



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I606986 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 12 月 01 日

(21) 申請案號：102135384

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 30 日

(51) Int. Cl. : C03C17/22 (2006.01)

C23C14/34 (2006.01)

(30) 優先權：2012/10/03 美國

61/709,334

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

美國

(72) 發明人：波森查爾斯安德魯 PAULSON, CHARLES ANDREW (US)

(74) 代理人：蔡坤財；李世章

(56) 參考文獻：

US 6309901B1

2010 年 1 月 21 日，Ocal Tunal 等，" High quality ITO thin films grown by dc and RF sputtering without oxygen"，J. Phys. D: Appl. Phys. 43 (2010)。

2006 年 12 月 1 日，莊晉東等，"以奈米壓痕分析氧化銦錫薄膜之機械性質"，精密檢測及奈米技術研討會。

審查人員：吳國宇

申請專利範圍項數：27 項 圖式數：6 共 36 頁

(54) 名稱

用於保護玻璃表面的物理氣相沉積層

PHYSICAL VAPOR DEPOSITED LAYERS FOR PROTECTION OF GLASS SURFACES

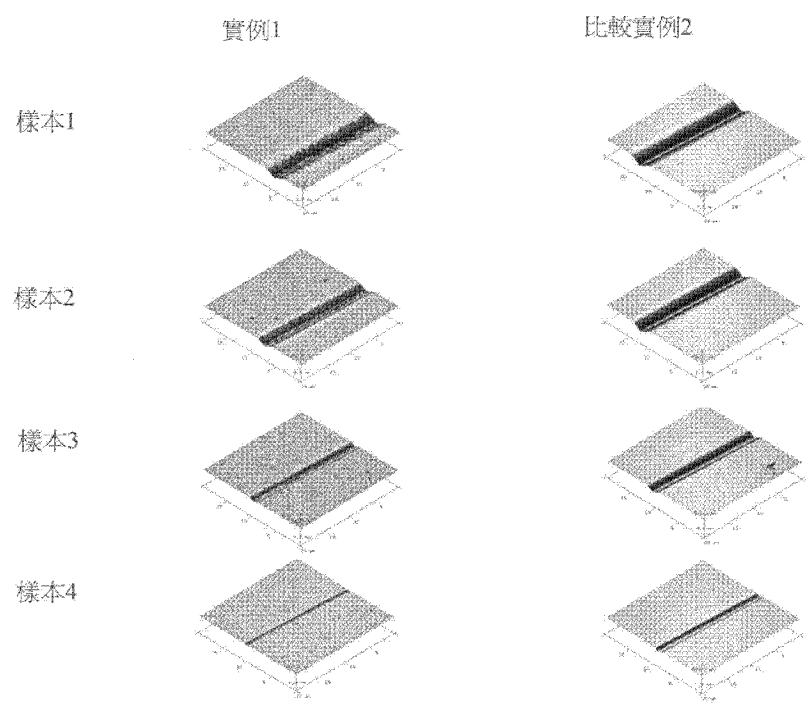
(57) 摘要

一種抗刮玻璃基板係藉由在基板之主表面上形成堅硬抗刮層而製備。該層係在低於 500°C 之製程溫度下使用(例如)物理氣相沉積(諸如反應性濺鍍或非反應性濺鍍)由無機材料(諸如金屬氧化物、金屬氮化物、金屬碳化物或金屬硼化物)形成。該無機層係抗微延性刮劃的，此抵抗可保護所使用之玻璃基板的可見外觀。玻璃基板可包括化學強化之玻璃。

A scratch-resistant glass substrate is prepared by forming a hard, scratch-resistant layer over a major surface of the substrate. The layer is formed from an inorganic material such as a metal oxide, metal nitride, metal carbide, or metal boride using, for example, physical vapor deposition such as reactive or non-reactive sputtering at a process temperature of less than 500°C. The inorganic layer is resistant to micro-ductile scratching, which can safeguard the visible appearance of the glass substrate in use. The glass substrate can include chemically-strengthened glass.

指定代表圖：

第6圖



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用於保護玻璃表面的物理氣相沉積層

PHYSICAL VAPOR DEPOSITED LAYERS FOR
PROTECTION OF GLASS SURFACES

【相關申請案之交叉引用】

【0001】 本申請案根據專利法主張 2012 年 10 月 3 日提出申請之美國臨時申請案第 61/709,334 號之優先權權利，該案之內容為本申請案之依據且全部以引用之方式併入本文中。

【技術領域】

【0002】 本揭示案大體上係關於抗刮玻璃製品，且更特定而言係關於具有形成於基板之主表面上之抗刮層的玻璃基板。

【先前技術】

【0003】 在手持裝置及其他裝置（如監視器及其他顯示器）之玻璃罩蓋應用中，刮痕為一個令人關注之問題。刮痕增加光散射且可降低在此種螢幕上所呈現之影像與文本的亮度及對比度。此外，在裝置關閉狀態中，刮痕可使顯示器看起來模糊、受損以及不美觀。尤其對於顯示器及手持裝置，抗刮性可為重要屬性。

【0004】 刮痕可以其深度及其寬度為特徵。深刮痕延伸入材料表面至少 2 微米，且寬刮痕之寬度大於 2 微米。歸因於刮痕之實體範圍，深刮痕及/或寬刮痕通常伴隨有斷裂或碎裂。

主表面之大部分上形成無機光學透明層。藉由在無機層形成期間將基板之溫度限制為低於 500°C 或低於 300°C，可保留化學強化玻璃內之應力分佈剖面。

【0009】 無機層可使用反應性濺鍍或非反應性濺鍍形成，儘管可使用其他物理氣相沉積製程或化學氣相沉積製程。用於形成總厚度可自 10 nm 至 3 微米之無機層之適當製程時間可為 1 分鐘至若干小時。玻璃基板可實質上係平坦的且可具有自約 100 微米至 5 mm 之厚度。

【0010】 在實施例中，無機層為形成於基板之主表面上的鄰近連續層。無機層可直接接觸基板而形成，或者，一或多個層（諸如應力消除層、抗反射層或黏合促進層）可形成於無機層與基板之間。

【0011】 使用所揭示方法形成之抗刮玻璃製品包含化學強化之玻璃基板，該玻璃基板具有相對之主表面及形成於基板第一主表面之大部分上的無機光學透明層。

【0012】 無機層可包含氧化物層（諸如氧化鋁層或氧化鋯層），儘管可使用其他過渡金屬氧化物。此外，無機層亦可包含金屬氮化物、金屬碳化物及/或金屬硼化物。用於氧化物無機層、氮化物無機層、碳化物無機層或硼化物無機層之示例性金屬包括硼、鋁、矽、鈦、鈇、鉻、鈇、鋳、鋳、鋳、錫、鉛、鉍及鎢。

【0013】 無機層可具有一硬度，該硬度高於基板之硬度（例如，至少高 10%）。例如，無機層可具有至少 9 GPa 之 Berkovich 壓頭硬度。無機層可處於壓縮應力狀態。

【0014】 玻璃基板可例如在各種不同裝置（包括觸控螢幕及被動顯示器）中用作蓋玻璃。因此，無機層可為光學清晰（例，無色透明）及光學透明的。在實施例中，無機層具有在可見光譜內小於約 3（例如，自約 1.4 至 2）之折射率及在可見光譜內之小於 40% 之最大反射率。無機層可實質上沒有刮痕，包括微延性刮痕。

