*和b\*的图。

[0043] 图15C是实施例6的所选择的基材和实施例P的L\*a\*b色彩空间中的透射色彩坐标a\*和b\*的图。

[0044] 发明详述

[0045] 下面将详细说明实施方式,这些实施方式的例子在附图中示出。只要可能,在附图中使用相同的附图标记表示相同或相似的组件。

[0046] 本发明的第一方面涉及具有改善的幸存能力的多层式基材。如本文所用,“幸存能力”是指多层式基材在如上所述的坠落测试中或在一个物体坠落至多层基材上后能够耐受或承受坠落而不发生破裂的能力。如图1所示,多层式基材10可包括基材100和设置于其上的层200,根据基材100在制品和/或装置中的用途,其可被称作覆盖基材或外壳基材。基材100包含相反主表面110、112和相对次表面(未在图中显示)。层200在图1中显示为设置于第一相反主表面110上;但是,在设置于第一相反主表面110上之外或者不设置于第一相反主表面110上时,层200也可设置在第二相反主表面112上和/或一个或两个相对次表面上。

[0047] 在一种实施方式中,多层式基材可包含基材100和层200,互相结合的不同的层(包括层200、其它多层式基材层和/或薄膜层),如本文所述的基材和不连续的层200,和/或层200和不连续的其它层。

[0048] 术语“层”可包括单一层,或者可包括一个或多个亚层。这些亚层可彼此直接接触。

亚层可由相同材料或者多种不同材料形成。在一种或多种替代性的实施方式中,这些亚层之间可设置有不同材料的居间层。在一个或多个实施方式中,层可包括一个或多个毗邻且不间断的层以及/或者一个或多个不连续的间断层(例如由不同材料彼此相邻形成的层)。层或亚层可通过本领域已知的任何方法形成,包括离散沉积(discrete deposition)或连续沉积法。在一个或多个实施方式中,层可仅利用连续沉积法形成,或仅利用离散沉积法来形成。

[0049] 如本文所用,术语“设置”包括利用本领域已知的任何方法将材料涂覆、沉积和/或形成到表面上。设置的材料可构成本文所定义的层。词语“设置在……上”包括如下情形:将材料形成到表面上,以使材料直接接触表面,还包括如下情形:使材料在表面上形成,在设置的材料与表面之间有一种或多种居间材料。居间材料可构成本文所定义的层。

[0050] 关于“不连续的层”,这些层可包括未完全覆盖基材100的表面的层或包括未被完全被层覆盖的基材100的区域。例如,如图1A和1B所示,可将层200以离散的材料块的形式设置于基材100之上,这些材料块彼此不连接,在层200的块之间留下基材100上未被覆盖的空间210。或者,如图1C所示,层200可以横跨基材100表面的离散线的形式设置,以使层200的线之间存在未覆盖的空间210。在一些例子中,层200的离散线可相交,以使层200在基材100上形成黏接层,尽管在这些线条之间存在未覆盖的空间210。

[0051] 基材

[0052] 如本文在其它方面所述,基材100可作为外壳基材或覆盖基材用于制品和/或装置中(例如在显示器中)。当用于显示器中时,基材100可构成触摸模块的一部分。作为外壳基材用于制品和/或装置中的基材100可构成外壳的侧表面、背表面和/或前表面的至少一部分。

[0053] 基材100可包含无定形基材、晶体基材或它们的组合。基材100可由人工材料和/或天然材料形成。在一些特定的实施方式中,基材100可特定地排除塑料和/或金属基材。在一种或多种实施方式中,基材的折射率在大约1.45~大约1.55的范围内。在特定的实施方式中,基材100可在一个或多个相反主表面上具有平均破裂应变,所述平均破裂应变为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%或更大或甚至2%或更大,所述破裂应变是利用球叠环测试(ball-on-ring testing)使用至少5个、至少10个、至少15个或至少20个样品来测得的。在特定的实施方式中,基材100可在一个或多个相反主表面上具有平均破裂应变,所述平均破裂应变为大约1.2%、大约1.4%、大约1.6%、大约1.8%、大约2.2%、大约2.4%、大约2.6%、大约2.8%或大约为3%或更大。

[0054] 在一种或多种实施方式中,无定形基材可包含玻璃,所述玻璃可以是经过强化的或未经过强化的。合适的玻璃的例子包括钠钙玻璃、碱金属铝硅酸盐玻璃、含碱金属的硼硅酸盐玻璃和碱金属铝硼硅酸盐玻璃。在一些变化形式中,玻璃可不含氧化锂。在一种或多种替代性的实施方式中,基材100可包含例如玻璃陶瓷基材等晶体基材(可以是经过强化的或未经过强化的),或者可包含例如蓝宝石等单晶结构。在一种或多种特定的实施方式中,基材100包含无定形基底(例如玻璃)和晶体包层(例如蓝宝石层、多晶氧化铝层和/或尖晶石( $MgAl_2O_4$ )层)。

[0055] 基材100可基本上是平面的或片状的,但其他实施方式可使用弯曲的或者经过其

他方式成形或雕刻的基材。基材100可基本上是光学澄清的、透明的以及不发生光散射的。在这些实施方式中,基材在可见光谱内(例如380nm~780nm)的平均透射率可为大约85%或更大、大约86%或更大、大约87%或更大、大约88%或更大、大约89%或更大、大约90%或更大、大约91%或更大或者大约92%或更大。在一种或多种替代性的实施方式中,基材100可以是不透明的,或者在可见光谱内(例如380nm~780nm)的平均透射率小于大约10%、小于大约9%、小于大约8%、小于大约7%、小于大约6%、小于大约5%、小于大约4%、小于大约3%、小于大约2%、小于大约1%或小于大约0%。基材100可选地具有颜色,例如白色、黑色、红色、蓝色、绿色、黄色、橙色等。如本文所用,术语“透光率”是指光透过介质的量。透光率的测量值是光进入介质的量与光离开介质的量(未被介质反射或吸收的量)之间的差值。术语“平均透光率”是指透光率的光谱平均值乘以发光效率函数,如CIE标准观察者所述。如本文所用,术语“透射率”定义为给定波长范围内的入射光功率透过材料(例如制品、无机氧化物基材、多层式基材或其部分)的百分比。类似的,术语“反射率”定义为给定波长范围内的入射光功率从材料(例如制品、无机氧化物基材、多层式基材或其部分)反射的百分比。透射率和反射率由特定的线宽测得。在一种或多种实施方式中,表征透射率和反射率的光谱分辨率小于5nm或0.02eV。

[0056] 附加地或替代地,出于美观和/或功能原因,基材100的厚度可沿着其一个或多个维度变化。例如,基材100的边缘可比基材100更靠中心的区域更厚一些。基材100的长度、宽度和厚度尺寸也可根据多层式基材10的应用或用途而改变。

[0057] 基材100可采用各种不同的方法来提供。例如,当基材100包含例如玻璃等无定形基材时,各种成形方法可包括浮法玻璃法和下拉法,例如熔合拉制法和狭缝拉制法。

[0058] 由浮法玻璃法制造的玻璃基材可通过光滑表面来表征,且均匀的厚度可通过使熔融玻璃在熔融金属(通常是锡)床上浮动来制造。在一种示例性的方法中,将熔融玻璃进料到熔融锡床表面上,形成浮动玻璃带。随着玻璃带沿着锡浴流动,温度逐渐降低直至玻璃带固化成可从锡上提举至辊上的固体玻璃基材。一旦离开浴,可以对玻璃基材进行进一步冷却和退火以降低内应力。

[0059] 下拉法生产的具有均匀厚度的玻璃基材具有较原始的表面。因为玻璃基材的平均弯曲强度受到表面缺陷的量和尺寸的控制,因此接触程度最小的相对原始的表面具有较高的初始强度。当进一步对该高强度玻璃基材进行强化(例如化学强化)时,所得到的强度可以高于表面已经进行过磨光和抛光的玻璃基材的强度。可以将下拉法制造的玻璃基材拉至厚度小于大约2mm。另外,下拉玻璃基材具有非常平坦、光滑的表面,其可用于其最终应用而不需要进行昂贵的打磨和抛光。

[0060] 例如,熔合拉制法使用拉制槽,所述拉制槽具有用来接收熔融玻璃原材料的通道。所述通道在顶部在通道的两侧沿着通道的长度方向具有开放的堰。当用熔融材料填充通道时,熔融玻璃从堰上溢流。在重力的作用下,熔融玻璃从拉制槽的外表面以两股流动玻璃膜的形式流下。拉制槽的这些外表面向下和向内延伸,以使它们在拉制槽下方的边缘处汇合。两股流动玻璃膜在该边缘处汇合并熔合以形成单个流动玻璃基材。熔合拉制法的优点在于:由于从通道溢流的两股玻璃膜熔合在一起,因此所得到的玻璃板的任一外表面都没有与设备的任意部件相接触。因此,熔合拉制玻璃基材的表面性质不受到这种接触的影响。

[0061] 狭缝拉制法与熔合拉制法不同。在狭缝拉制法中,向拉制槽提供熔融原材料玻璃。

拉制容器的底部具有开放狭缝,所述开放狭缝具有沿着狭缝的长度方向延伸的喷嘴。熔融玻璃流过狭缝/喷嘴,作为连续基材被向下拉制并进入退火区。

[0062] 一旦成形,可对基材进行强化以形成强化玻璃基材。如本文所用,术语“强化玻璃基材”可指已经经过化学强化的基材,例如通过离子交换将基材表面中较小离子交换成较大离子。但是,也可利用本领域已知的其他强化方法来形成强化玻璃基材,例如热退火,或者利用基材不同部分之间热膨胀系数的错配来产生压缩应力区域和中心张力区域。

[0063] 可通过离子交换法对玻璃基材进行化学强化。在该方法中,玻璃基材的表面层中的离子可被具有相同价态或氧化态的更大的离子取代(或交换)。在玻璃基材包含碱金属铝硅酸盐玻璃的实施方式中,玻璃表面层中的离子以及较大离子是一价的碱金属阳离子,例如 $\text{Li}^+$ (当存在于玻璃中时)、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 和 $\text{Cs}^+$ 。或者,表面层中的一价阳离子可被例如 $\text{Ag}^+$ 等碱金属阳离子以外的一价阳离子取代。

[0064] 离子交换法通常这样进行:将玻璃基材浸泡在熔融盐浴中,所述熔融盐浴含有将与玻璃基材中的较小离子进行交换的较大离子。本领域技术人员应理解,离子交换法的参数包括但不限于浴的组成和温度、浸泡时间、所述玻璃在一种或多种盐浴中的浸泡次数、多种盐浴的使用、其它的步骤(例如退火、洗涤等),这些参数通常是根据以下因素确定的:玻璃基材的组成、欲通过强化操作获得的玻璃基材的压缩层深度和压缩应力。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:在至少一种包含盐的熔融浴中进行浸泡,所述盐例如但不限于较大碱金属离子的硝酸盐、硫酸盐和盐酸盐。熔融盐浴的温度通常在大约 $380^\circ\text{C}$ ~大约 $450^\circ\text{C}$ 的范围内,而浸泡时间在大约15分钟~大约40小时的范围内。但是,也可以采用不同于上文所述的温度和浸泡时间。

[0065] 另外,在以下文献中描述了在多离子交换浴中浸泡玻璃基材且在浸泡之间进行洗涤和/或退火步骤的离子交换法的非限制性示例:由Douglas C.Allan等人于2009年7月10日提交的美国专利申请第12/500650号,题为《用于消费用途的具有压缩表面的玻璃》(Glass with Compressive Surface for Consumer Applications),其要求于2008年7月11日提交的美国临时专利申请第61/079995号的优先权,其中通过在具有不同浓度的盐浴中多次浸泡,相继进行离子交换处理,从而对该玻璃基材进行强化;以及Christopher M.Lee等人于2012年11月20日获得授权的美国专利8312739,题为《用于玻璃化学强化的两步离子交换》(Dual Stage Ion Exchange for Chemical Strengthening of Glass),其要求于2008年7月29日提交的美国临时专利申请第61/084398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,然后在第二浴中浸泡,所述第二浴的流出离子的浓度小于第一浴。美国专利申请第12/500650号和美国专利第8312739号的内容通过引用全文纳入本文。

[0066] 可基于中心张力(CT)、压缩应力(CS)、层深度(DOL)和压缩层深度(DOC)等参数对通过离子交换获得的化学强化程度进行量化。压缩应力、DOL和DOC由本领域已知的方式测得。此类方法包括但不限于,使用例如鲁机欧有限公司(Luceo,日本东京)制造的FSM-6000或者类似的商用仪器,来进行表面应力的测量(FSM),测量压缩应力和层深度的方法如ASTM 1422C-99所述,题为《用于化学强化的平坦玻璃的标准规格》和ASTM 1279.19779《用于退火的、热强化的、完全回火的平坦玻璃中的边缘和表面应力的非破坏性光弹性测量的标准测试方法》,其全文通过引用结合入本文。表面应力测量依赖于对应力光学系数(SOC)的精确

测量,其与玻璃基材的双折射相关。SOC则使用本领域已知的那些方法来进行测量,例如纤维和四点弯曲法(这些方法如ASTM标准C770-98(2008)所述,题为《测试玻璃应力-光学系数的标准测试方法》(Standard Test Method for Measurement of Glass Stress-Optical Coefficient),其全文通过引用结合入本文)和大圆柱体法。

[0067] CS可在表面附近或者在强化玻璃内的不同深度处测量。最大压缩应力值可包括在强化玻璃基材表面测得的压缩应力(CS<sub>s</sub>)。以DOL表征的压缩应力层的厚度可使用例如FSM-6000等市售的仪器通过表面应力计(FSM)测量来确定。压缩应力也可以用DOC表征,这是指玻璃中的应力从压缩应力转化为拉伸应力时的深度。在DOC处,应力从正应力(压缩应力)转化为负应力(拉伸应力),因此其数值为0。在一些例子中,CT可由压缩应力CS、厚度t和DOL计算得到,它是为玻璃基材内邻近压缩应力层的内核区域计算的。CS与中心张力CT的关系由表达式(1)给出:

$$[0068] \quad CT = (CS \cdot DOL) / (t - 2DOL) \quad (1),$$

[0069] 其中t表示玻璃制品的厚度,以微米( $\mu\text{m}$ )表示。在本文的各个部分,中心张力CT和压缩应力CS在这里以兆帕(MPa)表示,厚度t以微米( $\mu\text{m}$ )或毫米(mm)表示,层深度DOL以微米( $\mu\text{m}$ )表示。当使用DOC时,其也可以微米表示( $\mu\text{m}$ )。

[0070] 在一种实施方式中,强化玻璃基材100的表面压缩应力可以是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。强化玻璃基材的压缩层深度可以是10 $\mu\text{m}$ 或更大、15 $\mu\text{m}$ 或更大、20 $\mu\text{m}$ 或更大(例如25 $\mu\text{m}$ 、30 $\mu\text{m}$ 、35 $\mu\text{m}$ 、40 $\mu\text{m}$ 、45 $\mu\text{m}$ 、50 $\mu\text{m}$ 或更大),并且/或者中心张力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)但小于100MPa(例如95、90、85、80、75、70、65、60、55MPa或更小)。在一种或多种特定的实施方式中,强化玻璃基材具有以下参数中的一种或多种:大于500MPa的表面压缩应力、大于15 $\mu\text{m}$ 的压缩层深度和大于18MPa的中心张力。

[0071] 强化玻璃基材的一种或多种具体实施方式的截面示意图示于图2。强化玻璃基材300具有厚度t、第一表面310和第二表面312。强化玻璃基材300具有从第一表面310向玻璃基材300体积内部延伸至层深度DOC<sub>1</sub>的第一压缩层320。在图2所示的实施方式中,强化玻璃基材300还具有从第二表面312延伸至第二层深度DOL<sub>2</sub>的第二压缩层322。强化玻璃基材300还具有位于压缩层320与322之间的中心区域330。中心区域330处于拉伸应力或中心张力(CT)下,其分别平衡或抵消层320和322的压缩应力。

[0072] 在图2所示的实施方式中,强化玻璃基材300在压缩应力层320和322中包含中间临界深度CD<sub>1</sub>和CD<sub>2</sub>。无意受限于理论,不论是否存在层200(未在图中示出),这些中间临界深度CD<sub>1</sub>和CD<sub>2</sub>以及这些临界深度处的压缩应力都足以增加强化玻璃基材300的幸存能力。

[0073] 在一种或多种实施方式中,强化玻璃基材300可包含表面CS(CS<sub>s</sub>)和大于或等于75 $\mu\text{m}$ 的DOL,其中,CS<sub>s</sub>/DOL的比值 $\leq 15$ 、或甚至 $\leq 12$ 。在一些例子中,CS<sub>s</sub>/DOL的比值可在大约0.1~大约12的范围内。在一种具体的实施方式中,强化玻璃基材300可具有应力曲线,以使表面以下50 $\mu\text{m}$ 的中间临界深度处的压缩应力CS<sub>b</sub>至少为CS<sub>s</sub>的5%、至少为CS<sub>s</sub>的10%、至少为CS<sub>s</sub>的25%或在CS<sub>s</sub>的大约25%~大约75%的范围内。在一些实施方式中,DOL可在大约80~大约120 $\mu\text{m}$ 的范围内。CS<sub>s</sub>可 $\geq 250\text{MPa}$ 或在大约350MPa~大约500MPa的范围内。在一些例子

中,  $CS_s$  可  $\geq 500\text{MPa}$  (例如为大约  $700 \sim$  大约  $1200\text{MPa}$ )。在一种或多种实施方式中,  $CS_b$  可在大约  $70\text{MPa} \sim$  大约  $200\text{MPa}$  的范围内。

[0074] 如附图进一步所示, 图3~6显示了具有深DOL (例如  $DOL \geq 75\mu\text{m}$ ) 且厚度为  $1\text{mm}$  的强化碱金属铝硅酸盐玻璃基材的应力曲线。如图3所示,  $CS_s$  为  $936\text{MPa}$  且DOL为  $80\mu\text{m}$  的强化玻璃基材的压缩应力在玻璃基材的表面具有尖峰或增大。在  $50\mu\text{m}$  的中间深度处, 存在大约  $100\text{MPa}$  的压缩应力  $CS_b$ 。与图3所示的玻璃基材相似, 图4表示在表面具有压缩应力尖峰的强化玻璃基材。 $CS_s$  为  $897\text{MPa}$  且DOL为  $108\mu\text{m}$  的强化玻璃基材在  $50\mu\text{m}$  的深度处的压缩应力为大约  $100\text{MPa}$ 。图5和图6表示不在表面具有压缩应力尖峰的强化玻璃基材。图5所示的强化玻璃基材的  $CS_s$  为  $372\text{MPa}$ 、DOL为  $80\mu\text{m}$  且在  $50\mu\text{m}$  的CD处的  $CS_b$  为大约  $100\text{MPa}$ 。图6所示的强化玻璃基材的  $CS_s$  为  $225\text{MPa}$ 、DOL为  $112\mu\text{m}$  且在  $50\mu\text{m}$  的CD处的  $CS_b$  为大约  $110\text{MPa}$ 。

[0075] 在一种或多种实施方式中, 强化玻璃基材可具有至少一个从基材表面向基材内部延伸至至少为大约  $45\mu\text{m}$  的DOC处的深压缩层。在一种实施方式中, 强化玻璃基材的压缩应力曲线包含从表面延伸至压缩深度DOC处的单一线性区段。或者, 强化玻璃基材的压缩应力曲线包含两个近似线性部分: 第一部分从表面延伸至相对较浅的深度且具有陡峭的斜率; 而第二部分从较浅的深度延伸至压缩深度。在一些实施方式中, 本文所述的强化玻璃基材的最大压缩应力  $CS_s$  至少为大约  $150\text{MPa}$ 。在一些实施方式中, 最大压缩应力  $CS_s$  至少为大约  $210\text{MPa}$ , 在其它实施方式中, 至少为大约  $300\text{MPa}$ 。在一些实施方式中, 最大压缩应力  $CS_s$  位于表面 (图2中的310、312)。然而, 在其它实施方式中, 最大压缩  $CS_s$  可位于强化玻璃基材的压缩区域 (320、322) 内, 且位于表面以下一定深度处。压缩区域从强化玻璃基材的表面延伸至至少为大约  $45\mu\text{m}$  的压缩深度DOC处。在一些实施方式中, DOC至少为大约  $60\mu\text{m}$ 。在其它实施方式中, DOC至少为大约  $70\mu\text{m}$ , 在一些实施方式中, 至少为大约  $80\mu\text{m}$ , 在另一些实施方式中, DOC至少为大约  $90\mu\text{m}$ 。在某些实施方式中, 压缩深度DOC至少为大约  $100\mu\text{m}$ , 而在一些实施方式中至少为大约  $140\mu\text{m}$ 。在某些实施方式中, 压缩深度的最大值为大约  $100\mu\text{m}$ 。

[0076] 压缩应力随着强化玻璃基材表面以下位置的深度的变化而变化, 在压缩区域 (图2中的330) 中绘制出压缩应力曲线。如2014年6月19日提交的题为《具有深压缩深度的强化玻璃》(Strengthened Glass with Deep Depth of Compression) 的美国专利申请第62/014464中所描述的那样, 强化玻璃基材可具有特定的压缩应力, 通过引用将该文件纳入本文。如图7所示意, 在一些实施方式中, 压缩区域内的压缩应力曲线基本上是线性的。在图7中, 压缩应力基本上呈线性, 形成一条具有以  $\text{MPa}/\mu\text{m}$  为单位的斜率  $m_a$  的直线a, 所述直线与纵轴y(CS)相交于  $CS_s$ 。CS曲线a与x轴相交于压缩深度DOC。总应力在该点处为0。在DOC以下, 玻璃制品处于张力  $CT$  中, 到达中心值  $CT$ 。在一种非限定性的实施方式中, 可存在亚区, 其中的张力在0至不超过与  $CT$  相等的最大张力 (绝对值) 的范围内变化; 还可存在这样一个区域, 其中的张力基本上是不变的且与  $CT$  相等。

