

【發明說明書】

【中文發明名稱】

具有摻鋁氧化鋅與摻錫氧化銦鍍膜之低輻射玻璃及其製備方法

【英文發明名稱】

LOW-RADIATION GLASS COATED WITH ALUMINUM-DOPED ZINC OXIDE AND TIN-DOPED INDIUM OXIDE AND ITS PREPARATION METHOD

【技術領域】

【0001】 本案係關於具有摻鋁氧化鋅與摻錫氧化銦鍍膜之低輻射玻璃及其製備方法。

【先前技術】

【0002】 玻璃為一種透明的材料，其良好的透光性應用於建築上時可以提高建築的採光率並降低電燈或是其他照明裝置的使用，但是長時間暴露於陽光的紫外線下容易誘發皮膚或是眼睛病變，且陽光中的紅外線輻射熱亦會提高室內溫度、導致必須以空調系統調節室內溫度，而無法有效達到節能的目的；因此，具有高透光率、低輻射率節能玻璃的研發仍為相關領域的重要課題。低輻射玻璃係於玻璃基板上鍍製具有高可見光穿透性與高紅外線反射功能的薄膜，以隔絕熱能傳遞，其中薄膜的組成為決定低輻射玻璃特性的重要關鍵。

【0003】 中華民國專利第200838823 (A)號公開案係一種低輻射玻璃，包括玻璃基體與低輻射膜；低輻射膜由複數層二氧化鈦膜層與複數層二氧化矽膜層交替疊加於玻璃基體表面形成。所述低輻射膜之總膜層數為30~40層。所述低輻射膜中與玻璃基體相接觸之膜層為二氧化鈦膜層，低輻射膜之最外層膜層為二氧

化矽膜層；但本發明之低輻射玻璃需製備多層鍍膜層，製作步驟十分繁瑣且製作難度較高。

【0004】 又，中華民國專利第TW 201505989 (A)號公開案，為一種低輻射玻璃製造方法，係在一玻璃基底上形成至少第一電介質層，通過磁控濺射法在第一電介質層上沉積一紅外反射種子層，並於紅外反射種子層上通過離子束輔助層積法沉積一紅外反射附加層，再於紅外反射層上沉積一第二電介質層，故此製造方法所形成之Low-E玻璃具有方塊電阻下降，改善紅外反射特性、輻射率變小及陽光控制膜系的耐加工性能增強等功效。此外，中華民國專利第TW M545784 (B)號新型專利為一種含有保護性塗料層的含銀低輻射(Low-E)玻璃，包括一基底層及一功能膜層，功能膜層為含銀之多層功能膜，且形成於基底層上；含銀低輻射玻璃尚包括一保護性塗料層，形成於含銀低輻射玻璃之外表面，為一溶劑溶解型塗膜或一物理剝離式塗膜。但上述之Low-E玻璃與含有保護性塗料層的含銀低輻射玻璃亦需製備多層鍍膜層或功能膜層，製作上仍然較繁瑣，且製備多層玻璃成功率相對較低。

【發明內容】

【0005】 今，發明人有鑑於現今低輻射玻璃於實際實施時仍有多處缺失，於是乃一本孜孜不倦之精神，並藉由其豐富專業知識及多年之實務經驗所輔佐，而加以改善，並據此研創出本發明。

【0006】 本案係關於一種具有摻鋁氧化鋅與摻錫氧化銮鍍膜之低輻射玻璃及其製備方法，摻鋁氧化鋅與摻錫氧化銮鍍膜之低輻射玻璃包含一玻璃基板，並於玻璃基板之一側上依序覆蓋有一摻錫氧化銮層與一摻鋁氧化鋅層，本案低

輻射玻璃的平均可見光透光率介於72%-90%，輻射係數係介於0.1-0.26；製備方法包含：步驟一，取一玻璃基板，並以一摻錫氧化銮材料為靶材，一含有氬氣(Ar)與氧氣(O₂)之混合氣體為反應氣體，以濺鍍法將摻錫氧化銮沉積至玻璃基板之一側，以獲得具有一摻錫氧化銮層之一第一產物；步驟二，以一摻鋁氧化鋅材料作為靶材，該含有氬氣(Ar)與氧氣(O₂)之混合氣體為反應氣體，以濺鍍法將摻鋁氧化鋅沉積至第一產物之摻錫氧化銮層上，以獲得一第二產物；以及步驟三，將第二產物進行一氬電漿退火步驟，以氬氣(H₂)為工作氣體，於氣體壓力15-35 torr、電漿功率400-800 W之條件進行氬電漿退火步驟，以獲得具有摻鋁氧化鋅與摻錫氧化銮鍍膜之低輻射玻璃。