【0015】 將在隨後之詳細描述中闡述本發明之額外特徵及優點，且對於熟習此項技術者而言，該等額外特徵及優點將部分地根據彼描述顯而易見或通過實踐本文所描述之發明（包括以下之詳細描述、申請專利範圍以及附圖）而瞭解。

【0016】 應瞭解，前述一般描述與以下詳細描述均呈現本發明之實施例，且意欲提供用於理解所請求之發明之本質及特徵的概述或框架。包括附隨圖式以提供對於本發明之進一步理解，且附隨圖式併入本說明書中並構成本說明書之一部分。圖式圖示本發明之各種實施例，且與描述一併用於解釋本發明之原理及操作。

【圖式簡單說明】

【0017】 第 1 圖為形成於玻璃基板之主表面上之抗刮無機層的示意圖；

【0018】 第 2 圖為用於在玻璃基板上形成無機抗刮層之單腔室濺鍍工具的示意圖；

【0019】 第 3 圖為圖示在單調載入循環下玻璃表面中之刮痕形成的示意圖；

【0020】 第 4 圖為針對 (A) 初成型之鹼鋁矽酸鹽玻璃基板、

(B) 化學強化之鹼鋁矽酸鹽玻璃基板以及 (C) 氧化鋁塗覆之化學強化之鹼鋁矽酸鹽玻璃基板的刮痕深度相對負載的曲線圖；

【0021】 第 5 圖為具有蓋板之行動電子裝置的頂部視圖，該蓋板由根據各種實施例之抗刮玻璃形成；

【0022】 第 6 圖圖示根據一或多個實施例之玻璃基板相較於裸玻璃基板的刮痕深度及寬度之減少。

【實施方式】

【0023】 一種用於形成抗刮玻璃製品之方法包含以下步驟：提供具有相對主表面之化學強化之玻璃基板，及在第一主表面之大部分上形成無機光學透明層。為避免對基板之化學強化產生不利影響，形成之操作包含以下步驟：將玻璃基板加熱至 500°C 之最高溫度。在形成無機層之操作期間，基板之溫度可自約 -200°C 至 500°C。在實施例中，將基板溫度維持在介於約室溫與 500°C 之間的溫度下，例如，在無機層之形成期間維持在低於 500°C 或低於 300°C 之溫度下。

【0024】 本文所述之方法解決了玻璃基板之化學強化的不利影響。對玻璃基板之化學強化的不利影響應區別於因製程條件而對無機層之性質造成的任何不利或有利影響。在一或多個實施例中，對玻璃基板之化學強化的不利影響可包括壓縮應力之鬆弛，該壓縮應力藉由化學強化製程產生於玻璃基板內，如將於本文中更詳細論述。

【0025】 抗刮玻璃製品 100 經圖示於第 1 圖中，該抗刮玻璃製品 100 包含形成於玻璃基板 120 上之無機層 110。

【0026】 玻璃基板自身可使用各種不同製程提供。例如，示例性玻璃基板形成方法包含浮法製程及下拉製製程（諸如熔融拉伸及狹縫拉伸）。

【0027】 在浮法玻璃之方法中，可具有光滑表面及均勻厚度特徵的玻璃片藉由在熔融金屬（通常為錫）床上浮制熔融玻璃製成。在示例性製程中，饋送至熔融態錫床之表面上之熔融玻璃形成浮動帶。當玻璃帶沿錫浴流動，溫度逐漸降低直至可將實體玻璃片從錫中提升軋輥上。一旦離開浴，玻璃片可經進一步冷卻及退火以減少內部應力。

【0028】 下拉製製程產生具有均勻厚度之玻璃片，該玻璃片具有相對原始之表面。由於玻璃表面之強度由表面缺陷之數目及大小控制，經最少接觸的原始表面具有較高初始強度。當此高強度玻璃隨後經化學強化，合成強度可高於經研磨及拋光之表面的合成強度。經下拉玻璃可經拉伸至小於約 2 mm 之厚度。此外，經下拉玻璃具有非常平整、光滑之表面，該表面可無需高成本之研磨及拋光而用於最終應用中。

【0029】 熔融拉伸製程（例如）使用拉伸槽，該拉伸槽具有用於接收熔融態玻璃原料之通道。該通道具有溢流口，該等溢流口在頂部沿通道之長度在通道兩側開口。當通道充滿熔融材料時，熔融玻璃溢出溢流口。熔融玻璃由於重力流下拉伸槽之外表面。此等外表面向下且向內延伸以便在拉伸槽下方之邊緣處接合。兩個流動玻璃表面在此邊緣處接合以融合並形成單個流動片。熔融拉伸法提供以下優點：由於流經通道之兩個玻璃膜融合在一起，所得玻璃片的外表面均不與設

備之任何部分接觸。因此，熔融拉伸之玻璃片的表面性質不受此類接觸之影響。

【0030】 狹縫拉伸法不同於熔融拉伸法。此處，將熔融原料玻璃提供至拉伸槽。拉伸槽之底部具有開口狹縫，該開口狹縫具有延長狹縫長度之噴嘴。熔融態玻璃流經狹縫/噴嘴且經向下拉伸為連續片並進入退火區域中。相較於熔融拉伸製程，狹縫拉伸製程可提供更薄之片，因為僅單片經拉伸穿過狹縫，而非兩個片融合在一起。

【0031】 在一些實施例中，可用 0 莫耳%-2 莫耳%的至少一種澄清劑對化學強化之玻璃基板進行分批次處理，該至少一種澄清劑選自包括 Na_2SO_4 、 NaCl 、 NaF 、 NaBr 、 K_2SO_4 、 KCl 、 KF 、 KBr 以及 SnO_2 之群組。

【0032】 玻璃基板一旦形成即可藉由離子交換製程化學強化。在此製程中，通常藉由將玻璃基板浸入熔融鹽浴中達預定時間段，將位於玻璃表面或在玻璃表面附近之離子交換為來自鹽浴之較大的金屬離子。在一個實施例中，熔融鹽浴之溫度約 430°C 且預定時間段為約八小時。將較大離子併入玻璃藉由在近表面區域內產生壓縮應力而強化基板。在玻璃之中心區域內誘發相應抗張應力以平衡壓縮應力。

【0033】 在一個示例性實施例中，化學強化之玻璃中的鈉離子可由來自鹽浴的鉀離子取代，儘管其他具有較大原子半徑之鹼金屬離子（諸如銣或銇）可替換玻璃中之較小鹼金屬離子。根據特定實施例，玻璃中之較小鹼金屬離子可由 Ag^+ 離子取代。類似地，其他鹼金屬鹽（諸如但不限於硫酸鹽、鹵化

物等) 可用於離子交換製程。

【0034】 在一溫度下(該溫度低於可使玻璃網路鬆弛之溫度) 用較大離子取代較小離子引起離子在玻璃表面上分佈，該分佈導致應力剖面。較大體積之引入離子在表面產生壓縮應力 (CS) 並在玻璃之中心產生張力(中心張力，或 CT)。壓縮應力藉由以下關係與中心張力相關：

$$CS = CT \left(\frac{t - 2DOL}{DOL} \right)$$

其中 t 為玻璃片之總厚度，且 DOL 為交換深度，亦稱為層深度。

【0035】 在一個實施例中，化學強化玻璃片可具有至少 300 MPa (例如，至少 400 MPa、450 MPa、500 MPa、550 MPa、600 MPa、650 MPa、700 MPa、750 MPa 或 800 MPa) 之表面壓縮應力、至少約 20 μm (例如，至少約 20 μm、25 μm、30 μm、35 μm、40 μm、45 μm 或 50 μm) 之層深度及/或大於 40 MPa (例如，大於 40 MPa、45 MPa 或 50 MPa) 但小於 100 MPa (例如，小於 100 MPa、95 MPa、90 MPa、85 MPa、80 MPa、75 MPa、70 MPa、65 MPa、60 MPa 或 55 MPa) 之中心張力。