[0077] 在一些实施方式中, 本发明的玻璃制品的压缩应力曲线a的斜率  $m_a$  在特定的范围内。图7中, 例如, 线a的斜率  $m_a$  位于上边界  $\delta_2$  和下边界  $\delta_1$  之间, 即  $\delta_2 \geq m_a \geq \delta_1$ 。在一些实施方式中,  $2\text{MPa}/\mu\text{m} \leq m_a \leq 200\text{MPa}/\mu\text{m}$ 。在一些实施方式中,  $2\text{MPa}/\mu\text{m} \leq m_a \leq 8\text{MPa}/\mu\text{m}$ , 在一些实施方式中,  $3\text{MPa}/\mu\text{m} \leq m_a \leq 6\text{MPa}/\mu\text{m}$ , 在其它实施方式中,  $2\text{MPa}/\mu\text{m} \leq m_a \leq 4.5\text{MPa}/\mu\text{m}$ 。

[0078] 在某些实施方式中, 斜率  $m_a$  小于大约  $1.5\text{MPa}/\mu\text{m}$ , 在一些实施方式中, 为大约  $0.7\text{MPa}/\mu\text{m} \sim$  大约  $2\text{MPa}/\mu\text{m}$ 。当斜率  $m_a$  具有这些值且压缩深度DOC至少为大约  $100\mu\text{m}$  时, 对于

可能广泛存在于某些装置设计的现场失效中的至少一种失效模式(例如非常深的穿刺),强化玻璃的耐受能力特别有优势。

[0079] 在其它实施方式中,如图8所示意,压缩应力曲线是多种基本上呈线性的函数的结合。如图8所示,压缩应力曲线具有第一区段或部分a'和第二区段或部分b。第一部分a在玻璃制品的强化表面至深度 $d_a$ 之间基本上呈线性。部分a'具有斜率 $m_{a'}$ 且与y轴相交于CSs。压缩应力曲线的第二部分b大致从深度 $d_a$ 延伸至压缩深度DOC并具有斜率 $m_b$ 。位于深度 $d_a$ 处的压缩应力 $CS(d_a)$ 由以下的表达式给出:

[0080]  $CS(d_a) \approx CS_s - d_a(m_{a'})$  (7)。

[0081] 在一些实施方式中,深度 $d_a$ 在大约 $3\mu m$ ~大约 $8\mu m$ 的范围内,即 $3\mu m \leq d_a \leq 8\mu m$ 。在其它实施方式中, $3\mu m \leq d_a \leq 10\mu m$ 。在其它实施方式中, $3\mu m \leq d_a \leq 12\mu m$ 。

[0082] 在一些实施方式中,压缩应力曲线可包含附加区段。在一些实施方式中,压缩应力的不同的线性部分或区段可由过渡区段(未在图中示出)来连接,在所述过渡区段中,曲线的斜率从第一斜率过渡至第二斜率(即从 $m_{a'}$ 至 $m_b$ )。

[0083] 如图8所示,压缩应力曲线部分a'的斜率比部分b的斜率要陡峭得多,即 $|m_{a'}| \geq |m_b|$ 。这相当于以下情况:由连续进行的多离子交换过程形成了在玻璃制品表面具有“尖峰”的压缩应力曲线,以使表面具有足够的压缩应力来耐受由冲击产生的一些缺陷的引入或生长。

[0084] 在一些实施方式中,本文所述的玻璃制品的压缩应力曲线a和b分别具有斜率 $m_{a'}$ 和 $m_b$ ,且都在特定的范围内。在图8中,例如,线a'的斜率 $m_{a'}$ 位于上边界 $\delta_3$ 和下边界 $\delta_4$ 之间,而线b的斜率 $m_b$ 位于上边界 $\delta_5$ 和下边界 $\delta_6$ 之间,即 $\delta_4 \geq m_{a'} \geq \delta_3$ 以及 $\delta_6 \geq m_b \geq \delta_5$ 。在一些实施方式中, $40\text{MPa}/\mu m \leq m_{a'} \leq 200\text{MPa}/\mu m$ ,而 $2\text{MPa}/\mu m \leq m_b \leq 8\text{MPa}/\mu m$ 。在一些实施方式中, $40\text{MPa}/\mu m \leq m_{a'} \leq 120\text{MPa}/\mu m$ ,而在一些实施方式中, $50\text{MPa}/\mu m \leq m_{a'} \leq 120\text{MPa}/\mu m$ 。

[0085] 在一些实施方式中,玻璃基材的压缩区域在玻璃制品的表面的压缩应力 $CS_s$ 至少为大约150MPa,其中,压缩区域从表面延伸至至少为大约 $45\mu m$ 的压缩深度DOC,且其压缩应力曲线的第一部分从表面延伸至至少为大约 $45\mu m$ 的深度 $d_a$ 并具有斜率 $m_a$ ,其中, $2\text{MPa}/\mu m \leq m_a \leq 8\text{MPa}/\mu m$ ,且所述压缩应力曲线可选地具有第二部分a',所述第二部分a'从表面延伸至至少为大约 $3\mu m$ 的深度 $d_{a'}$ ,其中, $40\text{MPa}/\mu m \leq m_{a'} \leq 200\text{MPa}/\mu m$ (或 $40\text{MPa}/\mu m \leq m_{a'} \leq 120\text{MPa}/\mu m$ 或 $3\text{MPa}/\mu m \leq m_a \leq 6\text{MPa}/\mu m$ )。在一些实施方式中,压缩应力曲线包含:第一部分a,所述第一部分a从表面延伸至深度 $d_a$ 并具有斜率 $m_a$ ,其中, $3\mu m \leq d_a \leq 8\mu m$ 且 $40\text{MPa}/\mu m \leq m_a \leq 200\text{MPa}/\mu m$ (或 $40\text{MPa}/\mu m \leq m_a \leq 120\text{MPa}/\mu m$ 或 $50\text{MPa}/\mu m \leq m_a \leq 120\text{MPa}/\mu m$ );和第二部分b,所述第二部分b从 $d_a$ 延伸至不超过压缩深度DOC并具有斜率 $m_b$ ,其中, $2\text{MPa}/\mu m \leq m_b \leq 8\text{MPa}/\mu m$ 。

[0086] 深度 $d_a$ 可与压缩深度相同,第一部分a从表面延伸至 $d_a$ 。在一些实施方式中,第二部分a'从表面延伸至深度 $d_{a'}$ ,第一部分a从 $d_{a'}$ 延伸至不超过深度 $d_a$ 。厚度可在大约0.1mm~大约1.5mm的范围内。

[0087] 可用于本文所述的强化玻璃基材的示例性的可离子交换的玻璃可包括碱金属铝硅酸盐玻璃组合物或碱金属铝硼硅酸盐玻璃组合物,但也可考虑其他玻璃组合物。如本文所用,“可离子交换”是指玻璃基材能够通过尺寸更大或更小的同价态阳离子来交换位于玻璃基材表面处或附近的阳离子。在一种或多种实施方式中,用于形成玻璃基材的玻璃组合物可具有至少为130千泊的液相线粘度。一种示例性玻璃组成包含 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Na}_2\text{O}$ ,其中,

( $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ )  $\geq 66$  摩尔%, 且  $\text{Na}_2\text{O} \geq 9$  摩尔%。在一种实施方式中, 强化玻璃基材包含具有至少 6 重量% 的氧化铝的玻璃组合物。在另一种实施方式中, 强化玻璃基材(或非强化玻璃基材)包含具有一种或多种碱土金属氧化物的玻璃组合物, 以使碱土金属氧化物的含量至少为 5 重量%。在一些实施方式中, 合适的玻璃组合物还包含  $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$  和  $\text{CaO}$  中的至少一种。在一种具体的实施方式中, 用于强化玻璃基材(或非强化玻璃基材)中的玻璃组合物可包含 61~75 摩尔% 的  $\text{SiO}_2$ 、7~15 摩尔% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0~12 摩尔% 的  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、9~21 摩尔% 的  $\text{Na}_2\text{O}$ 、0~4 摩尔% 的  $\text{K}_2\text{O}$ 、0~7 摩尔% 的  $\text{MgO}$  和 0~3 摩尔% 的  $\text{CaO}$ 。

[0088] 另一种适用于强化玻璃基材或非强化玻璃基材的示例性的玻璃组合物包含: 60~70 摩尔% 的  $\text{SiO}_2$ 、6~14 摩尔% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0~15 摩尔% 的  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、0~15 摩尔% 的  $\text{Li}_2\text{O}$ 、0~20 摩尔% 的  $\text{Na}_2\text{O}$ 、0~10 摩尔% 的  $\text{K}_2\text{O}$ 、0~8 摩尔% 的  $\text{MgO}$ 、0~10 摩尔% 的  $\text{CaO}$ 、0~5 摩尔% 的  $\text{ZrO}_2$ 、0~1 摩尔% 的  $\text{SnO}_2$ 、0~1 摩尔% 的  $\text{CeO}_2$ 、小于 50ppm 的  $\text{As}_2\text{O}_3$  和小于 50ppm 的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 其中,  $12 \text{ 摩尔} \% \leq (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 20 \text{ 摩尔} \%$  且  $0 \text{ 摩尔} \% \leq (\text{MgO} + \text{CaO}) \leq 10 \text{ 摩尔} \%$ 。

[0089] 另一种适用于强化玻璃基材或非强化玻璃基材的示例性的玻璃组合物包含: 63.5~66.5 摩尔% 的  $\text{SiO}_2$ 、8~12 摩尔% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0~3 摩尔% 的  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、0~5 摩尔% 的  $\text{Li}_2\text{O}$ 、8~18 摩尔% 的  $\text{Na}_2\text{O}$ 、0~5 摩尔% 的  $\text{K}_2\text{O}$ 、1~7 摩尔% 的  $\text{MgO}$ 、0~2.5 摩尔% 的  $\text{CaO}$ 、0~3 摩尔% 的  $\text{ZrO}_2$ 、0.05~0.25 摩尔% 的  $\text{SnO}_2$ 、0.05~0.5 摩尔% 的  $\text{CeO}_2$ 、小于 50ppm 的  $\text{As}_2\text{O}_3$  和小于 50ppm 的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 其中,  $14 \text{ 摩尔} \% \leq (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 18 \text{ 摩尔} \%$  且  $2 \text{ 摩尔} \% \leq (\text{MgO} + \text{CaO}) \leq 7 \text{ 摩尔} \%$ 。

[0090] 在一种具体实施方式中, 适用于强化玻璃基材或非强化玻璃基材的碱金属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% 的  $\text{SiO}_2$ , 在另一些实施方式中至少 58 摩尔% 的  $\text{SiO}_2$ , 在又一些实施方式中至少 60 摩尔% 的  $\text{SiO}_2$ , 其中

比例  $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3}{\sum \text{改性剂}} > 1$ , 在所述比例中, 组分以摩尔% 计且改性剂是碱金属氧化物。在具体的实

施方式中, 该玻璃组合物包含: 58~72 摩尔% 的  $\text{SiO}_2$ 、9~17 摩尔% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、2~12 摩尔% 的

$\text{B}_2\text{O}_3$ 、8~16 摩尔% 的  $\text{Na}_2\text{O}$  和 0~4 摩尔% 的  $\text{K}_2\text{O}$ , 其中比例  $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3}{\sum \text{改性剂}} > 1$ 。

[0091] 在另一种实施方式中, 强化玻璃基材或非强化玻璃基材可包含碱金属铝硅酸盐玻璃组合物, 所述碱金属铝硅酸盐玻璃组合物包含: 64~68 摩尔% 的  $\text{SiO}_2$ 、12~16 摩尔% 的  $\text{Na}_2\text{O}$ 、8~12 摩尔% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0~3 摩尔% 的  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、2~5 摩尔% 的  $\text{K}_2\text{O}$ 、4~6 摩尔% 的  $\text{MgO}$  和 0~5 摩尔% 的  $\text{CaO}$ , 其中:  $66 \text{ 摩尔} \% \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \leq 69 \text{ 摩尔} \%$ ;  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} > 10 \text{ 摩尔} \%$ ;  $5 \text{ 摩尔} \% \leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} \leq 8 \text{ 摩尔} \%$ ;  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2 \text{ 摩尔} \%$ ;  $2 \text{ 摩尔} \% \leq \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 6 \text{ 摩尔} \%$ ; 以及  $4 \text{ 摩尔} \% \leq (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 10 \text{ 摩尔} \%$ 。

[0092] 在另一种选择性的实施方式中, 强化玻璃基材或非强化玻璃基材可包含碱金属铝硅酸盐玻璃组合物, 所述碱金属铝硅酸盐玻璃组合物包含: 2 摩尔% 或更多的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和/或  $\text{ZrO}_2$ , 或 4 摩尔% 或更多的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和/或  $\text{ZrO}_2$ 。

[0093] 在一些实施方式中, 用于玻璃基材的组合物可配料有 0~2 摩尔% 的选自  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{NaBr}$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{KBr}$  和  $\text{SnO}_2$  中的至少一种澄清剂。

[0094] 在基材 100 包含晶体基材的场合, 所述基材可包含单晶, 所述单晶可包含  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。这种单晶基材称作蓝宝石。适用于晶体基材的其他材料包括多晶氧化铝层和/或尖晶石 ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )。

[0095] 可选地,晶体基材100可包含玻璃陶瓷基材,其可以是经过强化的或未经过强化的。合适的玻璃陶瓷的例子可包括 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系(即LAS体系)玻璃陶瓷、 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系(即MAS体系)玻璃陶瓷和/或包含主晶相的玻璃陶瓷,所述主晶相包括 $\beta$ -石英固溶体、 $\beta$ -锂辉石固溶体、堇青石和二硅酸锂。可利用本文所述的玻璃基材强化方法对玻璃陶瓷基材进行强化。在一种或多种实施方式中,可在 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 熔融盐中对MAS体系玻璃陶瓷基材进行强化,从而可发生 $2\text{Li}^+$ 对 $\text{Mg}^{2+}$ 的交换。

[0096] 根据一种或多种实施方式的基材100的厚度可在大约 $100\mu\text{m}$ ~大约 $5\text{mm}$ 的范围内。示例性的基材100的厚度在大约 $100\mu\text{m}$ ~大约 $500\mu\text{m}$ 的范围内(例如 $100$ 、 $200$ 、 $300$ 、 $400$ 或 $500\mu\text{m}$ )。另一些示例性的基材100的厚度在大约 $500\mu\text{m}$ ~大约 $1000\mu\text{m}$ 的范围内(例如 $500$ 、 $600$ 、 $700$ 、 $800$ 、 $900$ 或 $1000\mu\text{m}$ )。基材100的厚度可大于大约 $1\text{mm}$ (例如大约 $2$ 、 $3$ 、 $4$ 或 $5\text{mm}$ )。在一种或多种特定的实施方式中,基材100的厚度可以是 $2\text{mm}$ 或更小,或者小于 $1\text{mm}$ 。基材100可经过酸抛光,或者以其他方式处理,以消除或减少表面缺陷的影响。

[0097] 层

[0098] 可使用本文所述的层200的实施方式来使基材100和/或多层式基材10具有耐划痕性、耐破裂性或耐损坏性。可选地,可以使用层200来改善基材100和/或多层式基材10的光学性能。层200的这些属性可以组合使用。因此,层200在本文中可称为“耐划痕”层、“耐破裂”层或更普遍地被称为“耐损坏”层。层200可以是连续的层或不连续的层。

[0099] 在一种或多种实施方式中,多层式基材10和/或层200和/或一个或多个形成层的亚层的硬度可以通过其测得的硬度来表征。如本文所用,硬度由“布氏压痕硬度测试”测得,其包括通过利用金刚石布氏硬度计压头对材料表面进行压刻,从而测量材料表面的硬度。布氏压痕硬度测试包括利用金刚石布氏硬度计压头对表面进行压刻,以形成压痕深度在大约 $50\text{nm}$ ~大约 $1000\text{nm}$ 范围内(或者材料或层的整个厚度,取更小者)的压痕,并测量从该压痕沿着整个压痕深度范围或该压痕深度的一个区段的最大硬度,通常使用以下文献中的方法:由Oliver,W.C.;Pharr,G.M.所著的《一种改进的使用负荷和位移传感凹痕实验测定硬度和弹性模量的技术》(An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments)J.Mater.Res.,Vol.7,No.6,1992,1564~1583;和Oliver,W.C.;Pharr,G.M.所著的《利用仪器压痕测量硬度和弹性模量:理解的进展和方法的改进》(Measurement of Hardness and Elastic Modulus by Instrument Indentation:Advances in Understanding and Refinements to Methodology)J.Mater.Res.,Vol.19,No.1,2004,3~20。从表面材料或层上形成和测量压痕深度。如本文所用,“硬度”是指最大硬度而不是指平均硬度。

[0100] 特别是在对于比下方基材更硬的涂层所进行的纳米压痕测试方法(例如通过使用布氏硬度计压头)中,由于在较浅的压痕深度处形成了塑性区,因此所测得的硬度似乎可在最初增加,然后增加并在更深的压痕深度处达到最大值或平台期。随后,由于下方基材的影响,硬度在更深的压痕深度处开始下降。

[0101] 对压痕深度范围以及在一个或多个压痕深度范围内的硬度值进行选择,以确定材料或层的具体硬度响应,如本文所述,而不受下方基材的影响。当利用布氏硬度计压头对材料或层(当设置于基材上时)的硬度进行测量时,材料的永久形变区域(塑性区)与材料的硬度相关联。在压刻过程中,弹性应力场的范围延伸大大超出该永久形变区域。随着压刻深度

的增加,表观硬度和模量受到应力场与下方基材相互作用的影响。基材对硬度的影响发生于更深的压痕深度处(例如特别是在深度大于材料或层的厚度的10%处)。另外,另一种复杂情况是硬度响应需要某个最小负荷以在压刻过程中形成完全的塑性。在达到该最小负荷前,硬度显示出普遍递增的趋势。

[0102] 在较小的压刻深度处(也可被表征为较小的负荷)(例如不超过大约100nm或小于大约70nm),材料的表观硬度似乎相对于压刻深度急剧增加。该较小的压刻深度区域不代表硬度的真实度量,而是反映出如上文所述的塑性区的形成,其与硬度计压头的有限曲率半径有关。在中间压痕深度处,表观硬度接近最大水平。在更深的压痕深度处,随着压痕深度的增加,基材的影响更加显著。一旦压痕深度超过层厚度的大约30%,硬度就急剧下降。

[0103] 观察到在中间压痕深度(硬度在此处接近并保持在最大水平)和更深的压痕深度处的测量取决于材料或层的厚度。当使用布氏压痕硬度测试对具有不同厚度(例如500nm、1000nm、1500nm和2000nm)的四层相同材料的硬度响应进行评估时,厚度为500nm的层在大约100nm~180nm的压痕深度处显示出其最大硬度,其硬度随后在大约180nm~大约200nm的压痕深度处急剧下降(表明基材的硬度对硬度测试产生影响),厚度为1000nm的层在大约100nm~大约300nm的压痕深度处显示出最大硬度,其硬度随后在大于大约300nm的压痕深度处急剧下降,厚度为1500nm的层在大约100nm~大约550nm的压痕深度处显示出最大硬度,而厚度为2000nm的层在大约100nm~大约600nm的压痕深度处显示出最大硬度。

[0104] 在一些实施方式中,在大于大约200nm的压痕深度处具有最大硬度使材料或该材料的层具有足够的硬度以提供耐划痕性,这不受基材的影响。在一些实施方式中,在这些压痕深度处具有最大硬度提供了对例如微延展性划痕(深度通常为大约200nm~大约400nm)等特定划痕的耐受性。如本文所用,术语“微延展性划痕”包括具有延伸长度的材料的单槽。例如,制品(或制品的表面)可具有对微延展性划痕的耐受性,因为该制品沿着特定的压痕深度显示出本文所列举的硬度值,所述硬度值由布氏压痕硬度测试测得。

[0105] 在一种或多种特定的实施方式中,层200的硬度沿着大约50nm或更深或大约100nm或更深的压痕深度(例如大约100nm~大约300nm、大约100nm~大约400nm、大约100nm~大约500nm、大约100nm~大约600nm、大约200nm~大约300nm、大约200nm~大约400nm、大约200nm~大约500nm、或大约200nm~大约600nm)为大约大于8GPa,所述硬度由布氏压痕硬度测试测得。在一种或多种实施方式中,层200的硬度沿着这些压痕深度为大约16GPa或更大、大约17GPa或更大、大约18GPa或更大、大约19GPa或更大、大约20GPa或更大、大约22GPa或更大。层200可具有至少一个亚层,所述亚层的硬度沿着大约50nm或更深或大约100nm或更深的压痕深度(大约100nm~大约300nm、大约100nm~大约400nm、大约100nm~大约500nm、大约100nm~大约600nm、大约200nm~大约300nm、大约200nm~大约400nm、大约200nm~大约500nm、大约200nm~大约600nm)为大约16GPa或更大、大约17GPa或更大、大约18GPa或更大、大约19GPa或更大、大约20GPa或更大、大约22GPa或更大,所述硬度由布氏压痕硬度测试测得。在一种或多种特定的实施方式中,层200(或至少一个形成层200的亚层)的硬度沿着大约50nm或更深或大约100nm或更深的压痕深度(大约100nm~大约300nm、大约100nm~大约400nm、大约100nm~大约500nm、大约100nm~大约600nm、大约200nm~大约300nm、大约200nm~大约400nm、大约200nm~大约500nm、大约200nm~大约600nm)为大约15GPa~大约25GPa、大约16GPa~大约25GPa、大约18GPa~大约25GPa、大约20GPa~大约25GPa、大约

22GPa~25GPa、大约23GPa~大约25GPa以及它们之间的所有范围和子范围,所述硬度由布氏压痕硬度测试测得。如下文将要描述的,层200使多层式基材10具有一个硬度。可以对层200的硬度进行选择以使其大于基材100的硬度。

[0106] 本文所述的层200的实施方式可通过其模量和/或一个或多个形成该层的亚层的模量来表征。如本文所用,“模量”是指杨氏模量。在一种或多种特定的实施方式中,层200的模量为150GPa或更大。在一种或多种实施方式中,层200的模量为大约160GPa或更大、大约170GPa或更大、大约180GPa或更大、大约190GPa或更大、大约200GPa或更大、大约220GPa或更大,所述模量由已知方法测得,包括通过利用金刚石布氏硬度计压头的纳米压痕方法。在一种或多种实施方式中,层200的模量在大约100GPa~大约250GPa或大约150GPa~大约240GPa的范围内,以及它们之间的所有范围和子范围。

[0107] 在一些实施方式中,层200可具有耐划痕性,所述耐划痕性通过划痕深度和/或划痕宽度的减小来测量。在这种方式中,根据一种或多种实施方式的层200通过减小划痕宽度和/或深度而特别能够预防或减轻单一事件划痕损伤。包含层200的多层式基材10的划痕深度和/或划痕宽度相比于不含层200的基材100(经历相同的划痕条件)的划痕深度和/或划痕宽度可有所减小。如果适用的话,不论基材100是无定形和/或晶体并且/或者不论基材100经过或未经强化,这种划痕深度和/或宽度上的减小都会发生。

[0108] 在一种或多种实施方式中,当使用金刚石布氏硬度计压头沿着多层式基材的表面以160mN的负荷、10 $\mu$ m/秒的速度对多层式基材10进行长度至少为100 $\mu$ m的划刻时(在多层式基材的设置层200的一面上),所得到的划痕的深度比在未设置层200的基材100上以相同方式(即采用相同的压头、负荷、速度和长度)形成的划痕的深度至少小20%,在一些情况中,至少小30%。当负荷降至120mN、60mN或30mN时,划痕深度的降幅进一步增加。换言之,在更低的负荷下,根据一种或多种实施方式的多层式基材10中所得到的划痕深度可比其上未设置层200的基材100中的划痕深度更浅。另外,当使用金刚石布氏硬度计压头以10 $\mu$ m/秒的速度对多层式基材10进行长度至少为1mm、至少为2mm、至少为3mm、至少为4mm或至少为5mm的划刻时,该耐划痕性也可显现。在一种或多种实施方式中,层200具有耐划痕性,以使当使用金刚石布氏硬度计压头沿着多层式基材的表面以160mN的负荷、10 $\mu$ m/秒的速度对包含层200的多层式基材10进行长度为100 $\mu$ m的划刻时,所得到的划痕的划痕深度小于300nm、小于290nm、小于280nm、小于270nm、小于260nm、小于250nm、小于240nm、小于230nm、小于220nm、小于210nm、小于200nm、小于180nm、小于170nm、小于160nm、小于150nm、小于140nm、小于130nm、小于120nm、小于110nm、小于100nm、小于90nm、小于80nm、小于70nm、小于60nm、小于50nm、小于40nm、小于30nm、小于20nm、小于10nm以及它们之间的所有范围和子范围。本文所述的这些划痕深度可由层200的未受干扰的原始表面测得。换言之,划痕深度不包括任何在划痕边缘附近由于金刚石布氏硬度计压头刺入层中而导致层材料位移所形成的层200。

[0109] 在一种或多种实施方式中,当使用金刚石布氏硬度计压头沿着多层式基材的表面以160mN的负荷、10 $\mu$ m/秒的速度对多层式基材10进行长度为100 $\mu$ m的划刻时(在多层式基材的设置层200的一面),所得到的划痕的宽度比在未设置层200的基材100上以相同方式(即采用相同的压头、负荷、速度和长度)形成的划痕的宽度至少小10%,在一些情况中,至少小30%或甚至小50%。当负荷降至120mN、60mN或30mN时,划痕宽度的降幅进一步增加。换言之,在更低的负荷下,根据一种或多种实施方式的多层式基材10中所得到的划痕宽度可

比未设置层200的基材100中的划痕深度更窄。另外,当使用金刚石布氏硬度计压头以 $10\mu\text{m}/\text{s}$ 的速度对多层式基材10进行长度至少为 $1\text{mm}$ 、至少为 $2\text{mm}$ 、至少为 $3\text{mm}$ 、至少为 $4\text{mm}$ 或至少为 $5\text{mm}$ 的划刻时,该耐划痕性也可显现。在一种或多种实施方式中,层200具有耐划痕性,以使当使用金刚石布氏硬度计压头沿着多层式基材的表面以 $160\text{mN}$ 的负荷、 $10\mu\text{m}/\text{s}$ 的速度对包含层200的多层式基材10进行长度为 $100\mu\text{m}$ 的划刻时,所得到的划痕的划痕宽度小于 $10\text{nm}$ 、小于 $9.5\text{nm}$ 、小于 $9\text{nm}$ 、小于 $8.5\text{nm}$ 、小于 $8\text{nm}$ 、小于 $7.5\text{nm}$ 、小于 $7\text{nm}$ 、小于 $6.5\text{nm}$ 、小于 $6\text{nm}$ 、小于 $5.5\text{nm}$ 、小于 $5\text{nm}$ 、小于 $4.5\text{nm}$ 、小于 $4\text{nm}$ 、小于 $3.5\text{nm}$ 、小于 $3\text{nm}$ 、小于 $2.5\text{nm}$ 、小于 $2\text{nm}$ 、小于 $1.5\text{nm}$ 、小于 $1\text{nm}$ 、小于 $0.5\text{nm}$ 以及它们之间的所有范围和子范围。本文所述的这些划痕宽度可由层200的未受干扰的原始表面测得。换言之,划痕宽度不包括任何在划痕边缘附近由于金刚石布氏硬度计压头刺入层中导致层材料位移所形成的层200。

[0110] 在一种或多种实施方式中,当使用石榴石砂纸测试来进行评估时,本文所描述的层200可显示出耐划痕性。所述石榴石砂纸测试旨在重现或模仿当本文所述的材料被结合入例如手机等移动电子装置时的日常使用条件。在一种或多种实施方式中,手持150号石榴石砂纸(由3M供应)对表面进行单次划擦,然后用肉眼观察,在本文所述的材料的包含层的表面上基本上观察不到任何划痕。

[0111] 层200的厚度可以是 $0.05\mu\text{m}$ 或 $0.1\mu\text{m}$ 或更大。在一种或多种特定的实施方式中,层200的厚度可以是 $2\mu\text{m}$ 或更大、或 $3\mu\text{m}$ 或更大。特定的层200的厚度可以是 $0.05\mu\text{m}$ 、 $0.06\mu\text{m}$ 、 $0.07\mu\text{m}$ 、 $0.08\mu\text{m}$ 、 $0.09\mu\text{m}$ 、 $0.1\mu\text{m}$ 、 $0.2\mu\text{m}$ 、 $0.3\mu\text{m}$ 、 $0.4\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ 、 $0.6\mu\text{m}$ 、 $0.7\mu\text{m}$ 、 $0.8\mu\text{m}$ 、 $0.9\mu\text{m}$ 、 $1.0\mu\text{m}$ 、 $1.1\mu\text{m}$ 、 $1.3\mu\text{m}$ 、 $1.4\mu\text{m}$ 、 $1.5\mu\text{m}$ 、 $1.6\mu\text{m}$ 、 $1.7\mu\text{m}$ 、 $1.8\mu\text{m}$ 、 $1.9\mu\text{m}$ 、 $2.1\mu\text{m}$ 、 $2.2\mu\text{m}$ 、 $2.3\mu\text{m}$ 、 $2.4\mu\text{m}$ 、 $2.5\mu\text{m}$ 、 $2.6\mu\text{m}$ 、 $2.7\mu\text{m}$ 、 $2.8\mu\text{m}$ 、 $2.9\mu\text{m}$ 、 $3.0\mu\text{m}$ 、以及它们之间的所有范围和子范围。层200的厚度可以是基本上均匀的。

[0112] 根据一种或多种实施方式的层200在光学区域(例如波长在大约 $380\text{nm}$ ~大约 $780\text{nm}$ 的范围)内可以是基本上清晰或透明的。在一种或多种实施方式中,层200维持或降低了多层式基材10的反射性且不包含任何旨在增加多层式基材10的反射性的材料。在一种或多种替代性的实施方式中,层200可以基本上不透明。在一种或多种实施方式中,层200的平均折射率在大约 $1.8$ ~ $2.2$ 的范围内。在一种或多种实施方式中,层200和/或多层式基材10不提供反射或透射色调(或换言之,其提供的反射色调是中性的或无色的)。在一种或多种实施方式中,多层式基材10具有在透射的CIELAB色彩空间坐标中显示的色彩,其由按照以下条件利用分光光度计的镜面反射率测量来确定:D65光源、CIE  $a^*$ 在大约 $-2$ ~大约 $2$ 的范围内(例如 $-1.5$ ~ $1.5$ 、 $-1$ ~ $1$ 、 $-0.5$ ~ $0.5$ 、 $-0.25$ ~ $0.25$ 、 $-0.1$ ~ $0.1$ 以及它们之间的所有范围和子范围)、CIE  $b^*$ 在大约 $-4$ ~大约 $4$ 的范围内(例如 $-3.5$ ~ $3.5$ 、 $-3$ ~ $3$ 、 $-2.5$ ~ $2$ 、 $-2$ ~ $2$ 、 $-1.5$ ~ $1.5$ 、 $-1$ ~ $1$ 、 $-0.5$ ~ $0.5$ 、 $-0.1$ ~ $0.1$ 、 $-0.05$ ~ $0.05$ 以及它们之间的所有范围和子范围)、CIE  $L^*$ 在大约 $90$ ~大约 $100$ 的范围内(例如 $91$ ~ $100$ 、 $92$ ~ $100$ 、 $93$ ~ $100$ 、 $94$ ~ $100$ 、 $95$ ~ $100$ 、 $96$ ~ $100$ 、 $97$ ~ $100$ 、 $98$ ~ $100$ 以及它们之间的所有范围和子范围)。在一种或多种实施方式中,多层式基材10具有在CIELAB色彩空间坐标中显示的反射色彩,其是通过按照以下条件利用分光光度计的镜面反射率测量来确定的:D65光源、CIE  $a^*$ 在大约 $-2$ ~大约 $2$ 的范围内(例如 $-1.5$ ~ $1.5$ 、 $-1$ ~ $1$ 、 $-0.5$ ~ $0.5$ 、 $-0.25$ ~ $0.25$ 、 $-0.1$ ~ $0.1$ 、以及它们之间的所有范围和子范围)、CIE  $b^*$ 在大约 $-4$ ~大约 $4$ 的范围内(例如 $-3.5$ ~ $3.5$ 、 $-3$ ~ $3$ 、 $-2.5$ ~ $2$ 、 $-2$ ~ $2$ 、 $-1.5$ ~ $1.5$ 、 $-1$ ~ $1$ 、 $-0.5$ ~ $0.5$ 、 $-0.1$ ~ $0.1$ 、 $-0.05$ ~ $0.05$ 、以及它们之间的所有范围和子范围)。

范围)、CIE  $L^*$ 为50或更小(例如45或更小、40或更小、35或更小、30或更小、25或更小、20或更小、15或更小以及它们之间的所有范围和子范围)。

[0113] 在一种或多种实施方式中,层200可包含金属氧化物、金属氮化物、金属碳化物、金属硼化物、类金刚石碳或它们的组合。在一些实施方式中,层200可包含金属氮氧化物和/或金属碳氧化物。在一种或多种特定的实施方式中,一种或多种用于金属氧化物、金属氮化物、金属氮氧化物、金属碳化物、金属碳氧化物和/或金属硼化物中的金属可包括B、Al、Si、Ti、V、Cr、Y、Zr、Nb、Mo、Sn、Hf、Ta、W以及它们的组合。可包含于层200中的合适的材料的例子包括 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、AlN、 $\text{AlO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Al}_x\text{Si}_y\text{N}$ 、SiC以及其它类似的材料。在一种或多种实施方式中,层200在整个层中包含相同的材料。

[0114] 在一种多种实施方式中,层200可包含氧含量梯度、氮含量梯度、硅含量梯度和铝含量梯度以及它们的各种组合。如本文所用,术语“梯度”是指元素的原子%在层的组成中的变化。元素的原子%的变化可在层200的多个亚层(未在图中示出)之间发生。在一些例子中,可使用不超过10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、110、120或甚至130个同一种元素的亚层来形成一个具有梯度的层,各亚层彼此之间具有该元素的不同原子%。在包含氧梯度的层中,层在其与基材100的界面处或接近该界面处的组成中氧的量(原子%)可与层在其相反面处或接近其相反面处(或接近层200与附加层之间的界面,如本文所述)以及它们之间的其它区域的组成中氧的量有所不同。

[0115] 在一种或多种实施方式中,层200中的组成梯度可包括硅/铝的组成梯度,其中,硅和铝的原子%沿着层的厚度各自独立地或相互关联地变化。在其它实施方式中,组成梯度可包括氧/氮的组成梯度,其中,氧和氮的原子%沿着层的厚度各自独立地或相互关联地变化。在一种或多种实施方式中,基材100与层200之间的界面处或接近该界面处的氧与氮的比值可大于层200的相反面处(或接近层200与附加层之间的界面,如本文所述)或它们之间的其它区域的氧与氮的比值。例如,在位于或接近基材100与层200之间的界面处,层200中可以存在很少的氮或不存在氮,并且/或者在层200的相反面处(或接近层200与附加层之间的界面,如本文所述),层200中可以存在很少的氧或不存在氧。在一种或多种实施方式中,基材100与层200之间的界面处或接近该界面处的硅与铝的比值可大于层200的相反面处(或接近层200与附加层之间的界面,如本文所述)或它们之间的其它区域的硅与铝的比值。例如,在位于或接近基材100与层200之间的界面处,层200中可以存在很少的铝或不存在铝,并且/或者在层200的相反面处(或接近层200与附加层之间的界面,如本文所述),层200中可以存在很少的硅或不存在硅。

[0116] 在一种或多种实施方式中,氧含量梯度和/或氮含量梯度可通过沉积过程中通入(例如通入将层200沉积于基材100之上的沉积室中)的氧气和/或氮气的流速来控制。为了增加氧或氮的含量,可增加氧气或氮气的流速。在一些实施方式中,铝和/或硅的梯度可以通过控制施加于铝源和/或硅源材料上的功率来控制(例如在使用喷溅法形成层的场合,控制施加于铝和/或硅喷溅靶上的功率)。为了增加铝和硅的含量,可增加施加于铝源和/或硅源材料上的功率。

[0117] 在一种或多种实施方式中,多层式基材10可包含一个或多个附加层300。附加层300可设置于层200之上(如图1D所示)或层200与基材100之间(如图1E所示)。在使用多层的场合,第一附加层310可设置于层200与基材100之间(如图1F所示),而第二附加层320可设

置于层200之上。在一些实施方式中,一个或多个附加层300可左右多层式基材的一种或多种光学性能(例如平均反光率、平均透光率、反射性、透射性、反射的颜色和/或透射的颜色),并且/或者可使多层式基材具有耐划痕性的性质。例如,一个或多个附加层300的折射率可小于层的折射率。在另一种实施方式中,一个或多个附加层300可具有与层不同或相同的厚度,且通过与层的折射率相组合,一个或多个附加层可改变多层式基材的平均反光率、平均透光率、反射性、透射性、反射的颜色和/或透射的颜色。在另一种实施方式中,一个或多个附加层可具有特定的硬度和/或厚度以改变多层式基材的耐划痕性。

[0118] 在一种变化形式中,一个或多个附加层300可包含金属氧化物、金属氮化物、金属氮氧化物或它们的组合。示例性的金属包括B、Al、Si、Ti、V、Cr、Y、Zr、Nb、Mo、Sn、Hf、Ta和W。在一种或多种特定的实施方式中,层200可包含 $AlO_xN_y$ ,而附加层300可包含 $SiO_2$ 或 $Al_2O_3$ 。在另一种变化形式中,多层式基材可包含 $SiO_2$ 和 $Al_2O_3$ 中的一种的第一附加层和包含 $SiO_2$ 和 $Al_2O_3$ 中的另一种的第二附加层。第一附加层和第二附加层可包含不同或相同的材料。第一和第二附加层彼此之间可具有相同或不同的厚度,或者其厚度(第一或第二附加层的厚度或第一附加层加第二附加层的厚度)与层的厚度相同或不同。

[0119] 在一些实施方式中,附加层可包含裂纹减轻层且所述裂纹减轻层可设置于层与基材之间。2013年10月11日提交的美国专利申请第14/052055号、2013年10月14日提交的美国专利申请第14/053093号以及2013年10月14日提交的美国专利申请第14/053139号对裂纹减轻层的例子进行了描述,这些文件的内容通过引用纳入本文。

[0120] 在一种或多种实施方式中,可对层200中所用的材料进行选择,以使其各种性质达到最佳。在一些实施方式中,可改变层200的氧含量以调节其光学性质和/或机械性质(例如硬度、模量等)。可使用例如 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $SiO_xN_y$ 、 $AlO_xN_y$ 等含氧材料来使反射色点随视角从垂直入射(即 $0^\circ$ )转变为倾斜入射(例如 $70^\circ$ 或更大、 $75^\circ$ 或更大、 $80^\circ$ 或更大、 $85^\circ$ 或更大、 $86^\circ$ 或更大、 $87^\circ$ 或更大、 $88^\circ$ 或更大、 $89^\circ$ 或更大、 $89.5^\circ$ 或更大,但是倾斜入射应当小于 $90^\circ$ )而产生的变化降到最低。在一种或多种特定的实施方式中,可调节层200或其任意亚层中的氧含量以控制层200的折射率和/或其它性质。

[0121] 在一种或多种实施方式中,可对层200中所用的材料进行选择以使层的耐划痕性达到最佳。例如,可以为了特定性质(例如硬度)而使用 $Si_3N_4$ 、AlN、SiC等,且可占至少50重量%。这些材料可选择性地占层200中所用材料的55重量%或更多、60重量%或更多、65重量%或更多、70重量%或更多或75重量%或更多。

[0122] 层200可使用任何本领域已知的方法来形成。例如,合适的方法包括不连续或连续式的真空沉积法,例如化学气相沉积(例如等离子体强化的化学气相沉积)、物理气相沉积(例如反应或非反应喷溅或激光烧蚀)、热蒸发或电子束蒸发和/或原子层沉积。在一种或多种特定的实施方式中,层200可通过除了原子层沉积以外的方法来形成。层200的保形性可低于由原子层沉积形成的层的保形性,或由原子层沉积形成的其它层的保形性。在一些例子中,基材100可包含微裂纹,但是层200不会填入在玻璃中所发现的大量微裂纹中。

[0123] 多层式基材

[0124] 在一种或多种实施方式中,多层式基材10的硬度沿着大约50nm或更深或大约100nm或更深的压痕深度(例如大约100nm~大约300nm、大约100nm~400nm、大约100nm~大约500nm、大约100nm~大约600nm、大约200nm~大约300nm、大约200nm~大约400nm、大约

200nm~大约500nm、或大约200nm~大约600nm)为大约大于8GPa,所述硬度由布氏压痕硬度测试测得。在一种或多种实施方式中,多层式基材10的硬度沿着这些压痕深度为大约16GPa或更大、大约17GPa或更大、大约18GPa或更大、大约19GPa或更大、大约20GPa或更大、大约22GPa或更大。在一种或多种特定的实施方式中,多层式基材10的硬度沿着大约50nm或更深或大约100nm或更深的压痕深度(例如大约100nm~大约300nm、大约100nm~大约400nm、大约100nm~大约500nm、大约100nm~大约600nm、大约200nm~大约300nm、大约200nm~大约400nm、大约200nm~大约500nm、大约200nm~大约600nm)为大约15GPa~大约25GPa、大约16GPa~大约25GPa、大约18GPa~大约25GPa、大约20GPa~大约25GPa、大约22GPa~25GPa、大约23GPa~大约25GPa以及它们之间的所有范围和子范围,所述硬度由布氏压痕硬度测试测得。在一些例子中,由于层200的存在,多层式基材10的硬度大于下方基材100的硬度。

[0125] 在一种或多种实施方式中,多层式基材可通过其平均弯曲强度来表征。如本文所用,术语“平均弯曲强度”旨在指多层式基材(例如多层式基材10和/或基材100)的弯曲强度,或在通过例如环叠环、球叠环或落球测试等方法进行测试时,多层式基材在弯曲负荷下破裂或折断时的强度。使用至少5个样品、至少10个样品或至少15个样品或至少20个样品来测量“平均弯曲强度”。“平均弯曲强度”还可包括负荷、应力以及其它本领域已知的测量参数的数学平均值。更广泛地,“平均弯曲强度”还可通过其它测试来定义,例如落球测试,其中,表面弯曲强度是通过落球高度来表征的,所述表面能够经受所述落球高度的冲击而不失效。还可在装置构造中对多层式基材表面强度进行测试,其中,使包含多层式基材(例如多层式基材10和/或基材100)制品的器具或装置从会产生表面弯曲应力的不同方向坠落(即坠落测试)。在一些情况中,“平均弯曲强度”还包含通过例如三点弯曲或四点弯曲测试等本领域的其它方法测得的强度。在一些情况中,这些测试方法会显著地受到制品(例如多层式基材10和/或基材100)的边缘强度的影响。