【0036】 可用作玻璃基板之示例性離子交換玻璃為鹼鋁矽酸鹽玻璃或鹼鋁硼矽酸鹽玻璃，儘管預期其他玻璃組成。如本文中所示，「離子交換」意謂能夠使位於玻璃表面或在玻璃表面附近之陽離子與在尺寸上較大或較小之同價陽離子交換的玻璃。一個示例性玻璃組成包含 SiO₂、B₂O₃ 及 Na₂O，其中 (SiO₂+B₂O₃) ≥ 66 莫耳% 且 Na₂O ≥ 9 莫耳%。在實施例中，玻璃基板包括至少 6 重量%之氧化鋁。在進一步實施例中，玻

璃基板包括一或多種鹼土金屬氧化物，以使得鹼土金屬氧化物之含量為至少 5 重量%。在一些實施例中，適當之玻璃組成進一步包含 K_2O 、 MgO 及 CaO 中之至少一者。在特定實施例中，玻璃基板可包含 61 莫耳%-75 莫耳%之 SiO_2 、7 莫耳%-15 莫耳%之 Al_2O_3 、0 莫耳%-12 莫耳%之 B_2O_3 、9 莫耳%-21 莫耳%之 Na_2O 、0 莫耳%-4 莫耳%之 K_2O 、0 莫耳%-7 莫耳%之 MgO 及 0 莫耳%-3 莫耳%之 CaO 。

【0037】 另一適用於玻璃基板之示例性玻璃組成包含：60 莫耳%-70 莫耳%之 SiO_2 、6 莫耳%-14 莫耳%之 Al_2O_3 、0 莫耳%-15 莫耳%之 B_2O_3 、0 莫耳%-15 莫耳%之 Li_2O 、0 莫耳%-20 莫耳%之 Na_2O 、0 莫耳%-10 莫耳%之 K_2O 、0 莫耳%-8 莫耳%之 MgO 、0 莫耳%-10 莫耳%之 CaO 、0 莫耳%-5 莫耳%之 ZrO_2 、0 莫耳%-1 莫耳%之 SnO_2 、0 莫耳%-1 莫耳%之 CeO_2 、小於 50 ppm 之 As_2O_3 及小於 50 ppm 之 Sb_2O_3 ，其中 $12 \text{ 莫耳}\% \leq (Li_2O+Na_2O+K_2O) \leq 20 \text{ 莫耳}\%$ ，且 $0 \text{ 莫耳}\% \leq (MgO+CaO) \leq 10 \text{ 莫耳}\%$ 。

【0038】 又另外的示例性玻璃組成包含：63.5 莫耳%-66.5 莫耳%之 SiO_2 、8 莫耳%-12 莫耳%之 Al_2O_3 、0 莫耳%-3 莫耳%之 B_2O_3 、0 莫耳%-5 莫耳%之 Li_2O 、8 莫耳%-18 莫耳%之 Na_2O 、0 莫耳%-5 莫耳%之 K_2O 、1 莫耳%-7 莫耳%之 MgO 、0 莫耳%-2.5 莫耳%之 CaO 、0 莫耳%-3 莫耳%之 ZrO_2 、0.05 莫耳%-0.25 莫耳%之 SnO_2 、0.05 莫耳%-0.5 莫耳%之 CeO_2 、小於 50 ppm 之 As_2O_3 及小於 50 ppm 之 Sb_2O_3 ；其中 $14 \text{ 莫耳}\% \leq (Li_2O+Na_2O+K_2O) \leq 18 \text{ 莫耳}\%$ ，且 $2 \text{ 莫耳}\% \leq (MgO+CaO) \leq 7$

莫耳%。

【0039】 在特定實施例中，鹼鋁矽酸鹽玻璃包含氧化鋁、至少一種鹼金屬以及在一些實施例中大於 50 莫耳%之 SiO_2 、在其他實施例中至少 58 莫耳%之 SiO_2 及在又其他之實施例中 60 莫耳%之 SiO_2 ，其中比率 $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3}{\sum \text{modifiers}} > 1$ ，在該比率中，組分以莫耳%表示且改質劑為鹼金屬氧化物。在特定實施例中，此玻璃包含、基本上由或由以下各者構成：58 莫耳%-72 莫耳%之 SiO_2 、9 莫耳%-17 莫耳%之 Al_2O_3 、2 莫耳%-12 莫耳%之 B_2O_3 、8 莫耳%-16 莫耳%之 Na_2O 及 0 莫耳%-4 莫耳%之 K_2O ，其中比率 $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3}{\sum \text{modifiers}} > 1$ 。

【0040】 在另一實施例中，鹼鋁矽酸鹽玻璃包含、基本上由或由以下各者構成：61 莫耳%-75 莫耳%之 SiO_2 、7 莫耳%-15 莫耳%之 Al_2O_3 、0 莫耳%-12 莫耳%之 B_2O_3 、9 莫耳%-21 莫耳%之 Na_2O 、0 莫耳%-4 莫耳%之 K_2O 、0 莫耳%-7 莫耳%之 MgO 及 0 莫耳%-3 莫耳%之 CaO 。

【0041】 在又另一實施例中，鹼鋁矽酸鹽玻璃基板包含、基本上由或由以下各者構成：60 莫耳%-70 莫耳%之 SiO_2 、6 莫耳%-14 莫耳%之 Al_2O_3 、0 莫耳%-15 莫耳%之 B_2O_3 、0 莫耳%-15 莫耳%之 Li_2O 、0 莫耳%-20 莫耳%之 Na_2O 、0 莫耳%-10 莫耳%之 K_2O 、0 莫耳%-8 莫耳%之 MgO 、0 莫耳%-10 莫耳%之 CaO 、0 莫耳%-5 莫耳%之 ZrO_2 、0 莫耳%-1 莫耳%之 SnO_2 、0 莫耳%-1 莫耳%之 CeO_2 、小於 50 ppm 之 As_2O_3 及小於 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

莫耳% $\leq \text{MgO} + \text{CaO} \leq 10$ 莫耳%。

【0042】 在又另一實施例中，鹼鋁矽酸鹽玻璃包含、基本上由或由以下各者構成：64 莫耳%-68 莫耳%之 SiO_2 、12 莫耳%-16 莫耳%之 Na_2O 、8 莫耳%-12 莫耳%之 Al_2O_3 、0 莫耳%-3 莫耳%之 B_2O_3 、2 莫耳%-5 莫耳%之 K_2O 、4 莫耳%-6 莫耳%之 MgO 及 0 莫耳%-5 莫耳%之 CaO ，其中： $66 \text{ 莫耳}\% \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \leq 69 \text{ 莫耳}\%$ ； $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} > 10 \text{ 莫耳}\%$ ； $5 \text{ 莫耳}\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} \leq 8 \text{ 莫耳}\%$ ； $(\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2 \text{ 莫耳}\%$ ； $2 \text{ 莫耳}\% \leq \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 6 \text{ 莫耳}\%$ ，且 $4 \text{ 莫耳}\% \leq (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 10 \text{ 莫耳}\%$ 。