[0126] 在一种或多种实施方式中,在如本文所述经过磨损后,通过环叠环测试测得的多层式基材的平均弯曲强度基本上与磨损前的多层式基材的平均弯曲强度相同。多层式基材或基材磨损后的平均弯曲强度可记为“磨损后强度”。如本文所用,术语“磨损”包括基材或多层式基材的表面被磨损的过程。这种磨损的基材或多层式基材的平均弯曲强度可提供基材或多层式基材经过使用后的强度的指示。换言之,磨损后强度可提供显示基材或多层式基材对缺陷或表面损伤的耐受能力的指示,以使基材或多层式基材的平均弯曲强度在引入缺陷或表面损伤后保持在运行中的目标水平以上。如本文所用,ASTM方法C158-02描述了一种使基材或多层式基材的表面磨损的方法,其总体上提供了一种利用空气来加速微粒(例如SiC)以使所述微粒碰撞基材或多层式基材的表面的方法。多层式基材的平均弯曲强度是通过环叠环失效测试来测量的。

[0127] 环叠环失效测试包括将基材或多层式基材置于负荷环与支撑环之间。在测试多层式基材的场合,在负荷环与支撑环之间将多层式基材的沉积有层200的一面保持在拉伸状态下。在本文所述的实施方式中,负荷环的直径为0.5英寸,而支撑环的直径为1英寸。这些实施方式的测试参数包括接触半径和十字头速度,所述接触半径为大约1.6mm,而所述十字头速度为1.2mm/分钟。为了测量平均弯曲强度,向负荷环施加一个负荷以确定基材或多层式基材破裂或断裂时的应力。在进行该测试前,可以在基材或多层式基材的两个面上设置粘接剂膜以容纳玻璃碎渣。

[0128] 在一种或多种实施方式中,多层式基材10在磨损前具有第一平均弯曲强度,而在磨损后具有第二平均弯曲强度,其中,第二平均弯曲强度与第一平均弯曲强度基本相同或是第一平均弯曲强度的至少80%、至少82%、至少84%、至少86%、至少88%、至少90%、至少92%、至少94%、至少96%、至少98%或至少99%。

[0129] 本文所述的多层式基材10的实施方式在反复进行的坠落测试或有物体反复坠落至多层式基材的主表面上时展现出改进的耐破裂性。尽管本领域的普通技术人员可考虑坠落测试的各种实验参数,本文所述的多层式基材10能够承受从至少100cm的高度、或从至少150cm的高度、或从至少200cm的高度、或从大约220cm的高度坠落至坠落表面而不发生破裂。在一种或多种实施方式中,尽管本领域普通技术人员可考虑物体坠落至多层式基材的主表面上的测试中的各种实验参数,本文所述的多层式基材10能够承受该物体从至少10cm、20cm、30cm、40cm、50cm、60cm、70cm、80cm、90cm、100cm、110cm、120cm、130cm、140cm、150cm、160cm、170cm、180cm、190cm、200cm、210cm或220cm以及它们之间的所有范围和子范围的高度的坠落而不发生破裂。该测试可与落球测试相似或相同,或可使用经过选择的特定的物体来模拟可对多层式基材的表面造成冲击的“真实世界”的物体(例如该物体可具有特定的硬度和/或参次不齐或粗糙的表面)。如本文所用,术语“破裂”包括层200、基材100和/或多层式基材10中的裂纹、缺口或甚至是机械缺陷。

[0130] 多层式基材还展现出改进的幸存能力,当多层式基材以平角、非平角中的一种或两种与坠落表面接触时,多层式基材10能够承受该接触而不发生破裂。如本文所用,“平角”是指相对于坠落表面呈180°。“非平角”被考虑为相对于坠落表面的各种角度。在下文的实施例中,非平角是指相对于坠落表面成30°。当一个物体(例如坚硬和/或锋利的物体)以如本文所定义的平角、非平角中的一种或两种与多层式基材接触时,多层式基材10能够承受该接触而不发生破裂,这类似地展现出多层式基材的改进的幸存能力。

[0131] 在一种或多种实施方式中,当考虑进行坠落测试时,坠落表面是粗糙表面,配置该粗糙表面以模拟当制品和/或装置(例如电子装置)坠落至例如沥青等“真实世界”表面上时所产生的损伤。在反复向粗糙表面上的坠落中幸存是在沥青以及例如混凝土或花岗岩等其它表面上的更好的性能的指示。可以考虑各种材料作为粗糙表面。在一种特定的实施方式中,粗糙表面是砂纸,例如SiC砂纸、经过改造的砂纸或任何本领域普通技术人员已知的设置于载体(例如不锈钢板)上的具有相当的硬度和/或锋利度的粗糙材料。可使用180号且平均粒度为大约80 $\mu$ m的SiC砂纸,因为其颗粒锋利度的范围是已知的,其表面形貌相对于混凝土或沥青更加均匀,且其粒度和锋利度能够产生所需水平的样品表面损伤。一种市售可得的可用于本文所述的坠落测试的180号SiC砂纸的非限制性例子是由Indasa制造的Rhynowet® 180号SiC砂纸。

[0132] 在这些测试中,可在每次坠落后更换砂纸以避免在混凝土或沥青坠落表面的反复使用中观察到的“老化”效果。除了老化以外,不同的沥青形貌和/或不同的温度和湿度也会影响沥青的性能。不像混凝土或沥青,砂纸的粗糙表面对所有样品都造成相同程度的损伤。

[0133] 另外,在坠落测试中(下文所述的实施例),使用了各种坠落高度。例如,坠落测试可使用最小坠落高度(例如,大约1米的坠落高度)。使大约20块多层式基材所组成的样品组中的每一块从该坠落高度处坠落,以观察每一个样品是否会发生破裂。一旦多层式基材(或基材或其它进行测试的材料)发生破裂,就停止测试。如本文所用,术语“破裂”包括产生贯

穿多层式基材或单独基材(对裸露基材进行坠落测试的场合)的整个厚度的裂纹。如果多层式基材从坠落高度坠落后没有发生破裂,也可以停止坠落测试,或者也可使多层式基材(或基材或其它进行测试的材料)反复从最大高度处坠落。当多层式基材、基材或其它材料被包含在装置中,并以与多层式基材、基材和/或其它材料相同的方式进行坠落测试时,其测试程序可与上述坠落测试的程序相同。可对多层式基材的方向进行控制,以对多层式基材与坠落表面之间的冲击所作用的表面进行控制。特别是,可对多层式基材的方向进行控制,以使该冲击发生于设置有层的表面上。

[0134] 在使物体坠落至多层式基材的表面上测试中,包含层200的多层式基材的表面暴露于坠落的物体之下。换言之,包含层200的多层式基材10的表面经历来自坠落物体的弯曲应力。如本文所述的其他情况,可按照已知的落球测试方法对物体进行选择 and/或根据特定的硬度和/或锋利度和/或参差不齐的一个或多个表面对物体进行选择,以在对多层式基材10的表面施加弯曲应力的同时对其表面造成损伤(例如划痕),或在多层式基材10的表面施加弯曲应力之前立即对其表面造成损伤(例如划痕)。在这些实施方式中,包含层200的多层式基材10的表面经历了表面损伤和弯曲应力。

[0135] 可使用各种变化的测试形式,其中在对多层式基材施加弯曲应力的同时对多层式基材10造成损伤,或在多层式基材施加弯曲应力之前立即对多层式基材10造成损伤。例如,可通过用砂纸沿着表面进行摩擦、将砂子颗粒坠落或吹至表面等方式来对多层式基材的表面造成损伤,然后对多层式基材进行弯曲应力测试(例如落球、环叠环或球叠环)。

[0136] 在使物体坠落至多层式基材10的表面上测试中,可对该物体使用各种坠落高度。例如,使物体坠落至多层式基材10上的测试可使用最小坠落高度作为起点(例如大约10~20cm的坠落高度),且可在连续坠落中以固定增量或可变增量的形式增加高度。一旦多层式基材(或基材或其它进行测试的材料)发生断裂,就停止测试。或者,如果坠落高度到达最大坠落高度(例如大约220cm的高度)且多层式基材(或基材或其它进行测试的材料)在物体坠落至其表面上以后没有发生破裂,则也可以停止测试,或者可使物体从最大高度反复坠落至多层式基材(或基材或其它进行测试的材料)上。当多层式基材、基材或其它材料被包含在装置或制品中,并以与多层式基材、基材和/或其它组件相同的方式进行测试时,其测试程序可与这些坠落测试的程序相同。

[0137] 在一种或多种实施方式中,至少大约60%的样品在本文所述的坠落测试中幸存。在其它实施方式中,至少大约65%、至少大约70%、至少大约75%、至少大约80%、至少大约85%或至少大约90%的样品在本文所述的坠落测试中幸存。在这些实施方式中,多层式基材10被表征为具有至少60%的幸存能力(或至少65%的幸存能力、至少70%的幸存能力、至少75%的幸存能力、至少80%的幸存能力、至少85%的幸存能力或至少90%的幸存能力)。

[0138] 在一种或多种实施方式中,无论是否使用下方基材100,本发明的多层式基材10都展现出改进的耐划痕性。另外,在基材包含强化玻璃或未经强化的玻璃的场合,也观察到多层式基材10具有耐破裂性。无论基材是否包含晶体基材和/或无定形基材(包括或不包括玻璃),都可观察到多层式基材10具有耐破裂性。这些改进表明层200起到了防止存在于层200中的缺陷(例如通过沉积条件或过程或其它原因)或被引入层中的缺陷(例如通过多层式基材10与坠落表面之间的冲击)被引入或穿透进入基材100的作用。

[0139] 在一种或多种实施方式中,特别是在基材包含玻璃基材的场合,基材100的强度可

影响耐破裂性的水平。如上所述,即使是未经强化并与层200组合的玻璃基材,也在坠落测试中展现出改进的耐破裂性;然而,强化基材与层200的组合在坠落测试中在耐破裂性上(比裸露的玻璃基材和/或未经强化却与层200组合的基材)展现出更大的改进。在一种或多种实施方式中,包含具有较深的层深度(例如 $>50\mu\text{m}$ )和/或经过强化以使其在特定DOC处具有一些CS的玻璃基材的材料在坠落测试中展现出更强的耐破裂性。

[0140] 在一种或多种实施方式中,多层式基材10在可见光范围(例如 $380\text{nm}\sim 780\text{nm}$ )内测定的平均透射率为70%或更大、75%或更大、80%或更大、85%或更大或90%或更大。在一些特定的实施方式中,多层式基材10的平均透射率为大约90.5%或更大、91%或更大、91.5%或更大、92%或更大、92.5%或更大、93%或更大、93.5%或更大、94%或更大、94.5%或更大或95%或更大。在一些变化形式中,多层式基材10是基本上不透明的并且/或者其在可见光范围(例如 $380\text{nm}\sim 780\text{nm}$ )内的平均透射率为大约10%或更小。例如,平均透射率可以是大约9%或更小、大约8%或更小、大约7%或更小、大约6%或更小、大约5%或更小、大约4%或更小、大约3%或更小、大约2%或更小、大约1%或更小或甚至是0%,以及它们之间的所有范围或子范围。

[0141] 在一种或多种实施方式中,多层式基材10在可见光范围内(例如 $380\text{nm}\sim 780\text{nm}$ )的平均总反射率为10%或更小。例如,多层式基材10的总反射率可以是9%或更小、8%或更小、7%或更小、6%或更小。在一些特定的实施方式中,多层式基材10的平均总反射率为6.9%或更小、6.8%或更小、6.7%或更小、6.6%或更小、6.5%或更小、6.4%或更小、6.3%或更小、6.2%或更小、6.1%或更小、6.0%或更小、5.9%或更小、5.8%或更小、5.7%或更小、5.6%或更小、或5.5%或更小。根据一种或多种实施方式,多层式基材10的总反射率等于或小于基材100的总反射率。

[0142] 多层式基材10可包括一个或多个设置于层200上或设置于基材100的与层200相反的表面上(例如在第二相反主表面112上,如图1所示)的功能层。该功能层可包括红外线阻挡层、紫外线阻挡层、导电层、半导体层、电子层、薄膜晶体管层、触摸传感层、图像显示层、荧光层、磷光层、发光层、波长选择性反射层、抬头显示器层、防反射层、防眩光层、耐污层、自清洁层、阻挡层、钝化层、气密层、扩散阻挡层、防指纹层或它们的组合。

[0143] 本发明的第二方面涉及包含本文所述的多层式基材10的装置和/或制品。多层式基材10可用作装置和/或制品的外壳的一部分或全部。多层式基材10还可用作装置和/或制品所包含的显示器的盖板。示例性的装置包括电子装置(例如手机、智能手机、平板电脑、视频播放器、信息终端装置、笔记本电脑等)、建筑结构(例如工作台面或墙壁)、家用电器(例如炉灶面、冰箱和洗碗机的门等)、信息显示器(例如白板)、汽车部件(例如仪表盘、挡风玻璃、车窗组件等)等。

[0144] 本发明的另一个方面涉及一种如本文所述的制品和/或装置的形成方法。在一种或多种实施方式中,本方法包括提供如本文所述的包含相反主表面的基材;在第一相反主表面上设置层200以形成多层式基材,当将所述多层式基材装配于制品和/或装置中并使所述装置在坠落测试中从至少100cm的高度坠落至坠落表面上或进行使一个物体从至少100cm的高度坠落至多层式基材上的测试时,所述多层式基材能够承受所述坠落而不发生破裂。本方法还包括将多层式基材装配至装置中。在一种或多种实施方式中,本方法包括通过原子层沉积、化学气相沉积、物理气相沉积、热蒸发或它们的组合来沉积层。在一些实施

方式中,本方法包括通过除了原子层沉积以外的方法来设置层。在一种或多种特定的实施方式中,所得到的层的保形性不如通过原子层沉积形成的层的保形性。

## 实施例

[0145] 通过以下实施例对各种实施方式作进一步阐述。

### [0146] 实施例1

[0147] 如表1所示,制备实施例A和B以及比较例C和D。根据实施例A,通过提供五块厚度为1mm、长度为110mm且宽度为56mm的强化玻璃基材,制备了五个样品。这些玻璃基材包含铝硼硅酸盐玻璃,所述铝硼硅酸盐玻璃的组成包括至少大约50摩尔%的 $\text{SiO}_2$ 、大约12摩尔%~大约22摩尔%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、大约4.5摩尔%~大约10摩尔%的 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、大约10摩尔%~大约20%的 $\text{Na}_2\text{O}$ 、0摩尔%~大约5摩尔%的 $\text{K}_2\text{O}$ 、至少为大约0.1摩尔%的 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$ 或它们的组合,其中,0摩尔% $\leq \text{MgO} \leq 6$ 且0 $\leq \text{ZnO} \leq 6$ 摩尔%。使用离子交换法对玻璃基材进行强化,使其具有至少大约700MPa的CS和至少大约40 $\mu\text{m}$ 的DOL,在所述离子交换法中,将玻璃基材浸入加热至大约350 $^{\circ}\text{C}$ ~450 $^{\circ}\text{C}$ 的熔融硝酸钾( $\text{KNO}_3$ )浴中3~8小时。使用DC磁控管系统通过离子辅助DC喷溅法将 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 层沉积至每块玻璃基材的一个面上。在存在以大约60sccm的流速流动的氩气以及以2.1kW供给的DC功率下,以大约0.5毫托的压力和大约109.6 $^{\circ}\text{C}$ 的温度从靶喷溅层。使用100sccm的氮气在0.2kW的功率下产生电子束。在实施例A的样品上所形成的 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 层的厚度为大约2 $\mu\text{m}$ 。

[0148] 根据实施例B,通过提供组成和尺寸与实施例A的基材相同的十块玻璃基材,制备了十个样品。这些玻璃基材未经强化。以与实施例A相同的方式在实施例B的每块玻璃基材的一个面上形成与用于实施例A的样品中的层相同的 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 层。在实施例B的样品上所形成的 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 层的厚度为大约2 $\mu\text{m}$ 。

[0149] 根据比较例C,通过提供组成、尺寸、CS和DOL与实施例A的玻璃基材相同的十块玻璃基材,制备了十个样品。用于比较例C的样品的玻璃基材不与任何层或涂层结合。

[0150] 根据比较例D,通过提供组成和尺寸与实施例A的基材相同的玻璃基材,制备了一个样品。该玻璃基材未经强化或不与任何层或涂层结合。

[0151] 表1:实施例A和B以及比较例C和D

[0152]

|    | 实施例A                    | 实施例B                    | 比较例C | 比较例D    |
|----|-------------------------|-------------------------|------|---------|
| 基材 | 强化玻璃                    | 未经强化的玻璃                 | 强化玻璃 | 未经强化的玻璃 |
| 层  | $\text{Si}_3\text{N}_4$ | $\text{Si}_3\text{N}_4$ | 无    | 无       |

[0153] 将根据实施例A、实施例B、比较例C和比较例D的每个样品装配入手机中。使用沥青坠落表面通过坠落测试对手机进行测试。图9显示了使每个手机样品从1米的高度坠落后各样品在该坠落测试中幸存的比例(沿x轴),测试中采用不同方向或位置,包括至少一种使多层式基材或基材与坠落表面接触的方向。

[0154] 比较例D在坠落至如上文所提供的沥青坠落表面上时失效。半数的比较例C的样品在坠落至沥青坠落表面上时失效。20%的实施例B的样品在坠落至沥青表面上时幸存。所有根据实施例A的样品都在坠落至沥青坠落表面上时幸存。

[0155] 实施例2

[0156] 将实施例E制成九个样品,对其中的八个使用Berkeley砂和SiC颗粒按照如下所述的方式进行磨损。这九个样品是通过提供九个厚度为1mm、长度为50mm且宽度为50mm的强化玻璃基材来制备的。所使用的玻璃基材具有与实施例1相同的组成,并且以与实施例1的玻璃基材相同的方式经过强化,且具有相同的CS和DOL。使用DC磁控管系统通过离子辅助DC喷溅法将Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>层形成至每块玻璃基材的一个面上。在存在以大约75sccm的流速流动的氩气以及以4kW供给的DC功率下,以大约 $6.9 \times 10^{-4}$ 托的压力从靶喷溅层。在存在以115sccm流动的氮气以及0.310kW的功率下产生电子束。沉积速率为1.4 Å/秒且总沉积时间为230分钟。所得到的Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>层的厚度为大约2μm。

[0157] 在不进行磨损的条件下,使用环叠环强度测试对实施例E的样品1的平均弯曲强度进行测量,以提供平均弯曲强度的基线。如表2所示,对实施例E的样品2~9进行磨损,然后对它们进行环叠环强度测试。本文描述了所使用的环叠环强度测试的程序。使用Berkeley砂对样品2~5进行磨损,所述Berkeley砂来源于美国二氧化硅公司(U.S.Silica Company, 伯克利斯普林斯(Berkeley Springs),西弗吉尼亚州(WV))并被筛至70~100目。使用90号SiC颗粒对样品6~9进行磨损,所述SiC颗粒的商品名为Carborex C-6,其来源于华盛顿米尔斯(Washington Mills),尼亚加拉瀑布(Niagara Falls),纽约州(NY)。

[0158] 表2:使用Berkeley砂和SiC颗粒的磨损后强度

[0159] 实施例E

[0160]

| 样品 | 磨损压力(psi)         | 研磨材料      | 研磨材料的体积 |
|----|-------------------|-----------|---------|
| 1  | 未经磨损(图10中以0psi表示) | 无         |         |
| 2  | 1                 | Berkeley砂 | 1毫升     |
| 3  | 2                 | Berkeley砂 | 1毫升     |
| 4  | 3                 | Berkeley砂 | 1毫升     |
| 5  | 4                 | Berkeley砂 | 1毫升     |
| 6  | 1                 | SiC颗粒     | 1毫升     |
| 7  | 2                 | SiC颗粒     | 1毫升     |
| 8  | 3                 | SiC颗粒     | 1毫升     |
| 9  | 4                 | SiC颗粒     | 1毫升     |

[0161] 图10显示了实施例E的样品1~5的平均弯曲强度。图11显示了实施例E的样品1和6~9的平均弯曲强度。在图10和11中,已基于样品1(未经磨损的样品)将平均失效负荷(kgf)归一化。换言之,用每个磨损样品(例如样品2~9)的平均失效负荷除以样品1的平均失效负荷(未经磨损的样品)。图10和图11中所示的经过归一化的分布图显示,当样品未经磨损以及之后使用不同的研磨剂和磨损压力对样品进行磨损后,其平均失效负荷发生了相对变化。图10和图11还显示了使用不同的研磨剂和磨损压力对样品进行磨损后,残余的强度的百分数。如图10和图11中所示,根据实施例E的样品的平均弯曲强度在磨损前后基本上相同。

[0162] 实施例3

[0163] 为实施例F和比较例G各自制备了三个样品,相比于裸露基材,它们具有更浅的划痕深度和更窄的划痕宽度,从而显示本发明的多层式基材具有改进的耐划痕性。

[0164] 通过以下方式制备实施例F的四个样品：提供三块经过化学强化的玻璃基材，每块玻璃基材具有相反主表面，并在各个样品的主表面上形成包含 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 的层。这些玻璃基材包含与用于实施例1和2中的玻璃基材相同的组成，并且对这些玻璃基材进行化学强化以使其具有至少为大约700MPa的CS和至少为大约40 $\mu\text{m}$ 的DOL。这些玻璃基材的厚度为大约1mm、长度为大约50mm、宽度为大约50mm。 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 层的厚度为大约2 $\mu\text{m}$ 且使用与用于形成实施例2的 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 层时相同的条件，使用DC磁控管系统通过离子辅助DC喷溅法来沉积。通过提供三块与用于实施例F的样品中的玻璃基材具有相同组成、尺寸、压缩应力和压缩应力层厚度(DOL)的经过化学强化的玻璃基材，来制备比较例G的四个样品。使用金刚石布氏硬度计压头沿着样品的表面以10 $\mu\text{m}$ /秒的速率对实施例F和比较例G的每个样品进行四种不同负荷的长度至少100 $\mu\text{m}$ 或至少为1mm的划刻。对于实施例F的样品，对玻璃基材的包含层的面进行划刻。对各个样品上的划痕的宽度和深度进行测量，结果示于表3。

[0165] 表3：包含 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 层的多层式基材的划刻负荷以及宽度和深度的测量结果

|        | 样品#                 | 宽度 ( $\mu\text{m}$ ) | 深度 (nm) | 宽度的减小 | 深度的减少 |
|--------|---------------------|----------------------|---------|-------|-------|
| [0166] | 实施例 F 1 (160 mN 负荷) | 6.67                 | 270     | 37%   | 40%   |
|        | 比较例 G 1 (160 mN 负荷) | 10.61                | 451     |       |       |
|        | 实施例 F 2 (120 mN 负荷) | 5.46                 | 218     | 39%   | 42%   |
|        | 比较例 G 2 (120 mN 负荷) | 9.00                 | 374     |       |       |
|        | 实施例 F 3 (60 mN 负荷)  | 3.81                 | 130     | 31%   | 40%   |
|        | 比较例 G 3 (60 mN 负荷)  | 5.56                 | 216     |       |       |
|        | 实施例 F 4 (30 mN 负荷)  | 2.72                 | 83      | 34%   | 39%   |
|        | 比较例 G 4 (30 mN 负荷)  | 4.15                 | 135     |       |       |

[0167] 实施例4

[0168] 为实施例H和比较例I各自制备了四个样品，相比于裸露基材，它们具有更浅的划痕深度和更窄的划痕宽度，从而显示本发明的多层式基材具有改进的耐划痕性。

[0169] 通过以下方式制备实施例H的四个样品：提供四块经过化学强化的玻璃基材，每块玻璃基材具有相反主表面，并在各个样品的主表面上形成包含AlN的层。这些玻璃基材包含与用于实施例1和2中的玻璃基材相同的组成，并且对这些玻璃基材进行化学强化，以使其具有至少为大约700MPa的CS和至少为大约40 $\mu\text{m}$ 的DOL。这些玻璃基材的厚度为大约1mm、长度为大约50mm、宽度为大约50mm。设置于每块玻璃基材上的AlN层的厚度为大约2 $\mu\text{m}$ 且是使用DC磁控管系统通过离子辅助DC喷溅法来沉积的。在存在以大约74.91sccm的流速流动的氩气以及以3.9kW供给的DC功率下，以大约 $5.88 \times 10^{-4}$ 托的压力和大约160 $^{\circ}\text{C}$ 的温度从靶喷溅AlN层。在存在分别以98.84sccm和24.66sccm流动的氮气和氩气以及0.224kW的功率下产生离子束。沉积速率为1.4  $\text{\AA}$ /秒且总沉积时间为113分钟。在实施例H的样品上所形成的AlN层的厚度为大约1.175 $\mu\text{m}$ 。

[0170] 通过提供四块与用于实施例H的样品中的玻璃基材具有相同组成、尺寸、压缩应力和压缩应力层厚度(DOL)的经过化学强化的玻璃基材，来制备比较例I的四个样品。使用金刚石布氏硬度计压头沿着样品的表面以10 $\mu\text{m}$ /秒的速率对实施例H和比较例I的每个样品进行四种不同负荷的长度至少为100 $\mu\text{m}$ 或至少为1mm的划刻。对于实施例H的样品，对玻璃基材的包含AlN层的一面进行划刻。对各个样品上的划痕的宽度和深度进行测量，结果示于表4。

[0171] 表4：包含AlN层的多层式基材的划刻负荷以及宽度和深度的测量结果

[0172]

|       | 样品            | 宽度 ( $\mu\text{m}$ ) | 深度 (nm) | 宽度的减少 | 深度的减少 |
|-------|---------------|----------------------|---------|-------|-------|
| 实施例 H | 1 (160mN 负荷)  | 4.42                 | 145     | 12%   | 23%   |
| 比较例 I | 1 (160mN 负荷)  | 5.05                 | 189     |       |       |
| 实施例 H | 2 (120 mN 负荷) | 3.71                 | 130     | 22%   | 20%   |
| 比较例 I | 2 (120 mN 负荷) | 4.74                 | 163     |       |       |
| 实施例 H | 3 (60mN 负荷)   | 2.45                 | 65      | 26%   | 40%   |
| 比较例 I | 3 (60mN 负荷)   | 3.32                 | 108     |       |       |
| 实施例 H | 3 (30mN 负荷)   | 0.95                 | 33      | 57%   | 45%   |
| 比较例 I | 3 (30mN 负荷)   | 2.21                 | 60      |       |       |

[0173] 实施例5

[0174] 制备实施例J和K以显示本发明的多层式基材具有改进的机械性质(例如划痕深度的减少)和相关的光学性质(例如无色的透射和/或反射)。结果列于表5和表6。

[0175] 如以下的表5所示,实施例J中制备了两个样品,包括具有包含AlN且厚度为大约 $2\mu\text{m}$ 的层的玻璃基材(实施例J1)和具有包含 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 且厚度为大约 $2\mu\text{m}$ 的层的玻璃基材(实施例J2)。用于形成这两个样品的基材与实施例1和实施例2中所使用的基材相同。基材的长度和宽度为 $2'' \times 2''$ 且厚度为大约1mm。

[0176] 使用DC磁控管系统通过离子辅助DC喷溅法来沉积AlN层以制备实施例J1。在存在以大约100sccm的流速流动的氩气以及以4kW供给的DC功率下,以约1.7毫托的压力从靶喷溅AlN层。分别使用以大约50sccm和75sccm的速率流动的氩气和氮气的混合气体,在大约0.434kW~大约0.345kW的功率范围内产生离子束。沉积时间为120分钟,沉积速率为大约 $3 \text{ \AA}/\text{秒}$ 。

[0177] 使用DC磁控管系统通过离子辅助DC喷溅法来制备根据实施例J2的包含 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 层的样品。在存在以大约60sccm的流速流动的氩气以及以6kW供给的DC功率下,以大约0.5毫托的压力从靶喷溅 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 层。采用氮气和氧气的混合气体以0.18kW的功率产生离子束。

[0178] 在实施例K1和实施例K2中各制备一个样品,且所使用的基材与用于实施例1和实施例2中的基材(长度和宽度为 $2'' \times 2''$ 且厚度为大约1mm)相同。然后将实施例K1的基材与 $\text{AlO}_x\text{N}_y$ 层相结合,将 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的第一附加层设置在 $\text{AlO}_x\text{N}_y$ 层与基材之间,并将 $\text{SiO}_2$ 的第二附加层设置在 $\text{AlO}_x\text{N}_y$ 层之上。利用DC磁控管系统通过离子辅助DC喷溅法形成 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 附加层。在存在以大约50sccm的流速流动的氩气以及以大约4kW供给的DC功率下,以大约0.4毫托的压力从靶喷溅 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 附加层;使用氩气(以大约10sccm的流速流动)和氧气(以大约40sccm的流速流动)的混合气体以大约0.6kW的功率产生离子束。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 层的沉积速率为大约 $3 \text{ \AA}/\text{秒}$ ,所得到的厚度为300nm。利用DC磁控管系统通过离子辅助DC喷溅法将 $\text{AlO}_x\text{N}_y$ 形成于 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 附加层上。在存在以大约75sccm的流速流动的氩气以及以大约4kW供给的DC功率下,以大约0.95毫托的压力从靶喷溅 $\text{AlO}_x\text{N}_y$ 层;使用氩气(以大约25sccm的流速流动)、氧气(以大约2sccm的流速流动)和氮气(以大约50sccm的流速流动)的混合气体以大约0.18kW的功率产生离子束。 $\text{AlO}_x\text{N}_y$ 层的沉积速率为大约 $1.6 \text{ \AA}/\text{秒}$ ,所得到的层的厚度为 $2\mu\text{m}$ 。在存在分别以30sccm和15sccm的流速流动的氩气和氧气下,使用大约0.8kW的功率通过电子束来形成 $\text{SiO}_2$ 附加层。 $\text{SiO}_2$ 附加层的沉积速率为 $5 \text{ \AA}/\text{秒}$ ,其厚度为83nm。

[0179] 将实施例K2的基材与使用DC磁控管通过离子辅助DC喷溅法形成的 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 层相结合。 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 层在14个连续的沉积循环中形成,各个循环被一个使用离子束的清洁步骤隔开,

所述离子束是在存在氩气(以40sccm流动)和氮气(以20sccm流动)下,在大约0.76毫托的压力下产生。第一沉积循环包括在存在以大约75sccm的流速流动的氩气以及以大约4kW供给的DC功率下,以大约0.86毫托的压力从靶喷溅SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>层;在存在氧气(以大约10sccm的流速流动)和氮气(以大约115sccm的流速流动)下产生离子束。第一沉积循环的沉积速率为大约1.4 Å/秒而总沉积时间为10分钟。后续的十个沉积循环包括在存在以大约75sccm的流速流动的氩气以及以大约4kW供给的DC功率下,以大约0.75~大约8.88毫托的压力从靶喷溅SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>层;在存在氧气(以大约5sccm的流速流动)和氮气(以大约115sccm的流速流动)下产生离子束。这十个沉积循环的沉积速率为大约1.3 Å/秒,每个循环的沉积时间为28分钟。第十二个沉积循环和第十四个循环包括在存在以大约75sccm的流速流动的氩气以及以大约4kW供给的DC功率下,分别以大约0.84毫托和0.82毫托的压力从靶喷溅SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>层;在存在氧气(以大约2sccm的流速流动)和氮气(以大约115sccm的流速流动)下产生离子束。第十二个沉积循环和第十四个循环的沉积速率为大约1.3 Å/秒,沉积时间分别为21分钟和4分钟。第十三个沉积循环包括在存在以大约60sccm的流速流动的氩气以及以大约4kW供给的DC功率下,以大约0.68毫托的压力从靶喷溅SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>层;在存在氧气(以大约100sccm的流速流动)下产生离子束。第十三个沉积循环的沉积速率为大约0.5 Å/秒而总沉积时间为10分钟。所得到的SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>层的厚度为大约2.434μm。

[0180] 表5:实施例J的机械性质

[0181]

|       |                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                 |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 实施例 J | 实施例 J1-层: AlN <ul style="list-style-type: none"><li>• 160 mN 的布氏硬度计压头负载使划痕深度与裸露的基材相比减少了 28%</li><li>• 60 mN 的布氏硬度计压头作用力使划痕深度与裸露的基材相比减少了 35%</li></ul> | 实施例 J2-层: SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> <ul style="list-style-type: none"><li>• 160 mN 的布氏硬度计压头负载使深度与裸露的基材相比减少了 35%</li><li>• 60 mN 的布氏硬度计压头作用力使划痕深度与裸露的基材相比减少了 63%</li></ul> |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

[0182] 表6:实施例K的机械和光学性质

[0183]

|       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 实施例 K | 实施例 K1-层: AlO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> ;<br>附加层 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 设置于基材与 AlO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> 层之间,而附加层 SiO <sub>2</sub> 设置于 AlO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> 层之上 <ul style="list-style-type: none"><li>• 160 mN 的布氏硬度计压头负载使划痕深度与裸露的基材相比减少了 28%</li><li>• 60 mN 的布氏硬度计压头负载使划痕深度与裸露的基材相比减少了 46%</li></ul> CIELAB 色彩坐标 (透射): L*96.4, A*0.079, B*0.0071<br>CIELAB 色彩坐标 (反射): L*42.8, A*0.203, B*0.70 | 实施例 K2-层: SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> <ul style="list-style-type: none"><li>• 160 mN 的布氏硬度计压头负载使划痕深度与裸露的基材相比减少了 48%</li><li>• 60 mN 的布氏硬度计压头负载使划痕深度与裸露的基材相比减少了 65%</li></ul> CIELAB 色彩坐标 (透射): L*95.2, A*0.20, B*2.82<br>CIELAB 色彩坐标 (反射): L*36.0, A*-0.87, B*-3.82 |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

[0184] 根据表5和表6中所示的划痕深度减少的测量结果,显示了根据实施例J和实施例K的样品相对于裸露基材的划痕深度的减少。应当理解的是,裸露基材与用于制备实施例J和实施例K的样品的基材相同,但是这些比较性的裸露的基材不包含层。另外,以与实施例J和实施例K的样品相同的方式对这些比较性的裸露基材进行划刻以提供基线测试值,并且将在实施例J和实施例K的样品上形成的划痕与之进行比较。使用裸露基材得到的基线划痕深度测量值和实施例J、实施例K的样品得到的划痕深度测量值来计算划痕深度的减少。

[0185] 表6所示CIELAB色彩空间坐标是通过镜面反射率测量来确定的,测量中采用分光

光度计和D65光源。

[0186] 实施例6

[0187] 准备了143部手机的样品以确定各种基材和多层式基材装配入手机时的耐破裂性。各样品的属性示于表7。

[0188] 总共143个样品中的十个(比较例L1~L10)是市售可得的手機,且未对这十部手机进行改装。

[0189] 这些手机样品中的33个(实施例M1~M33)是与比较例L1~L10相同的市售可得的手機,但每部手机的盖板玻璃都被替换或改装为包含玻璃组合物的玻璃基材,所述玻璃组合物包含大约60.1摩尔%的 $\text{SiO}_2$ 、大约15.6摩尔%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、大约16摩尔% $\text{Na}_2\text{O}$ 、大约3摩尔%的 $\text{MgO}$ 、大约5.1摩尔%的 $\text{P}_2\text{O}_5$ 和大约0.1摩尔%的 $\text{SnO}_2$ 。所述玻璃组合物的长度和宽度尺寸分别为110mm和56mm,且厚度为大约1mm。每一块改装入实施例M1~M33的手机的玻璃基材都在装配入手机前经过化学强化,其CS为大约900MPa、DOL为大约40 $\mu\text{m}$ ~大约45 $\mu\text{m}$ 。

[0190] 通过提供十五块与实施例M1~M33中所使用的玻璃基材具有相同组成、尺寸、CS和DOL的玻璃基材来准备十五个手机样品(实施例N1~N15)。在实施例N1~N15的十五块玻璃基材上涂覆厚度为100nm的氮化硅层以形成十五块玻璃多层式基材。使用DC磁控管系统通过离子辅助DC喷溅法将 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 层沉积至实施例N1~N15的每块玻璃基材的一个面上。在存在以大约59.92sccm的流速流动的氩气以及以2.04kW供给的DC功率下,以大约 $5.73 \times 10^{-4}$ 托的压力和大约99.9 $^\circ\text{C}$ 的温度从靶喷溅层。使用98.81sccm的氮气在0.186kW的功率下产生离子束。将所述十五块玻璃多层式基材改装入十五台与比较例L1~L10的手机相同的手機中。

[0191] 通过提供五十八块组成和尺寸与实施例M1~M33中所使用的玻璃基材相同的玻璃基材来准备五十八个手机样品(实施例O1~O58)。将这些玻璃基材与表7中所示的一个层和一个或多个可选的附加层相结合以形成多层式基材,所述多层式基材各自被改装入与比较例L1~L10的手机相同的手機中。

[0192] 以与实施例M1~M33相同的方式对十五块玻璃基材(用于实施例O1~O15)进行化学强化,所述玻璃基材的CS为大约900MPa、DOL为大约40 $\mu\text{m}$ ~大约45 $\mu\text{m}$ 。将实施例O1~O15与单一 $\text{AlO}_x\text{N}_y$ 层相结合。使用DC磁控管系统通过离子辅助DC喷溅法将 $\text{AlO}_x\text{N}_y$ 层沉积至每块玻璃基材的一个面上。在存在以大约75sccm的流速流动的氩气以及以4kW供给的DC功率下,以大约 $7.4 \times 10^{-4}$ 托的压力和200 $^\circ\text{C}$ 的温度从靶喷溅层。在存在分别以2sccm、25sccm和50sccm的流速流动的氧气、氩气和氮气下以及0.15kW的功率下产生离子束。沉积速率为1.3 Å/秒且沉积时间为275分钟。 $\text{AlO}_x\text{N}_y$ 层的厚度为大约2微米。

[0193] 在450 $^\circ\text{C}$ 下,在 $\text{Na}^+$ 离子浓度为大约29重量%的 $\text{KNO}_3$ 浴中对十五块玻璃基材(用于实施例O16~O30)进行27小时的化学强化,以使其CS为375MPa、DOL为大约100 $\mu\text{m}$ 。使用与实施例O1~O15相同的方法将实施例O16~O30与形成于玻璃基材上的单一 $\text{AlO}_x\text{N}_y$ 层相结合。所得到的 $\text{AlO}_x\text{N}_y$ 层的厚度为大约2微米。

[0194] 以与实施例O16~O30相同的方式对九块玻璃基材(用于实施例O31~O39)进行化学强化,但接着将这些玻璃基材浸入第二浴中以提供CS为大约375MPa、DOL为大约75 $\mu\text{m}$ 且CS在玻璃基材表面处具有尖峰的玻璃基材。然后将实施例O31~O39中所用的每块玻璃基材与 $\text{AlO}_x\text{N}_y$ 层相结合,将 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的第一附加层设置在 $\text{AlO}_x\text{N}_y$ 层与玻璃基材之间,并将 $\text{SiO}_2$ 的第二附加层设置在 $\text{AlO}_x\text{N}_y$ 层之上。使用DS磁控管系统通过离子辅助DC喷溅法将层、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的第一附

加层和SiO<sub>2</sub>的第二附加层形成于每块玻璃基材的一个面上。在存在以大约75sccm的流速流动的氩气以及以4kW供给的DC功率下,以大约 $6.5 \times 10^{-4}$ 托的压力和200℃的温度从靶喷溅第一附加层。在存在分别以20sccm、40sccm的流速流动的氩气和氧气下以及0.155kW的功率下产生离子束。沉积速率为3 Å/秒且沉积时间为8分钟。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层的厚度为88.7nm。在存在以大约75sccm的流速流动的氩气以及以4kW供给的DC功率下,以大约 $7.6 \times 10^{-4}$ 托的压力和200℃的温度从靶喷溅AlO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>层。在存在分别以25sccm、4sccm和50sccm的流速流动的氩气、氧气和氮气下以及0.180kW的功率下产生离子束。沉积速率为1.5 Å/秒且沉积时间为217分钟。AlO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>层的厚度为大约2微米。在存在分别以30sccm和15sccm的流速流动的氩气和氧气下,使用大约0.8kW的功率通过电子束来形成SiO<sub>2</sub>的第二附加层。SiO<sub>2</sub>附加层的沉积速率为5 Å/秒,沉积时间为3分钟,厚度为33nm。

[0195] 以与实施例031~039相同的方式对九块玻璃基材(用于实施例040~048)进行化学强化,但是对一个或多个离子交换过程的持续时间和/或浴的组成进行调整,以提供CS为大约375Mpa、DOL为大约125μm且CS在玻璃基材表面处具有尖峰的玻璃基材。然后将这些玻璃基材与AlO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>层相结合,将Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的第一附加层设置在AlO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>层与玻璃基材之间,并将SiO<sub>2</sub>的第二附加层设置在AlO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>层之上。使用与实施例031~039相同的条件将AlO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>层、第一附加层和第二附加层形成在每块玻璃基材之上。所得到的层、第一附加层和第二附加层的厚度也与实施例031~039中的相同。

[0196] 十块玻璃基材(用于实施例049~058)的组成、CS和DOL与实施例01~015相同。实施例049~058的玻璃基材各自与AlO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>层相结合,将Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>第一附加层设置在AlO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>层与玻璃基材之间,并将SiO<sub>2</sub>第二附加层设置在AlO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>层之上。使用DS磁控管系统通过离子辅助DC喷溅法将层、第一附加层和第二附加层形成于每块玻璃基材的一个面上。在存在以大约75sccm的流速流动的氩气以及以4kW供给的DC功率下,以大约 $7.5 \times 10^{-4}$ 托的压力和200℃的温度从靶喷溅第一附加层。在存在分别以20sccm、40sccm的流速流动的氩气和氧气下以及0.2kW的功率下产生离子束。沉积速率为2.5 Å/秒且沉积时间为8分钟。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层的厚度为88.6nm。在存在以大约75sccm的流速流动的氩气以及以4kW供给的DC功率下,以大约 $7.5 \times 10^{-4}$ 托的压力和200℃的温度从靶喷溅AlO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>层。在存在分别以25sccm、4sccm和50sccm的流速流动的氩气、氧气和氮气下以及0.180kW下产生离子束。沉积速率为1.6 Å/秒。AlO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>层的厚度为大约2微米。在存在分别以30sccm和15sccm的流速流动的氩气和氧气下,使用大约0.8kW的功率通过电子束来形成SiO<sub>2</sub>第二附加层。SiO<sub>2</sub>附加层的沉积速率为5 Å/秒,沉积时间为3分钟,厚度为33nm。