【0043】 玻璃基板可具有範圍自約 100 微米至 5 mm 之厚度。示例性基板厚度範圍自 100 微米至 500 微米，例如，100 微米、200 微米、300 微米、400 微米或 500 微米。另外之示例性基板厚度範圍自 500 微米至 1000 微米，例如，500 微米、600 微米、700 微米、800 微米、900 微米或 1000 微米。玻璃基板可具有大於 1 mm 之厚度，例如，約為 2 mm、3 mm、4 mm 或 5 mm。

【0044】 無機層可藉由化學氣相沉積（例如，電漿增強化學氣相沉積）、物理氣相沉積（例如，濺鍍沉積或雷射切除）或將適當起始材料直接熱蒸發至玻璃基板上形成。濺鍍製程可包括反應濺鍍或非反應濺鍍。用於形成此種無機層之單腔室濺鍍沉積設備 200 經示意性地圖示於第 2 圖中。

【0045】 設備 200 包括：具有基板平臺 210 之真空腔室 205，

一或多個玻璃基板 212 可安裝在該基板平臺 210 上；以及遮罩平臺 220，該遮罩平臺 220 可用於安裝陰影遮罩 222，以將無機層圖案化沉積至基板之界定區域上。腔室 205 配備有用於控制內部壓力之真空埠 240，以及水冷卻埠 250 及進氣埠 260。真空腔室可經低溫泵抽送（CTI-8200/Helix; MA, USA）且能夠在適用於蒸發製程（約 10^{-6} Torr）及 RF 濺鍍沉積製程（約 10^{-3} Torr）之壓力下作業。

【0046】 如第 2 圖所示，多個蒸發固定裝置 280（經由導電引線 282 分別連接至各別電源供應器 290，每個蒸發固定裝置 280 具有用於將材料蒸發至玻璃基板 212 上的可選對應之陰影遮罩 222。可將待蒸發之起始原料 200 置放入每個固定裝置 280 中。厚度監視器 286 可經整合至回饋控制環路中，該回饋控制環路包括控制器 293 及控制站 295，以影響對沉積之材料量的控制。

【0047】 在示例性系統中，蒸發固定裝置 280 中之每一者配備有一對銅引線 282 以便以約 80-180 瓦特之作業功率提供 DC 電流。有效固定裝置電阻將通常為該固定裝置之幾何結構之函數，該函數將決定精確之電流及瓦特數。

【0048】 具有濺鍍靶材 310 之 RF 濺鍍槍 300 亦經提供以用於在玻璃基板上形成無機材料層（例，金屬氧化物、氮化物、碳化物或硼化物）。RF 濺鍍槍 300 經由 RF 電源供應器 390 及回饋控制器 393 連接至控制站 395。為濺鍍無機層，可將水冷式圓柱形 RF 濺鍍槍（Onyx-3，Angstrom Sciences, Pa）定位於腔室 105 內。適當之 RF 沉積條件包括 50-150 W 之前向功率

(<1 W 反射功率)，該前向功率對應於典型的約為約 5 \AA 每秒之沉積速率 (Advanced Energy, Co, USA)。在實施例中，例如，濺鍍速率可在每秒 0.1 埃至 10 埃之間變化。

【0049】 為避免對玻璃基板之化學強化造成不利影響，可控制用於形成無機材料層之沉積溫度、處理壓力及/或沉積時間。在一或多個實施例中，沉積時間可經控制為在約 1 分鐘至約 600 分鐘、約 10 分鐘至約 600 分鐘、約 30 分鐘至約 500 分鐘、約 100 分鐘至約 400 分鐘、約 200 分鐘至約 300 分鐘之範圍中以及在該等範圍之間的所有範圍及子範圍中。在一個變體中，形成無機材料層之壓力或處理壓力可經控制為在約 0.1 mTorr 與 100 Torr 之間、約 0.1 mTorr 至約 100 mTorr 以及在該等範圍之所有範圍及子範圍內。在另一變體中，形成無機材料層之溫度可經控制至低於約 300°C 之溫度。

【0050】 在一或多個實施例中，處理條件（沉積時間、壓力及沉積溫度）中之一者、兩者或三者可受控制。關於沉積溫度，應注意，在一些實施例中，不需限制沉積時間，其中沉積溫度維持在小於 300°C 。例如，在該等溫度下，視所使用之沉積製程之類型而定，沉積製程可持續若干分鐘至若干小時。對於一些濺鍍製程，當沉積溫度經控制低於約 300°C 時，沉積時間可持續若干小時。在此等溫度下，產生於玻璃基板內之壓縮應力（及出現在玻璃基板中心區域內的任何對應之中心張力）未受顯著影響。

【0051】 當使用 300°C 或更高之沉積溫度（例如， 400°C 及以上或甚至 500°C 及以上）時，在玻璃基板之化學強化開始受不

利影響之前，沉積時間可能需要受限於數分鐘或甚至數秒鐘。甚至當總沉積時間為數分鐘或數秒鐘時，可發現不利影響。總沉積時間包括玻璃基板暴露於沉積溫度之時間，包括中斷沉積以使玻璃基板不再暴露於沉積溫度（例如，藉由自沉積腔室移除玻璃基板或以其他方式使沉積室冷卻至低於 300 °C 之溫度）的沉積方法中。玻璃基板未暴露於沉積溫度之時間不包括在總沉積時間內。據信對玻璃基板之化學強化的不利影響是至少部分由於玻璃基板內經促進之擴散而導致，該擴散為升高之沉積溫度的結果。升高之沉積溫度增加玻璃基板中之離子遷移率，且因此可導致存在於玻璃基板表面之較大離子向層遷移，因此對玻璃基板表面之壓縮應力產生不利影響。

【0052】 無機層可包含金屬氧化物層、金屬氮化物層、金屬碳化物層或金屬硼化物層。用於該氧化物層、氮化物層、碳化物層或硼化物層之示例性金屬包括硼、鋁、矽、鈦、鈎、鉻、鈮、銨、鉬、錫、鉛、鉍及鎢。非限制性示例性無機層包括氧化鋁層及氧化銨層。

【0053】 無機層之厚度範圍可自 10 nm 至 3 微米。例如，平均無機層厚度可為約 10 nm、20 nm、50 nm、100 nm、200 nm、300 nm、400 nm、500 nm、600 nm、700 nm、800 nm、900 nm、1000 nm、1500 nm、2000 nm、2500 nm、3000 nm 及在該等範圍之間的所有範圍及子範圍內。

【0054】 無機層可具有一硬度，該硬度高於基板之硬度（例如，至少高 10%）。例如，無機層硬度可為至少高於基板硬

度 10%、20%、30%、40%或 50%。示例性無機層可具有至少 9 GPa 之 Berkovich 壓頭硬度。無機層可處於壓縮應力狀態。如本文中所提及，在一些實例中，無機層之壓縮應力與底層玻璃基板之壓縮應力及/或與歸因於用於形成無機層之製程對底層玻璃基板之壓縮應力之影響無關。

【0055】 無機層之性質可視將無機層形成於或沉積於玻璃基板上之溫度而改變。例如，當在高溫下沉積層（諸如無機層）時，可去除在該等層中或用於形成該等層之前驅體材料中可能發現之雜質。較高溫度亦可導致層中之任何空隙經填充，此舉可導致更緻密之薄膜。此係由於沉積在玻璃基板上以形成層（例如，無機層）之原子具有較大之表面遷移率且可行動以填充該等空隙。另一方面，當玻璃基板之表面經冷卻或未受熱時，沉積在玻璃基板上以形成層（例如，無機層）之原子具有較小遷移率且因此不容易填充所形成層的空隙。在較低溫度下形成之所得層因此較不緻密。如將所論述，儘管較低溫度用於形成本文所述之實施例的無機層，但所得無機層仍給予必要之抗刮性或其他性質，且由於化學強化，玻璃基板保持其強度。