[0197] 通过提供组成、尺寸、CS和DOL与实施例016~030相同的玻璃基材来准备27个手机样品(实施例P1~P27)。这些基材未与层或附加层相结合。将这些玻璃基材各自改装入与比较例L1~L10的手机相同的手机中。

[0198] 表7:实施例6的基材和涂层属性

[0199]

| 样品      | CS      | DOL                 | 尖峰 | 层/附加层的组成                                                                        | 层/附加层的厚度                                                                                                  |
|---------|---------|---------------------|----|---------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| L1~L10  | 未知      | 未知                  | 未知 | 未知                                                                              | 未知                                                                                                        |
| M1~M33  | 900 MPa | 40~45 $\mu\text{m}$ | 无  | 无                                                                               | N/A                                                                                                       |
| N1~N15  | 900 MPa | 40~45 $\mu\text{m}$ | 无  | $\text{Si}_3\text{N}_4$ 单层                                                      | 100 nm                                                                                                    |
| O1~O15  | 900 MPa | 40~45 $\mu\text{m}$ | 无  | $\text{AlO}_x\text{N}_y$ 单层                                                     | 2 $\mu\text{m}$                                                                                           |
| O16~O30 | 375 MPa | 100 $\mu\text{m}$   | 无  | $\text{AlO}_x\text{N}_y$ 单层                                                     | 2 $\mu\text{m}$                                                                                           |
| O31~O39 | 375 MPa | 75 $\mu\text{m}$    | 有  | $\text{AlO}_x\text{N}_y$ 层, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 第一附加层和 $\text{SiO}_2$ 第二附加层 | $\text{AlO}_x\text{N}_y$ : 2 $\mu\text{m}$<br>$\text{Al}_2\text{O}_3$ : 88.7 nm<br>$\text{SiO}_2$ : 33 nm |
| O40~O48 | 375 MPa | 125 $\mu\text{m}$   | 有  | $\text{AlO}_x\text{N}_y$ 层, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 第一附加层和 $\text{SiO}_2$ 第二附加层 | $\text{AlO}_x\text{N}_y$ : 2 $\mu\text{m}$<br>$\text{Al}_2\text{O}_3$ : 88.7 nm<br>$\text{SiO}_2$ : 33 nm |
| O49~O58 | 900 MPa | 40~45 $\mu\text{m}$ | 无  | $\text{AlO}_x\text{N}_y$ 层, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 第一附加层和 $\text{SiO}_2$ 第二附加层 | $\text{AlO}_x\text{N}_y$ : 2 $\mu\text{m}$<br>$\text{Al}_2\text{O}_3$ : 88.6 nm<br>$\text{SiO}_2$ : 33 nm |
| P1~27   | 375 MPa | 100 $\mu\text{m}$   | 无  | 无                                                                               | N/A                                                                                                       |

[0200] 然后使实施例L、M、N、O和P的手机样品各自沿不同的方向从1m的高度坠落至沥青坠落表面上。包括和不包括经历边缘失效的样品的幸存样品的百分比列于表8。包括经历边缘失效的样品的幸存样品的百分比(“幸存%(包括经历了边缘失效的样品)”)包括玻璃基材或多层式基材(包括玻璃基材、层和一个或多个可选的附加层)经历了任何种类的缺陷的手机样品。不包括经历边缘失效的样品的幸存样品的百分比(“幸存%(不包括经历了边缘失效的样品)”)是通过从(1)测试样品的总数和(2)幸存样品数量中剔除经历边缘失效的样品的数量来计算的,这是因为边缘处的失效不被归为玻璃基材或多层式基材(包括玻璃基材、层和一个或多个可选的附加层)的耐破裂性。因此,剔除了经历边缘失效的样品的幸存%表示同样剔除了经历边缘失效的手机样品之后的样品数量中在玻璃基材或多层式基材(包括玻璃基材、层和一个或多个可选的附加层)的主表面上没有发生破裂的手机样品的数量。关于实施例01~058,在这58个手机样品中,8个手机样品经历了边缘失效,使手机样品的总数降至50,而未在玻璃基材或多层式基材(包括玻璃基材、层和一个或多个可选的附加层)的主表面上发生破裂的样品数为44。因此,实施例01~058的幸存%为88%。在“包括经历边缘失效的样品的幸存%”与“不包括经历边缘失效的样品的幸存%”相同的情形中,失效都不是边缘失效。

[0201] 表8:实施例L、M、N、O和P的坠落测试结果

[0202]

| 样品      | 测试样品的总数 | 幸存%(包括经历了边缘失效的样品) | 幸存%(不包括经历了边缘失效的样品) |
|---------|---------|-------------------|--------------------|
| L1~L10  | 10      | 50%               | 50%                |
| M1~M33  | 33      | 59%               | 59%                |
| N1~N15  | 15      | 73%               | 100%               |
| O1~O15  | 15      | 73%               | 100%               |
| O16~O30 | 15      | 73%               | 100%               |
| O31~O39 | 9       | 67%               | 75%                |
| O40~O48 | 9       | 78%               | 100%               |
| O49~O58 | 10      | 90%               | 90%                |
| P1~27   | 27      | 86%               | 86%                |

[0203] 图12表示实施例L、M、N、O和P的幸存%(不包括边缘失效)。

[0204] 然后使在从1m的高度坠落至沥青表面上的坠落测试中幸存的手机样品从增加的高度,从30cm起,坠落至沥青表面。使这些手机样品坠落,以使多层式基材(包括玻璃基材、层和一个或多个可选的附加层)或玻璃基材首先直接与沥青表面接触。以10cm的增幅递增每个幸存的手机样品的坠落高度。测试样品失效的平均高度列于表9中并图示于图13中。

[0205]

| 样品        | 高度(cm) |
|-----------|--------|
| 比较例L1~L10 | 92     |
| 实施例M1~M33 | 94     |
| 实施例N1~N15 | 115    |
| 实施例O1~O58 | 148    |
| 实施例P1~P27 | 135    |

[0206] 将实施例N、O和P以及裸露的晶体基材的耐划痕性与裸露的玻璃基材进行比较。按照相同的程序,使用布氏硬度计压头对实施例N和O中所用的至少一块多层式基材(包括玻璃基材、层和一个或多个可选的附加层)、实施例P中所用的至少一块玻璃基材、至少一块裸露的蓝宝石基材和至少一块裸露的玻璃基材进行划刻。对在每块多层式基材(包括玻璃基材、层和一个或多个可选的附加层)、蓝宝石基材和玻璃基材中所得划痕的深度进行比较。使用原子力显微镜(AFM),通过本领域已知的方法测量划痕的深度。在图14中,将实施例N、O和P的划痕深度的减少与裸露玻璃基材进行比较。另外,将蓝宝石基材的划痕深度的减少与相同的玻璃基材进行比较。如图14所示,相比于裸露玻璃基材,蓝宝石基材的划痕深度减少了35~38%。实施例N的划痕深度减少了大约5%~大约10%。实施例O的划痕深度减少了大约45%~大约75%。当与比较性的裸露玻璃基材相比较时,实施例P,也就是裸露玻璃基材的划痕深度没有任何减少。

[0207] 将实施例N和O中所用的多层式基材(包括玻璃基材、层和一个或多个可选的附加层)、实施例P中所用的玻璃基材和蓝宝石基材的透射颜色与第一玻璃基材(参照例1)和第二玻璃基材(参照例2)的透射颜色进行比较。第一玻璃基材的标称组成为大约65摩尔%的 $\text{SiO}_2$ 、大约14摩尔%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、大约5摩尔%的 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、大约14摩尔%的 $\text{Na}_2\text{O}$ 和大约2.5摩尔%的 $\text{MgO}$ 。对第一玻璃基材也进行强化以具有至少大约700MPa的CS和至少大约40 $\mu\text{m}$ 的DOL。第二玻璃基材(参照例2)的标称组成为大约65摩尔%的 $\text{SiO}_2$ 、大约14摩尔%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、大约7摩尔%的 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、大约14摩尔%的 $\text{Na}_2\text{O}$ 和大约0.5摩尔%的 $\text{K}_2\text{O}$ 。如图15A、15B和15C中所示,实施例N和O的多层式基材(包括玻璃基材、层和一个或多个可选的附加层)、实施例P中所用的玻璃基材、蓝宝石基材、第一玻璃基材和第二玻璃基材的透射颜色呈现在透射的CIELAB色彩空间坐标中,其是通过利用分光光度计和D65光源的镜面反射率测量来确定的。

[0208] 对本领域的技术人员而言,显而易见的是可以在不偏离本发明的精神和范围的情况下对本发明进行各种修改和变动。

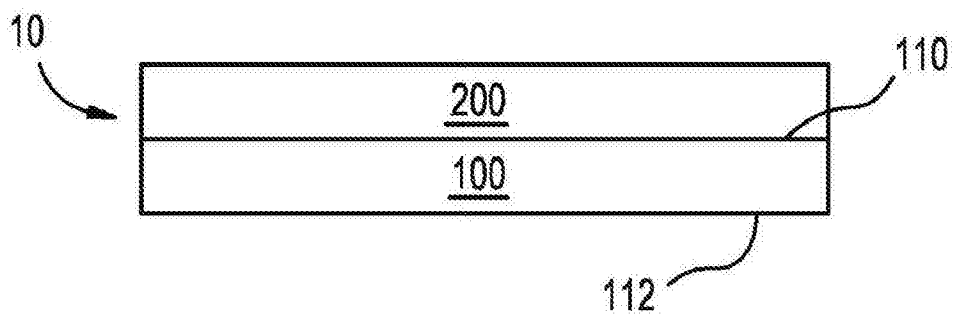


图1

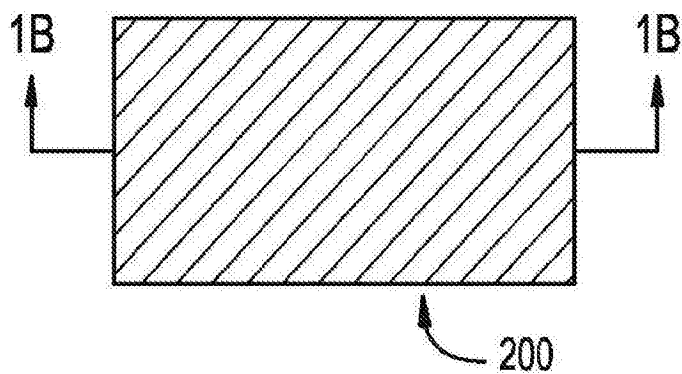


图1A

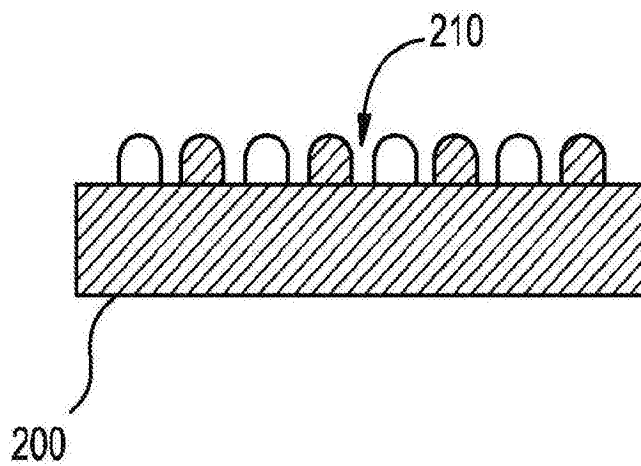


图1B

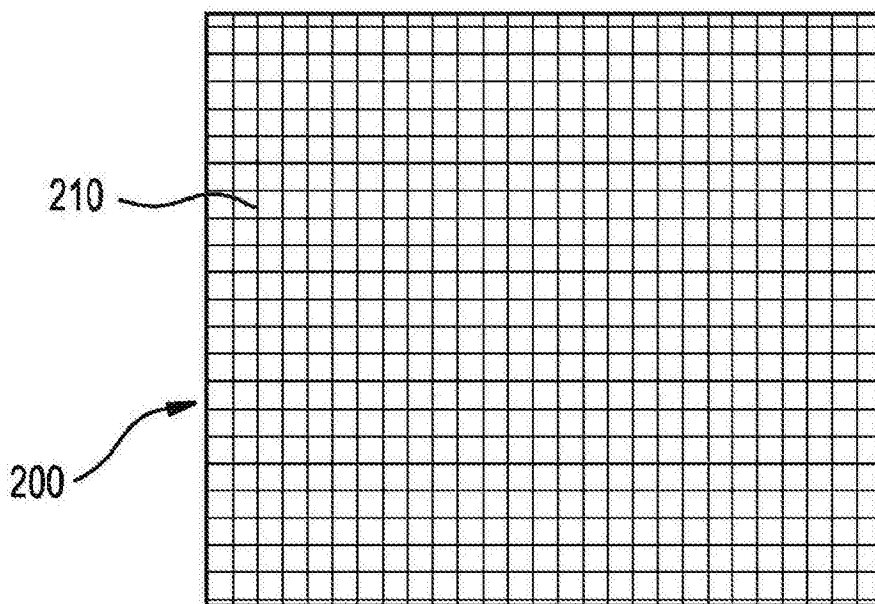


图1C

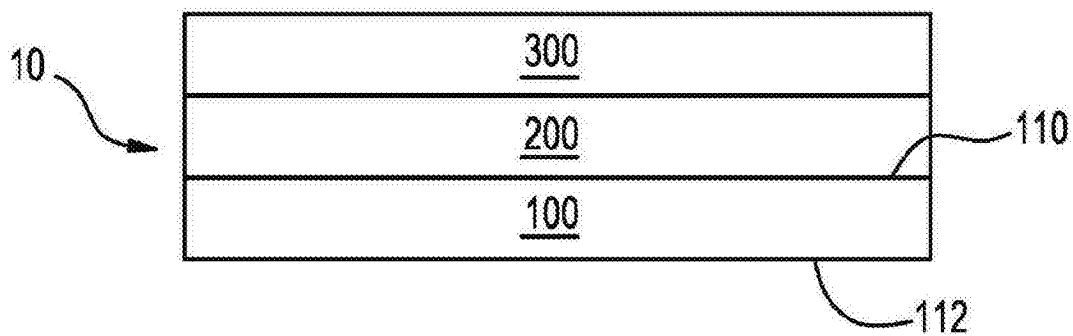


图1D

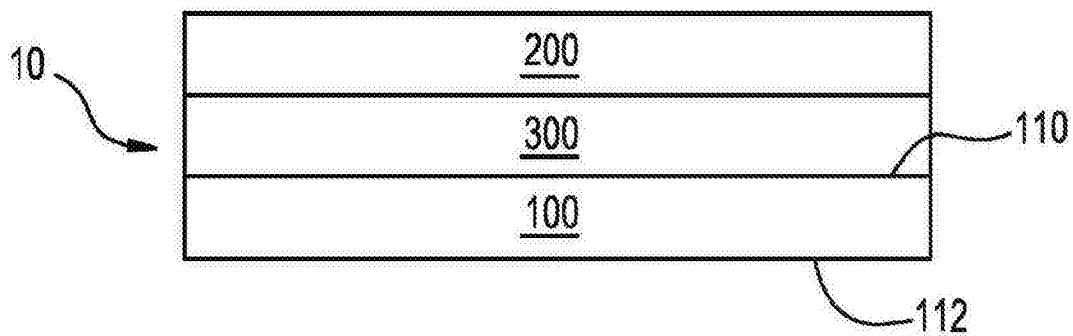


图1E

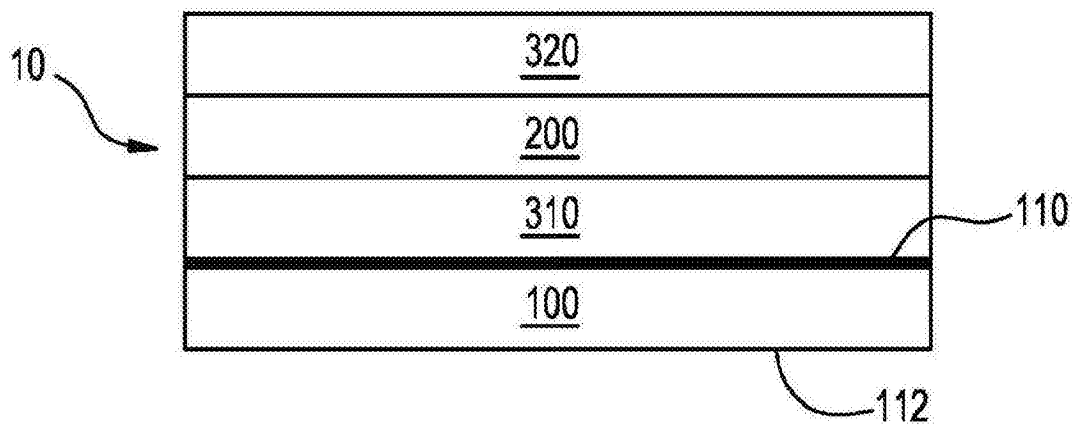


图1F

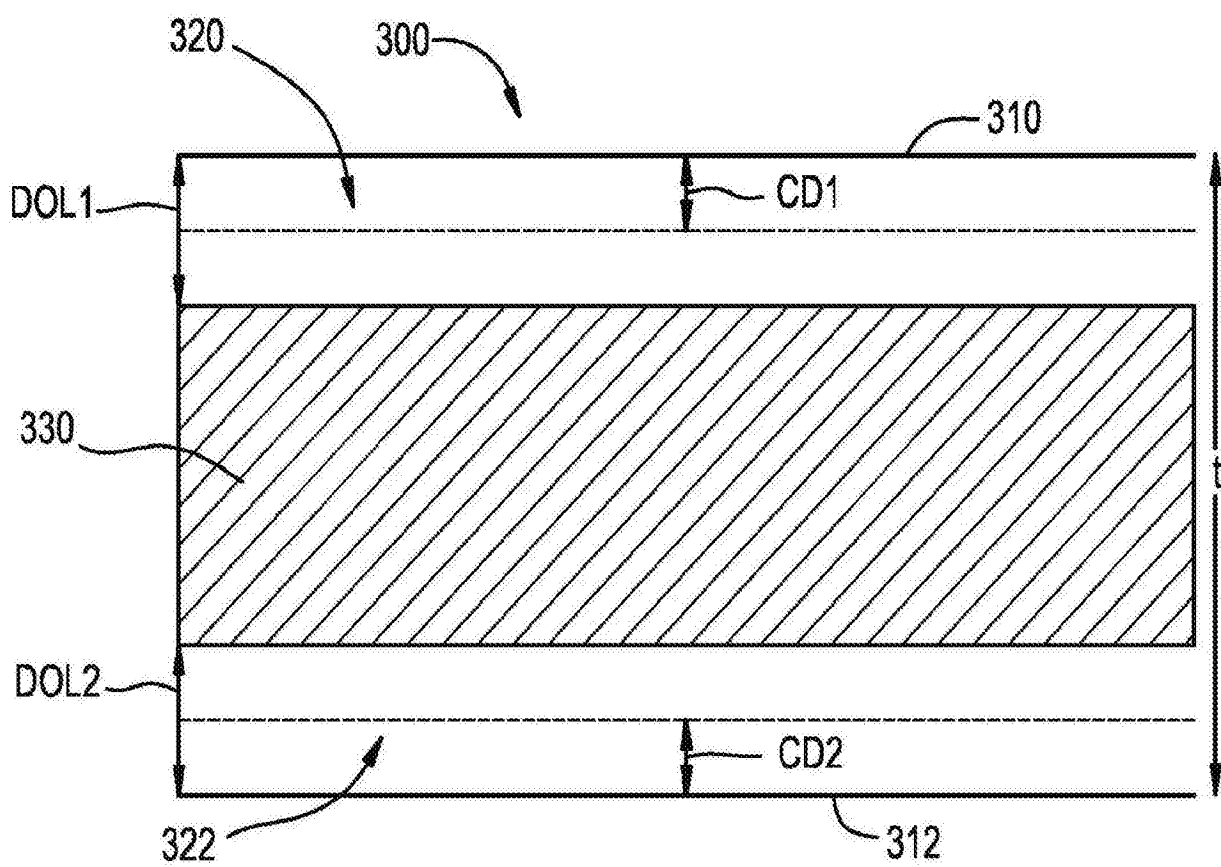


图2

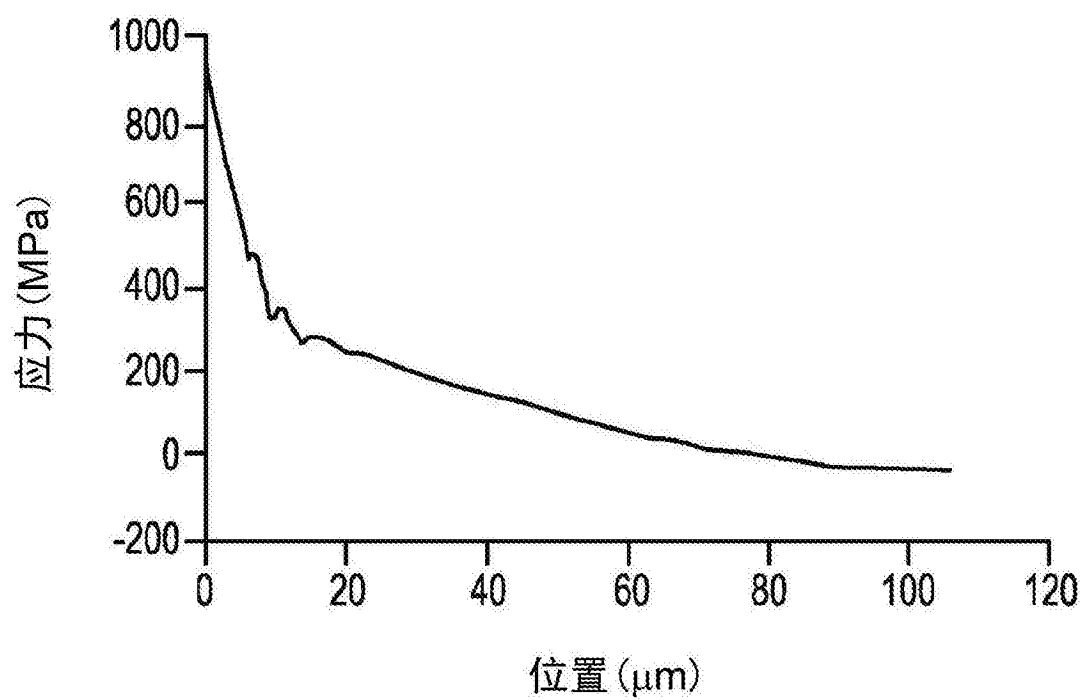


图3

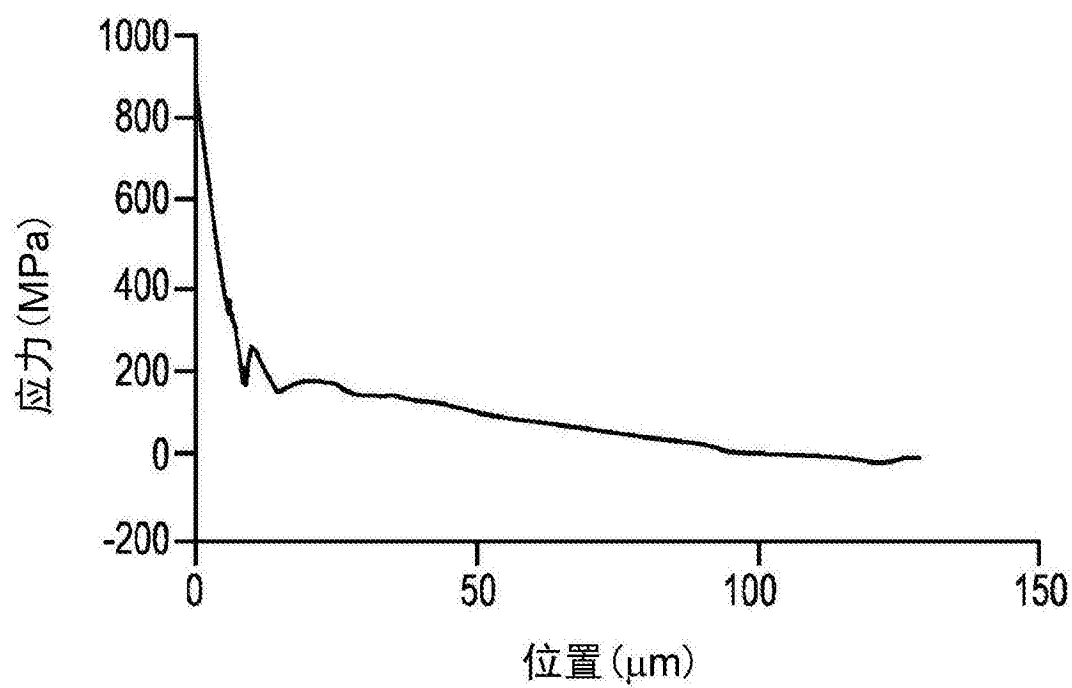


图4

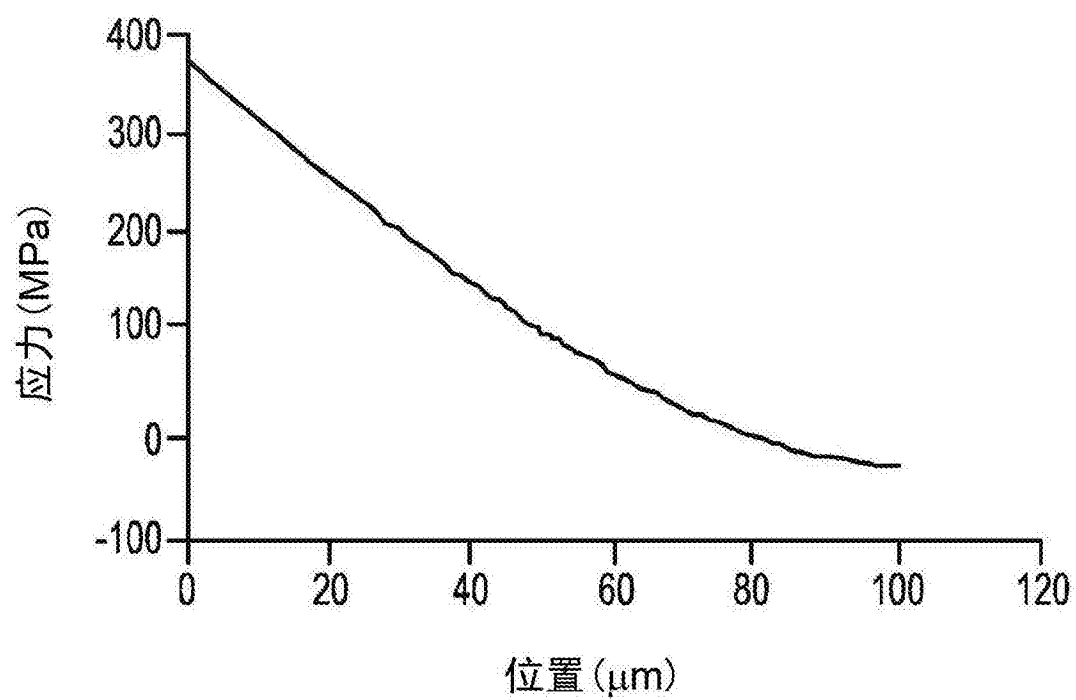


图5