【0056】 無機層可與化學強化之玻璃基板係 CTE 匹配的。在實施例中，無機層具有與玻璃基板之熱膨脹係數至多相差 10% 的熱膨脹係數，例如，CTE 差小於 10%、5%、2%或 1%。

【0057】 根據各種實施例，抗刮玻璃基板可具有大量性質，該等性質可包括：低重量、高抗衝擊性及高光學透明度。

【0058】 無機層之光學性質可經調整以使光之散射及吸收最

小化，此舉可產生高光學品質玻璃製品。在玻璃基板用作顯示器蓋玻璃之應用中，無機層可為光學清晰（例，無色透明）及光學透明的。例如，無機層可具有在可見光譜內約小於 3（例如，約 1.4 至 2）之折射率以及在可見光譜內小於 40%（例如，小於 40%、30%、20%、10%或 5%）之反射率。例如，無機層可傳輸 95% 或更多之入射光，例如，至少 95%、96%、97%、98%或 99%。無機層可實質上不含刮痕，包括微延性刮痕。

【0059】 在抗刮測試期間應用之負載循環通常產生三種不同響應狀態。在第 3 圖中示意性地圖示在玻璃表面上作出之作爲所施加負載之函數的刮痕圖案。第 3 圖中之箭頭 A 指示刮劃之方向。第一狀態爲微延性狀態（I），該狀態對應於壓頭 400 下之塑性變形及永久性溝槽 410 之出現。在此第一狀態下，子表面側向裂紋亦可出現。微延性狀態之特徵爲溝槽 410 兩側沒有損傷及碎屑。當負載增加時遭遇第二狀態（II），該第二狀態（II）被稱爲微裂狀態。由於側向裂紋與表面之相交，碎屑或碎片 420 之形成在微裂狀態下發生。徑向（V 形（chevron））裂紋 425 亦可在微裂狀態下形成。該破裂可顯著影響玻璃之光學透明度。第三狀態（III）稱爲微研磨狀態，且該狀態之特徵爲形成大量碎屑 430。

【0060】 在使用氧化物塗層之實驗中，例如，對於經無機層塗覆之化學強化玻璃基板，與具有相同基礎組成之非化學強化玻璃及化學強化玻璃相比，達成了對微延性刮劃之抗刮性的明顯改良。

【0061】 在一系列實驗中，將薄氧化鋁層經由 RF 磁控濺鍍從氧化鋁靶材沉積至化學強化之玻璃基板上。在沉積期間將基板溫度維持在 100°C 至 300°C 之間且氧化物層之最終厚度為約 200 nm。沉積速率在 0.01 nm/sec 與 1 nm/sec 之間變化。

【0062】 抗刮性之強化與受保護之玻璃基板之刮痕深度的減小有關。當使用鑲金剛石之 Berkovich 壓頭所量測時，具有無機防護層之玻璃基板的刮痕深度顯著減小。對於 (A) 非化學強化之玻璃基板、(B) 化學強化之玻璃基板及 (C) 具有形成於基板之測試表面上方之無機層的化學強化玻璃基板，在第 4 圖中圖示刮痕深度相對於所施加負載之曲線圖。相較於沒有無機防護層之化學強化玻璃基板，無機防護層之添加減少多達 25% 的刮痕深度。舉例而言，玻璃基板表面之無機層的形成可使此樣本中之刮痕深度減小（相較於另外之相同但未受保護之玻璃基板）至少 10%，例如，大於 10%、20%、30%、40% 或 50%。

【0063】 除所揭示之方法之外，亦揭示了使用該方法製成之抗刮玻璃製品。玻璃製品包含化學強化之基板及形成於基板之一個主表面之大部分上的無機光學透明層。無機層可實質性強化玻璃表面之抗刮性同時維持製品之總體光學清晰度。

【0064】 包含可得益於抗刮性的玻璃製品的科技包括軍用及民用光學器件，包括錶玻璃、雜貨店之掃描器視窗、影印機上之掃描器視窗及 LCD 螢幕保護器、硬碟記憶體表面、發動機中的活塞環、機械工具及其他移動及滑動元件。

【0065】 亦揭示一種包含蓋板之行動電子裝置，該蓋板之至

少一部分為透明的。該等行動電子裝置包括但不限於：行動通信裝置（諸如個人資料助理、行動電話、呼叫器、手錶、收音機、膝上型電腦及筆記型電腦等等）。如本文中所示，「蓋板」係指覆蓋視覺顯示器之玻璃片或視窗。蓋板之至少一部分為透明的以允許觀看顯示器。蓋板在一定程度上可抵抗衝擊、破裂及刮劃，且在彼等需要具有高表面強度、硬度及抗刮性之視窗的電子裝置中得到應用。在一個實施例中，蓋板為觸敏式的。

【0066】 行動電話之頂部視圖之示意性表示圖示於第 5 圖中。行動電話 500 包括蓋板 510，該蓋板包含如本文所述之抗刮之化學強化玻璃。在行動電話 500 中，蓋板 510 充當顯示器視窗。在蓋板之形成期間，下拉玻璃之片可經切割至所需形狀與大小。在調整蓋板大小之前或之後，可藉由離子交換強化玻璃片，且隨後該玻璃片可具有在玻璃之暴露表面上方之無機抗刮層。隨後可使用黏合劑或該領域已知之其他手段將蓋板連接至行動電子裝置之主體。

【0067】 亦提供用於裝置之蓋板，該裝置諸如但不限於上述之行動電子裝置及非電子式手錶以及其他類似物。蓋板可由以上本文揭示之玻璃組成中任一者形成。

【0068】 如本文所使用，單數形式「一」及「該」包括複數指示物，除非文中另作明確說明。因此，例如，對「層」之引用包括具有兩個或兩個以上之該等「層」之實例，除非文中另作明確說明。

【0069】 範圍在本文中可表示為「約」一個特定值，及/或至

「約」另一特定值。當表示此類範圍時，實例包括自該一個特定值及/或至該另一個特定值。類似地，當藉由使用先行詞「約」將值表示為近似值時，將瞭解該特定值形成另一態樣。將進一步瞭解，該等範圍之每一者之端點明顯均與另一端點相關且與另一端點無關。

【0070】 除非另作明確說明，則無論任何不意欲將本文中所闡述之任何方法理解為要求以特定次序執行該方法之步驟。因此，在方法請求項實際上未敘述該方法之步驟將遵循之次序情況下，或在請求項或描述中未另外特定說明步驟限制於特定次序的情況下，無論如何不意欲推斷任何特定次序。

實例

【0071】 將藉由以下實例進一步闡明各種實施例。

實例 1

【0072】 根據實例 1 及比較實例 2 各製備四個樣本。根據實例 1 之四個樣本係藉由以下步驟製備：提供具有相對之主表面之化學強化之玻璃基板，以及經由離子束濺鍍製程將無機層沉積於包含氮化鋁的一個表面上。形成於根據實例 1 之四個樣本中之每一者上的所得無機層具有約 1.175 μm 之厚度。沉積溫度維持在約 160°C 且壓力維持在 0.588 mTorr。