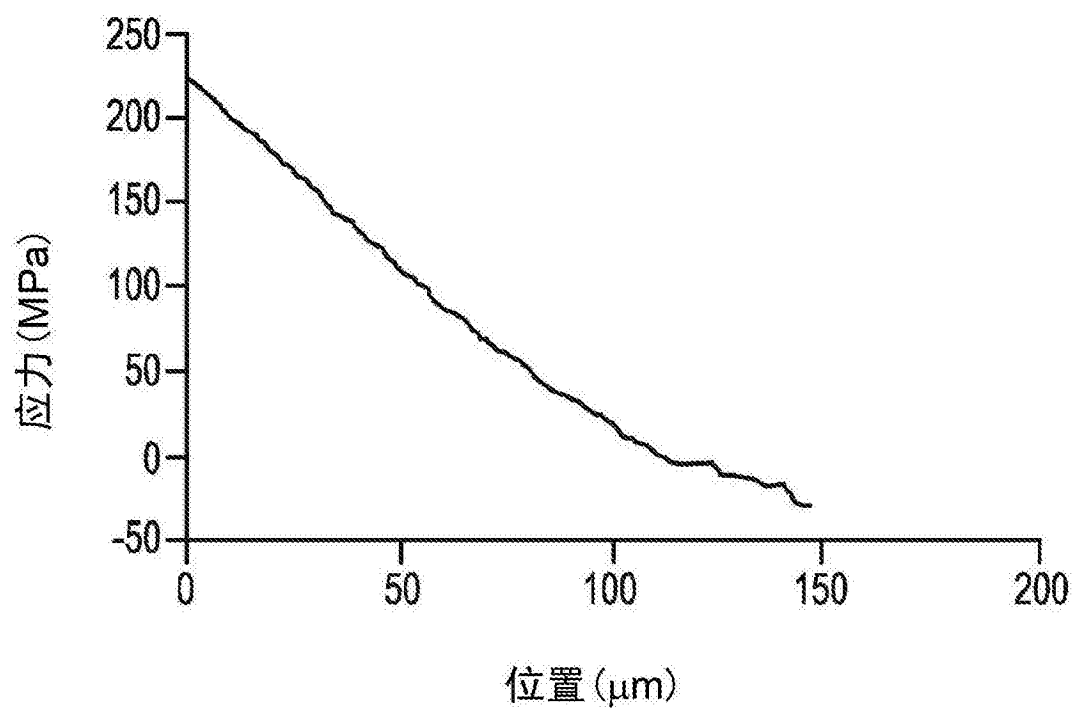


图6

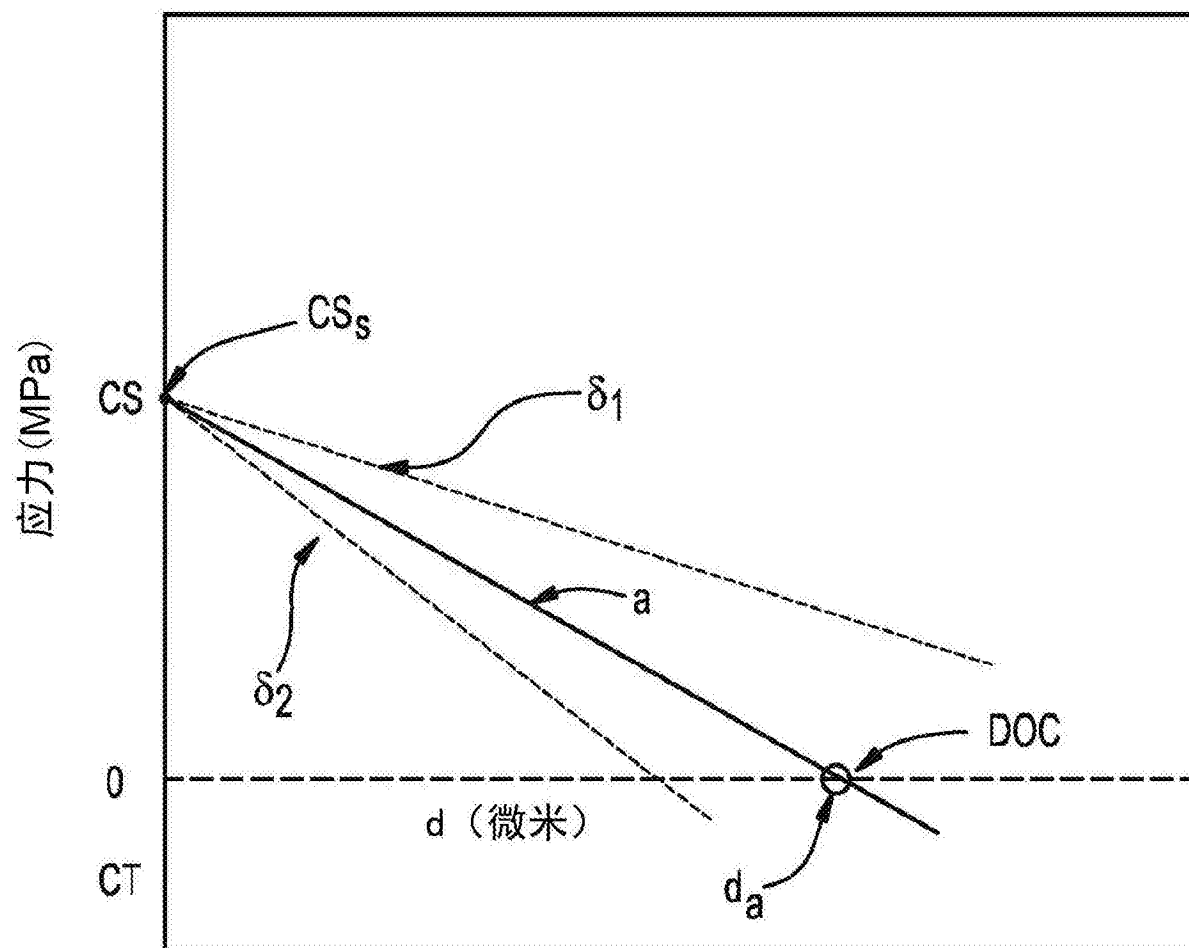


图7

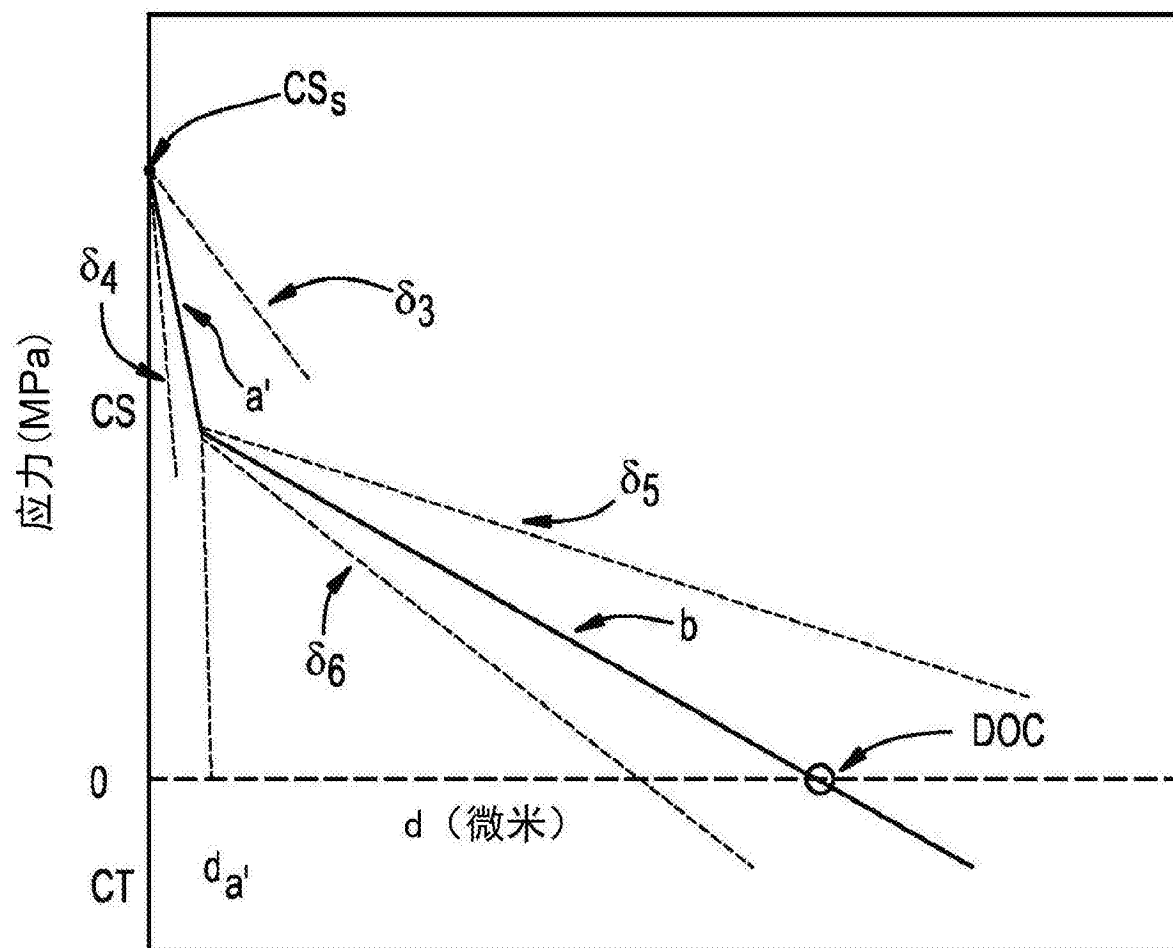


图8

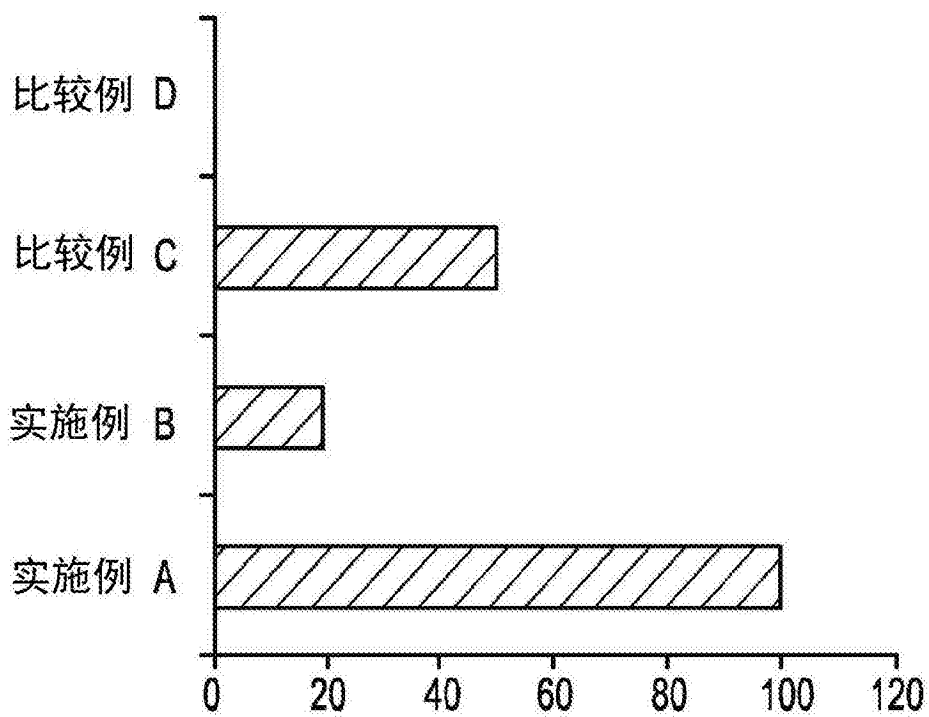


图9

磨损后 ROR Berkley 砂

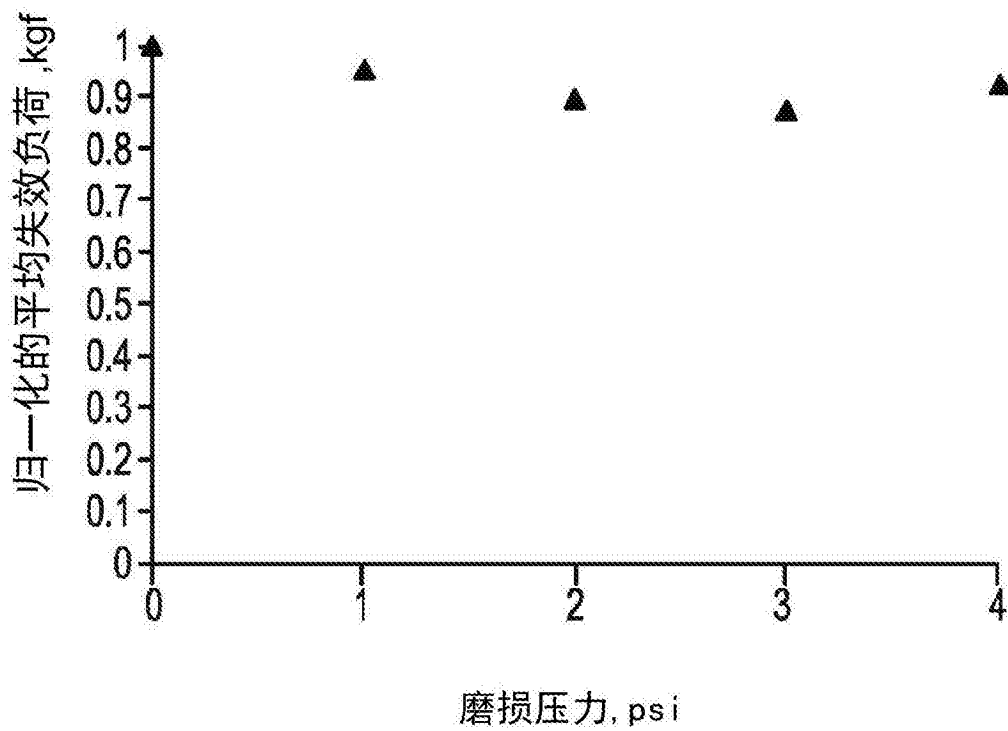


图10

## 磨损后 POR-SiC

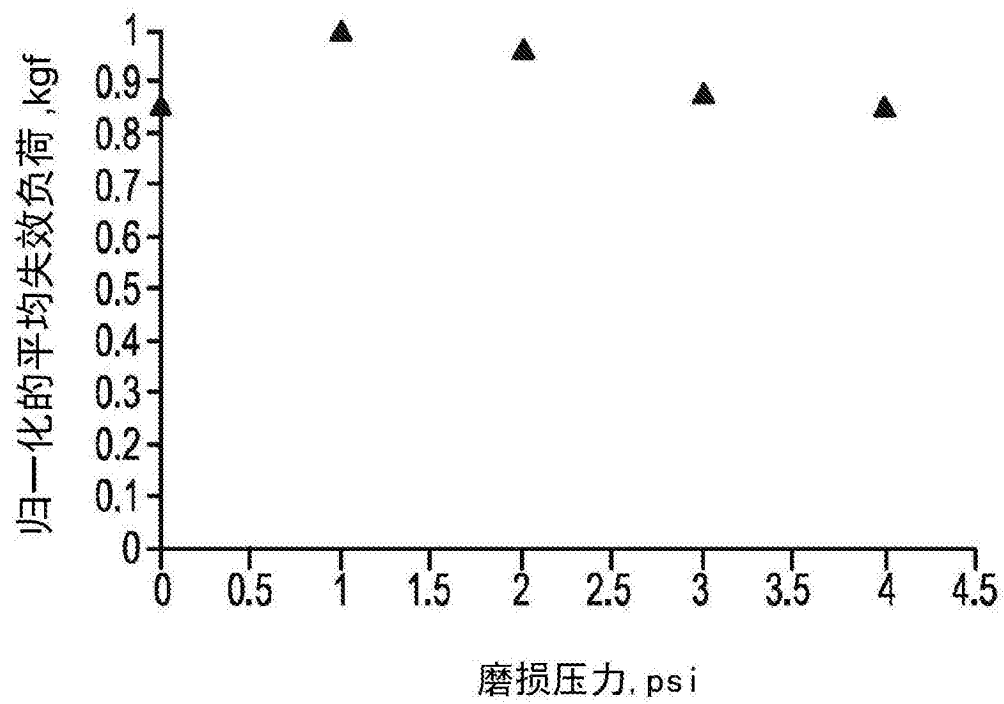


图11

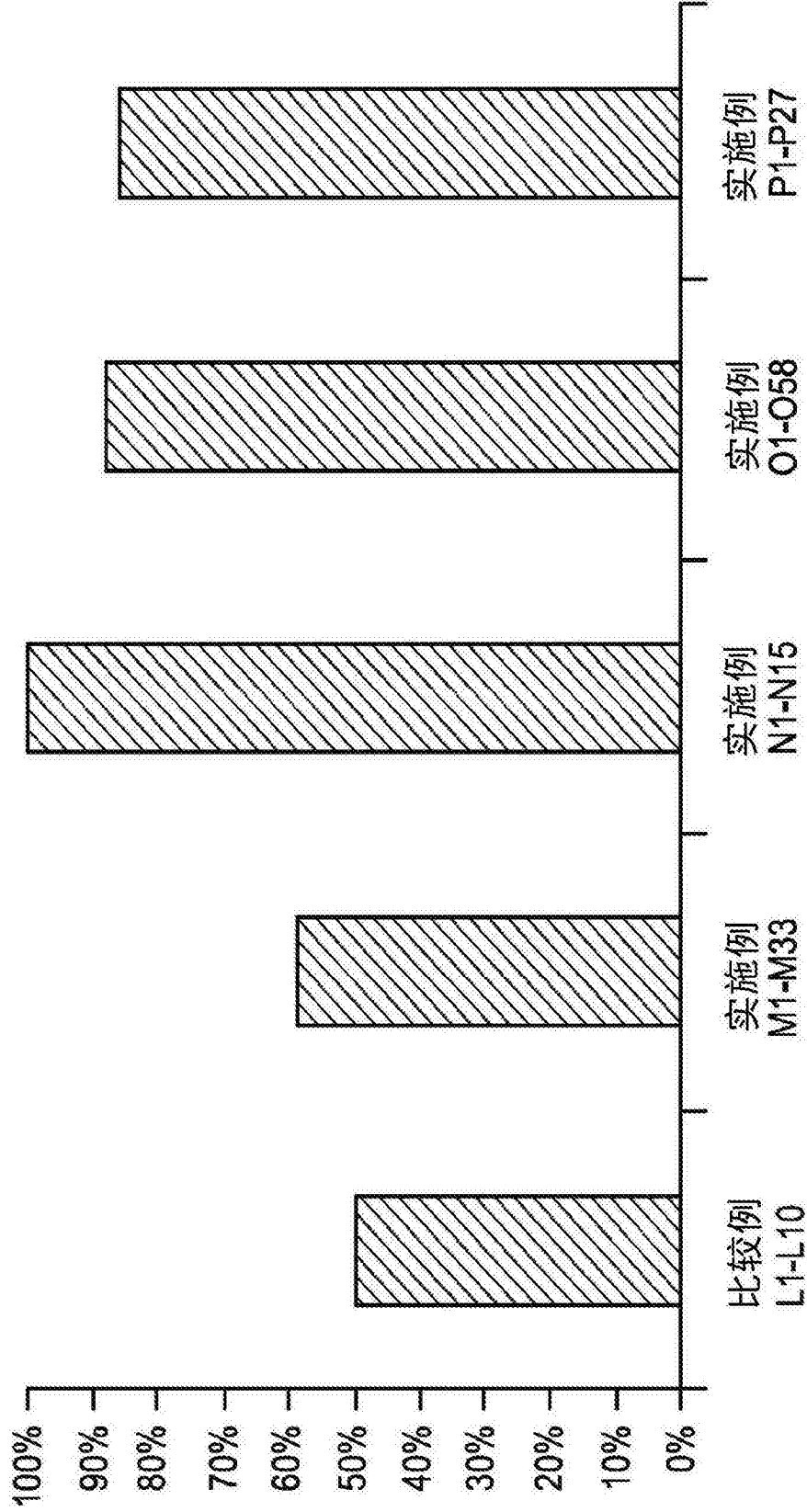


图12

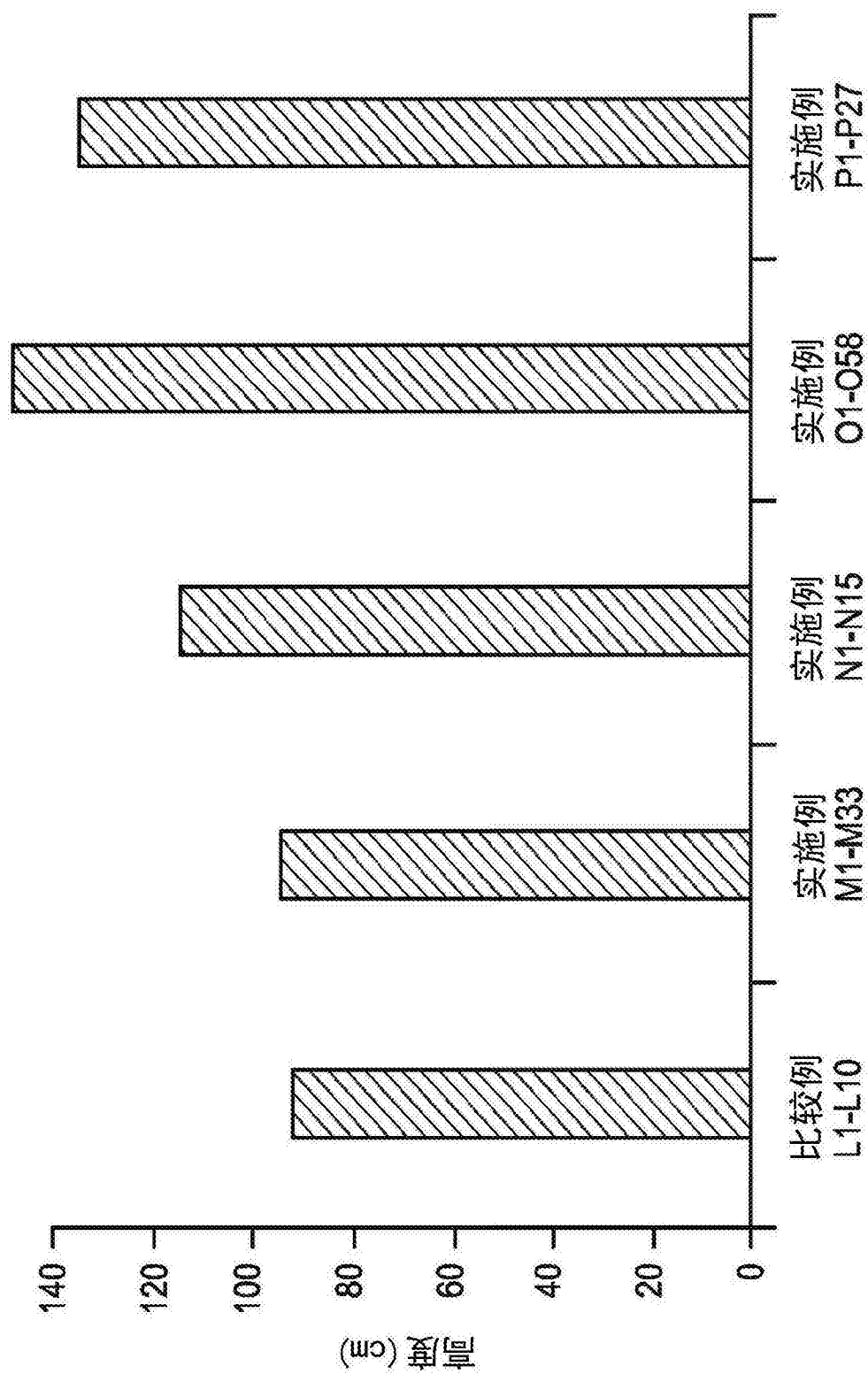


图13

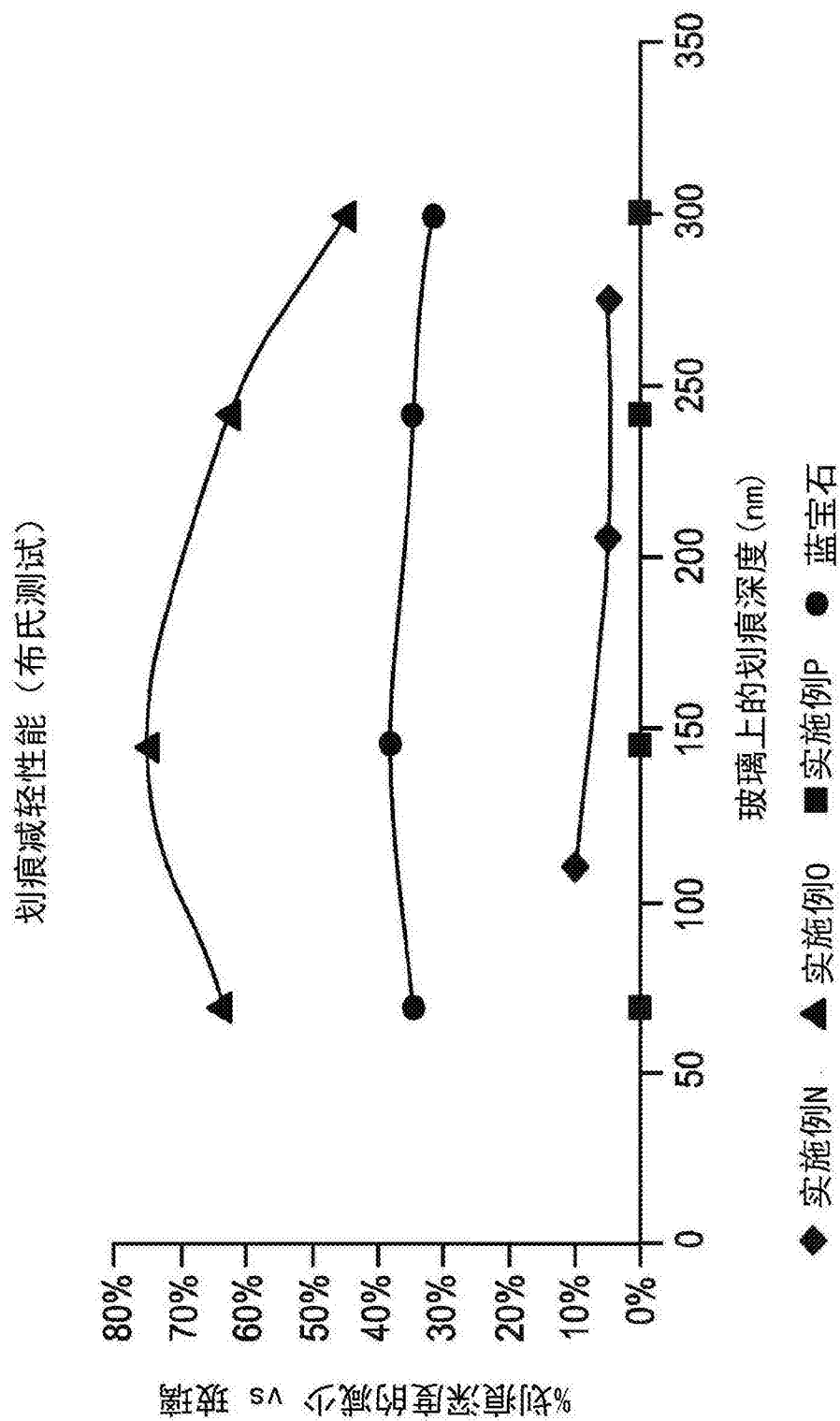


图14

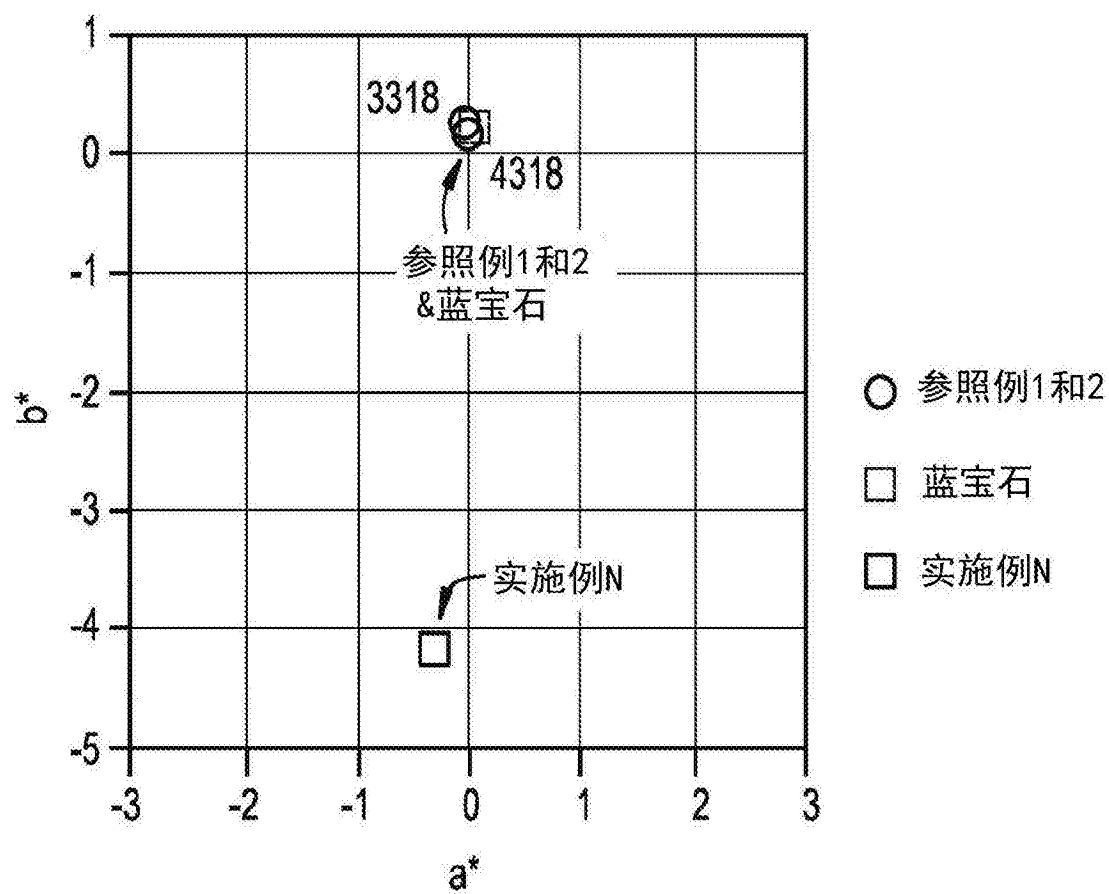


图15A

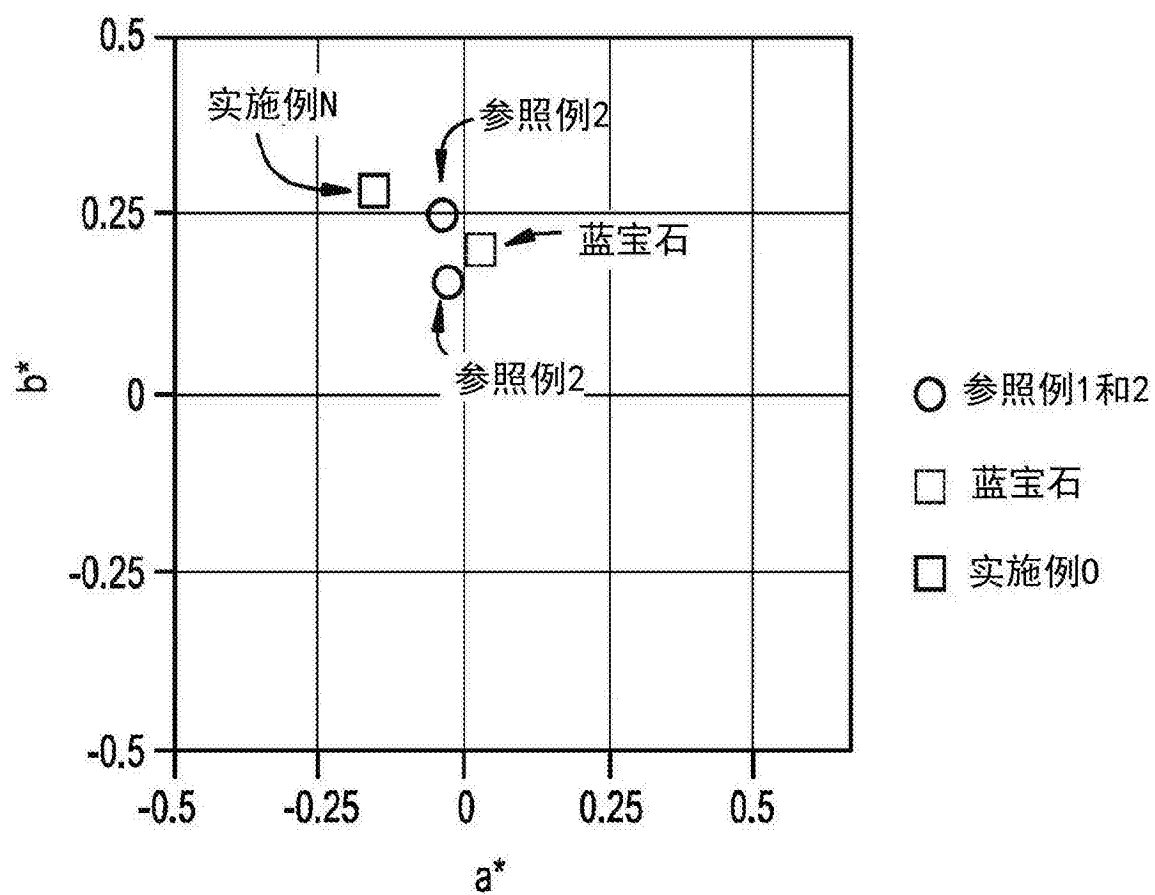


图15B

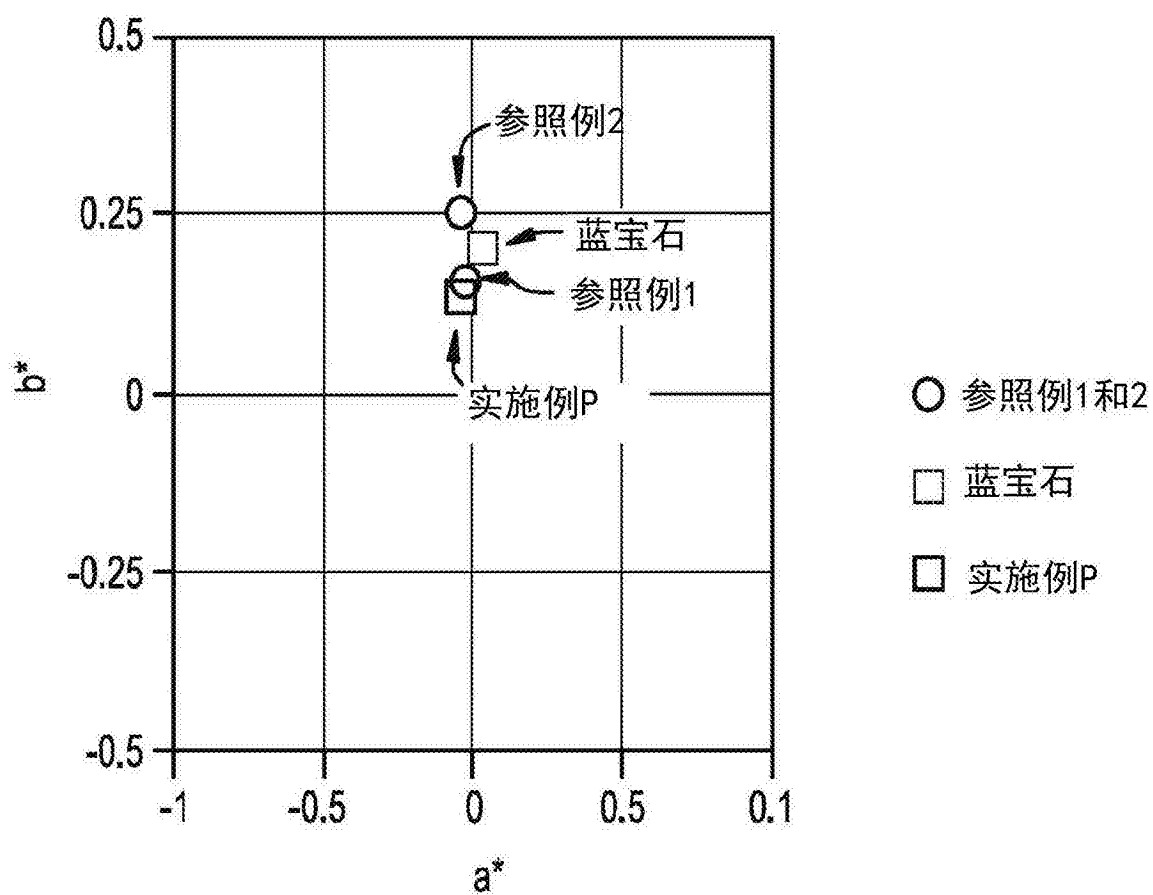


图15C