【0073】 在存在以約 75 sccm 速率流動之氫的情況下，使用在 3.9 kW 下供應之 DC 功率自靶材濺鍍無機層。在自約 0.224 kW 至約 0.196 kW 之範圍中之功率下使用氮氣及氫氣之混合物產生離子束。

【0074】 比較實例 2 之四個樣本各自係藉由提供四個化學強

化之玻璃基板而製備，該等玻璃基板具有與實例 1 之樣本中所使用之化學強化之玻璃基板相同的壓縮應力及壓縮應力層厚度。

【0075】 使用 Berkovich 壓頭以四種不同負載刮劃實例 1 及比較實例 2 之樣本之每一者。對於實例 1 之樣本，刮劃玻璃基板之包括無機層之側面。樣本之每一者上的刮痕之深度及寬度經量測且經提供於表格 1。

【0076】 表格 1 刮痕負載及寬度及深度量測。

	樣本	寬度(μm)	深度(nm)	寬度減少	深度減少
實例 1	1 (160 mN 負載)	4.42	145	12%	23%
比較實例 2	1 (160 mN 負載)	5.05	189		
實例 1	2 (120 mN 負載)	3.71	130	22%	20%
比較實例 2	2 (120 mN 負載)	4.74	163		
實例 1	3(60 mN 負載)	2.45	65	26%	40%
比較實例 2	3(60 mN 負載)	3.33	108		
實例 1	4 (3 mN 負載)	0.95	33	57%	45%

比較實例 2	4(30 mN 負載)	2.21	60		
-----------	-------------	------	----	--	--

【0077】 第 6 圖圖示在每個樣本經刮劃後，實例 1 及比較實例 2 之樣本的原子力顯微法 (AFM)。可見，樣本中之刮痕深度及寬度存在顯著減少，該等樣本包括形成於玻璃基板上之無機層，該等無機層與在低於約 300°C 之溫度下形成之此等層一樣。根據實例 1 的玻璃基板之化學強化亦得以維持或另言之，未受不利影響。

【0078】 亦注意，本文之敘述係指經「配置」或經「調適」之元件以特定方式工作。在此方面，此種元件經「配置」或經「調適」以體現特定性質，或以特定方式工作，其中此等敘述為結構性敘述，與預期用途之敘述相反。更特定而言，在本文中對元件經「配置」或經「調適」之方式的引用表示元件之現有實體狀況，且因此該引用應視為對元件之結構特徵的明確敘述。

【0079】 雖然特定實施例之各種特徵、元件或步驟可使用連接片語「包含」而揭示，但應瞭解，暗示包括彼等可能使用連接片語「由...構成」或「基本由...構成」描述之實施例的替代性實施例。因此，例如，所暗示之對包含玻璃材料之玻璃基板之替代性實施例包括其中玻璃基板由玻璃材料構成之實施例以及其中玻璃基板基本由玻璃材料構成的實施例。

【0080】 將對熟習此項技術者顯而易見的是，可在不背離本發明之精神及範疇的情況下對本揭示案作出各種修改及變

更。由於熟習此項技術者可想到併入本發明之精神及實質的所揭示實施例的修改組合、子組合及變更，本發明應理解為包括所附申請專利範圍及其均等物之範疇內的所有事物。

【符號說明】**【0081】**

- 100 抗刮玻璃製品
- 110 無機層
- 120 玻璃基板
- 200 單腔室濺鍍沉積設備
- 205 真空腔室
- 210 基板平臺
- 212 玻璃基板
- 220 遮罩平臺
- 222 陰影遮罩
- 240 真空埠
- 250 水冷卻埠
- 260 進氣埠
- 280 蒸發固定裝置
- 282 導電引線
- 286 厚度監視器
- 290 電源供應器
- 293 控制器
- 295 控制站
- 300 RF 濺鍍槍

- 310 濺鍍靶材
- 390 RF 電源供應器
- 393 回饋控制器
- 395 控制站
- 400 壓頭
- 410 溝槽
- 420 碎屑或碎片
- 425 徑向裂紋
- 430 碎屑
- 500 行動電話
- 510 蓋板
- I 微延性狀態
- II 微裂狀態
- III 微研磨狀態
- A 非化學強化之玻璃基板
- B 化學強化之玻璃基板
- C 具有無機層之化學強化玻璃基板

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無

【序列表】 (請換頁單獨記載)

無

發明摘要

※ 申請案號：102135384

※ 申請日：2013 年 9 月 30 日

※IPC 分類：C03C 17/22 (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01)

【發明名稱】（中文/英文）

用於保護玻璃表面的物理氣相沉積層

PHYSICAL VAPOR DEPOSITED LAYERS FOR
PROTECTION OF GLASS SURFACES

【中文】

一種抗刮玻璃基板係藉由在基板之主表面上形成堅硬抗刮層而製備。該層係在低於 500°C 之製程溫度下使用（例如）物理氣相沉積（諸如反應性濺鍍或非反應性濺鍍）由無機材料（諸如金屬氧化物、金屬氮化物、金屬碳化物或金屬硼化物）形成。該無機層係抗微延性刮劃的，此抵抗可保護所使用之玻璃基板的可見外觀。玻璃基板可包括化學強化之玻璃。

【英文】

A scratch-resistant glass substrate is prepared by forming a hard, scratch-resistant layer over a major surface of the substrate. The layer is formed from an inorganic material such as a metal oxide, metal nitride, metal carbide, or metal boride using, for example, physical vapor deposition such as reactive or non-reactive sputtering at a process temperature of less than 500°C. The inorganic layer is

resistant to micro-ductile scratching, which can safeguard the visible appearance of the glass substrate in use. The glass substrate can include chemically-strengthened glass.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(6)圖。

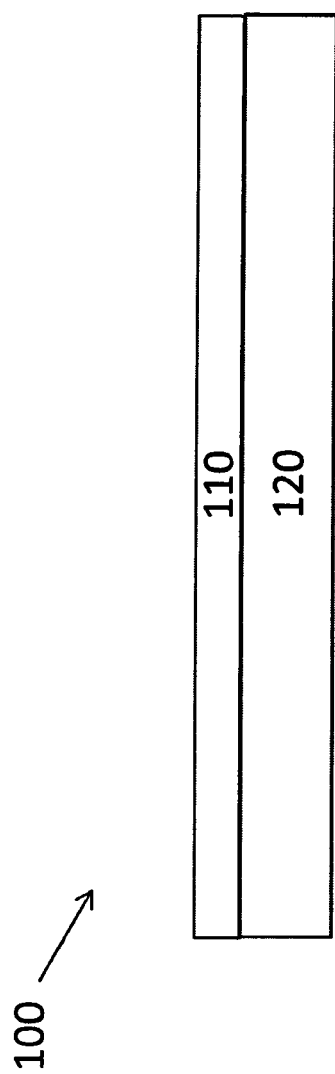
【本代表圖之符號簡單說明】：

無

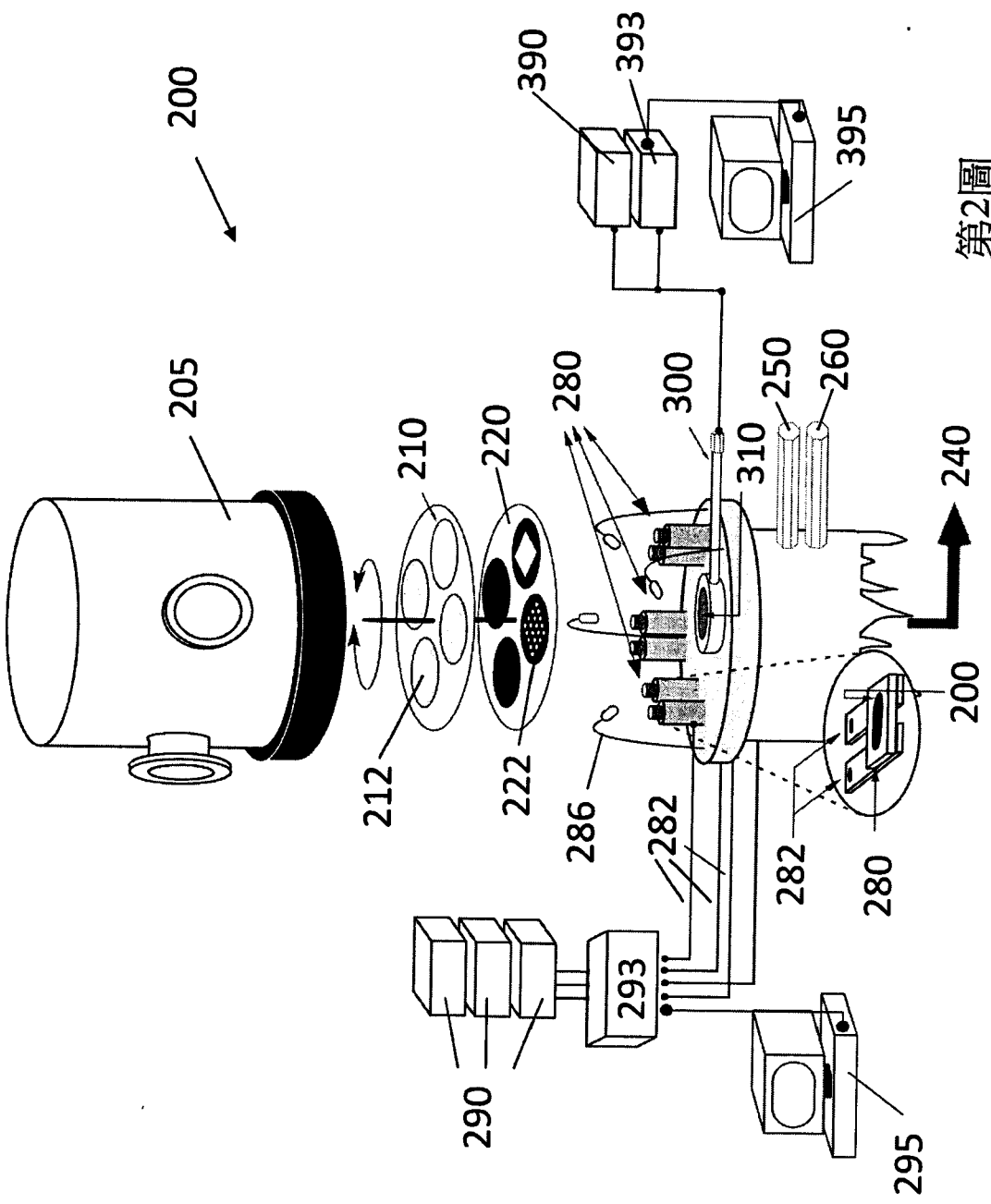
【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

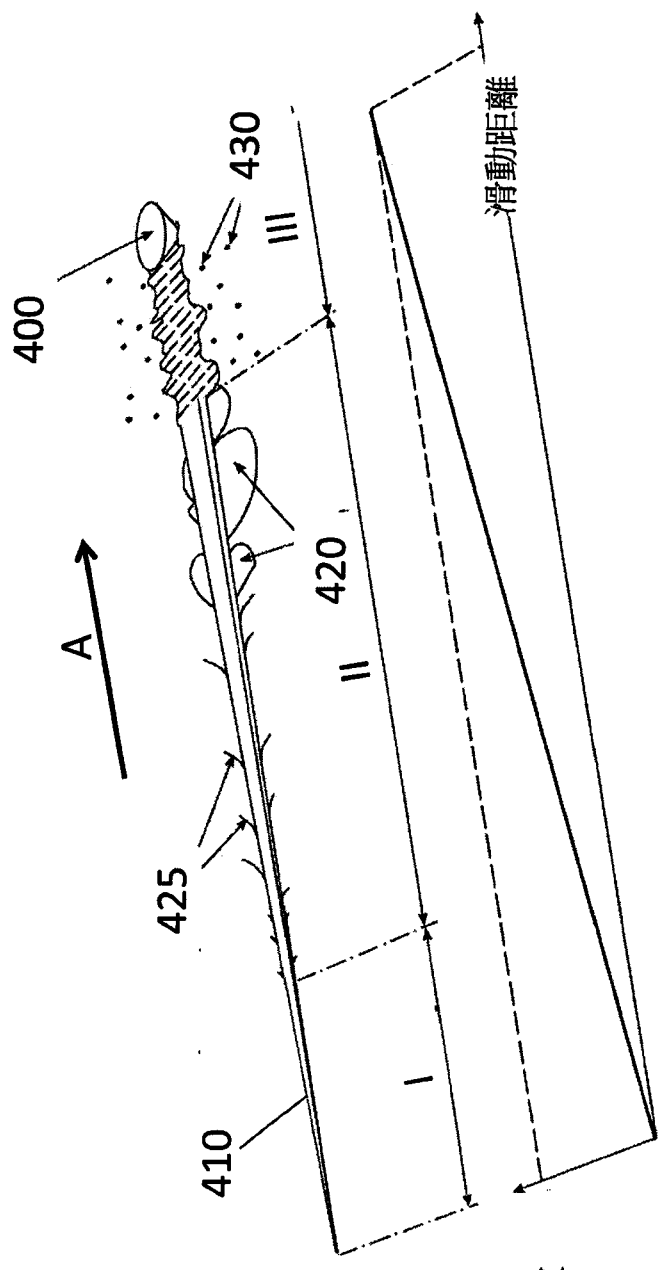
圖式



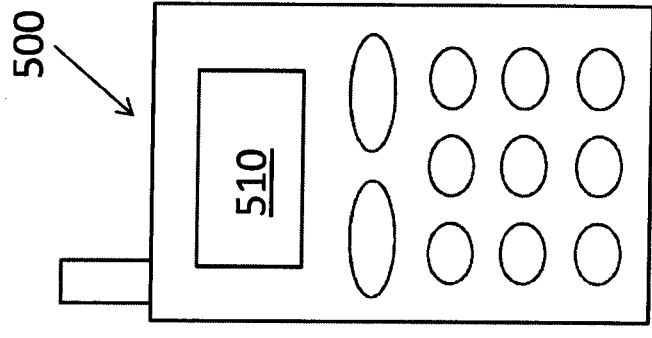
第1圖



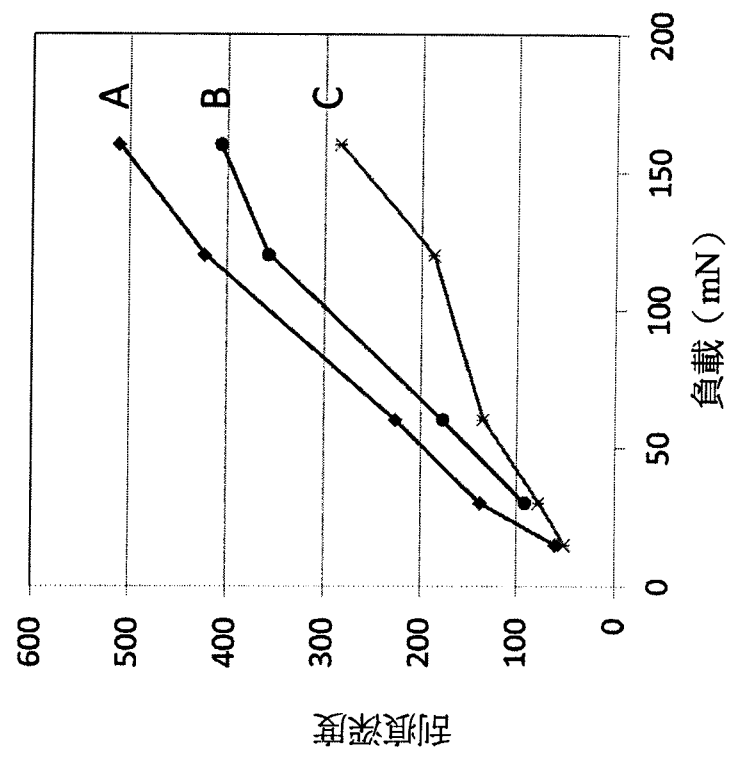
第2圖



第3圖



第5圖



第4圖

resistant to micro-ductile scratching, which can safeguard the visible appearance of the glass substrate in use. The glass substrate can include chemically-strengthened glass.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(6)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

然而在脆性實體（諸如玻璃基板）中，可經由最佳化玻璃化學（亦即玻璃組成）改良對深刮痕及寬刮痕之抵抗。

【0005】 另一方面，刮痕亦可為淺的及/或窄的。淺刮痕以深度小於 2 微米為特徵，且窄刮痕以寬度小於 2 微米為特徵。在此等尺寸規模下之刮痕有時被稱為「微延性」刮痕。在玻璃罩蓋可由氧化物玻璃形成之顯示器及手持裝置中，大部分在使用期間積累之刮痕均被認為係微延性刮痕。儘管微延性刮痕通常不與大量斷裂或碎裂之材料相關聯，但微延性刮痕可對玻璃罩蓋之光學性質產生不利影響。此外，對比於較大的「嚴重」之刮痕，不易經由修改玻璃化學而防止微延性刮痕。

【0006】 可藉由調整受刮劃表面之硬度使微延性刮痕之形成衰減。較硬表面通常對微延性刮痕抗性更強。如本文中所揭示，雖然氧化物玻璃通常具有在 6 GPa 至 9 GPa 之範圍中的硬度值，該等氧化物玻璃形成在若干玻璃罩蓋中使用之玻璃基板，但可藉由在氧化物玻璃上形成硬表面層而顯著減少微延性刮痕形成之傾向，其中表面層具有大於 9 GPa 之硬度值。

【0007】 鑒於前述內容，將需要提供可塗覆於剛性玻璃罩蓋的硬抗刮塗層，該剛性玻璃罩蓋為經濟的、光學透明的且與底層玻璃片物理及化學相容。

【發明內容】

【0008】 本文揭示用於形成抗刮玻璃製品之方法。方法之實施例包含以下步驟：提供具有相對之主表面的化學強化之玻璃基板，且同時將玻璃基板加熱至低於 500°C 之溫度，在第一

申請專利範圍

1. 一種用於形成一抗刮玻璃製品之方法，該方法包含以下步驟：

提供具有相對之主表面之一玻璃基板；以及

在一第一主表面之一大部分上形成一無機光學透明層，其中該形成之步驟包含以下步驟：將該玻璃基板加熱至低於 300°C 之一溫度且該玻璃基板包含化學強化玻璃。

2. 如請求項 1 所述之方法，其中該形成之步驟包含反應性濺鍍或非反應性濺鍍、電子束蒸發、化學氣相沉積或電漿增強化學氣相沉積。

3. 如請求項 1 所述之方法，其中該無機層係使用介於 1 分鐘與 600 分鐘之間之一沉積時間而形成。

4. 如請求項 1 所述之方法，其中該無機層係使用介於 0.1 mTorr 與 100 Torr 之間之一處理壓力而形成。

5. 如請求項 1 所述之方法，其中該無機層具有範圍自 10 nm 至 3 微米之一厚度。

6. 如請求項 1 所述之方法，其中該無機層為一連續層。

7. 如請求項 1 所述之方法，其中該無機層係與該玻璃基板直接物理接觸而形成。

8. 如請求項 1 所述之方法，進一步包含一黏合促進層、抗反射層及一應力消除層（stress-reduction layer）中之一或多者形成於該玻璃基板與該無機層之間。

9. 如請求項 1 所述之方法，其中該玻璃基板具有範圍自 100 微米至 5 mm 的一厚度。

10. 一種根據請求項 1 所述之方法形成之抗刮玻璃製品，該抗刮玻璃製品包含：

具有相對之主表面之一玻璃基板；以及

一低溫沉積的無機光學透明層，該層形成於一第一主表面之一大部分上，其中該玻璃基板包含化學強化玻璃，

其中相較於沒有提供於一第一主表面之一大部分上之該低溫沉積之無機光學透明層的一玻璃基板，當使用一 Berkovich 壓頭及高達 160 mN 的一負載刮劃時，該抗刮玻璃製品展現至少 20% 的一刮痕深度減少。

11. 如請求項 10 所述之抗刮玻璃製品，相較於沒有提供於一第一主表面之一大部分上之該低溫沉積之無機光學透明層的一玻璃基板，當使用一 Berkovich 壓頭及高達 160 mN 的一負

載刮劃時，該抗刮玻璃製品進一步展現至少 20%的一刮痕寬度減少。

12. 如請求項 10 所述之製品，其中該無機層包含一金屬氧化物、一金屬氮化物、一金屬碳化物、一金屬硼化物或以上各者之一組合。

13. 如請求項 12 所述之製品，其中該金屬選自以下各者組成之一群組：B、Al、Si、Ti、V、Cr、Y、Zr、Nb、Mo、Sn、Hf、Ta 及 W。

14. 如請求項 10 所述之製品，其中該無機層具有至少 9 GPa 之一 Berkovich 壓頭硬度。

15. 如請求項 10 所述之製品，其中該無機層具有一硬度，該硬度比該玻璃基板之一硬度至少高 10%。

16. 如請求項 10 所述之製品，其中該無機層具有範圍自 10 nm 至 3 微米的一厚度。

17. 如請求項 10 所述之製品，其中該無機層為一連續層。

18. 如請求項 10 所述之製品，其中該無機層係與該玻璃基板直接物理接觸而形成。

19. 如請求項 10 所述之製品，其中一抗反射層及一應力消除層中之一或多者形成於該玻璃基板與該無機層之間。
20. 如請求項 10 所述之製品，其中該玻璃基板具有範圍自 100 微米至 5 mm 的一厚度。
21. 如請求項 10 所述之製品，其中該第一主表面實質上係平坦的。
22. 如請求項 10 所述之製品，其中該無機層為無色透明的。
23. 如請求項 10 所述之製品，其中該無機層在可見光波長下具有小於 3 的一折射率。
24. 如請求項 10 所述之製品，其中該無機層在可見光波長下具有介於 1.4 與 2 之間的一折射率。
25. 如請求項 10 所述之製品，其中該無機層在可見光波長下具有小於 40% 的一反射率。
26. 如請求項 10 所述之製品，其中該無機層處於一壓縮應力狀態。

27. 如請求項 10 所述之製品，其中該無機層實質上沒有微延性刮痕。