【0007】於本案之一實施例中，含有氬氣與氧氣之混合氣體係含有85%氬氣與15%氧氣。

【0008】於本案之一實施例中，摻錫氧化銮材料係含有90 wt%之氧化銮(In₂O₃)與10 wt%之氧化亞錫(SnO)。

【0009】於本案之一實施例中，摻鋁氧化鋅材料係含有98 wt%之氧化鋅(ZnO)與2 wt%之氧化鋁(Al₂O₃)。

【0010】於本案之一實施例中，於氣體壓力25 torr、電漿功率600 W之條件進行氬電漿退火步驟。

【0011】於本案之一實施例中，摻鋁氧化鋅與摻錫氧化銮鍍膜之低輻射玻璃之平均可見光透光率係為83.6%，輻射係數係為0.1。

【0012】藉此，本案提供一種能提高透光率以及降低輻射係數的具有摻鋁氧化鋅與摻錫氧化銮鍍膜之低輻射玻璃及其製備方法。

【圖式簡單說明】

【0013】 第一圖：本案具有摻鋁氧化鋅與摻錫氧化銦鍍膜之低輻射玻璃之結構示意圖。

【0014】 第二圖：本案以不同退火壓力製備之低輻射玻璃掃描式電子顯微鏡分析圖。

【0015】 第三圖：本案以不同退火功率製備之低輻射玻璃掃描式電子顯微鏡分析圖。

【0016】 第四圖：本案以不同退火壓力製備之低輻射玻璃原子力顯微鏡分析圖。

【0017】 第五圖：本案以不同退火功率製備之低輻射玻璃原子力顯微鏡分析圖。

【0018】 第六圖：本案以不同退火壓力製備之低輻射玻璃X光射線繞射頻譜圖。

【0019】 第七圖：本案以不同退火壓力製備之低輻射玻璃中氧化鋅的X光射線繞射頻譜圖。

【0020】 第八圖：本案以不同退火功率製備之低輻射玻璃X光射線繞射頻譜圖。

【0021】 第九圖：本案以不同退火功率製備之低輻射玻璃中氧化鋅的X光射線繞射頻譜圖。

【0022】 第十圖：本案以不同退火壓力製備之低輻射玻璃於光波長380 nm-1100 nm之透光率分析圖。

【0023】 第十一圖：本案以不同退火功率製備之低輻射玻璃於光波長380 nm-1100 nm之透光率分析圖。

【實施方式】

【0024】 為使審查委員對於本案之技術內容能有更完整之了解，本案發明人以下列之具體實施例詳細說明本案之整體技術特徵，並請參閱所搭配之圖式。

【0025】 本案係關於具有摻鋁氧化鋅與摻錫氧化銮鍍膜之低輻射玻璃及其製備方法，具有摻鋁氧化鋅與摻錫氧化銮鍍膜之低輻射玻璃包含一玻璃基板，並於玻璃基板一側依序覆蓋有一摻錫氧化銮層與一摻鋁氧化鋅層，其中具有摻鋁氧化鋅與摻錫氧化銮鍍膜之低輻射玻璃之平均可見光透光率介於72% -90%，輻射係數係介於0.1-0.26；可見光透光率較佳可為83.6%、輻射係數較佳為0.1。

【0026】 本案具有摻鋁氧化鋅與摻錫氧化銮鍍膜之低輻射玻璃的製備方法包含，步驟一，取一玻璃基板，並以一摻錫氧化銮材料為靶材，一含有氬氣(Ar)與氧氣(O₂)之混合氣體為反應氣體，以濺鍍法將摻錫氧化銮沉積至玻璃基板之一側，以獲得一具有一摻錫氧化銮層之第一產物；步驟二，以一摻鋁氧化鋅材料作為靶材，該含有氬氣(Ar)與氧氣(O₂)之混合氣體為反應氣體，以濺鍍法將摻鋁氧化鋅沉積至摻錫氧化銮層上，以獲得一第二產物；以及步驟三，將第二產物進行一氬電漿退火步驟，係以氬氣(H₂)為工作氣體，於氣體壓力15-35 torr、電漿功率400-800 W之條件進行該氬電漿退火步驟，以獲得本案具有摻鋁氧化鋅與摻錫氧化銮鍍膜之低輻射玻璃。製備方法中，含有氬氣與氧氣之混合氣體較佳為含有85%氬氣與15%氧氣之混合氣體、摻錫氧化銮材料之較佳組成為含有90 wt%之氧化銮(In₂O₃)與10 wt%之氧化亞錫(SnO)、摻鋁氧化鋅材料係含有98 wt%之氧化

鋅(ZnO)與2 wt%之氧化鋁(Al_2O_3)；此外，氬電漿退火步驟之較佳作用條件為氣體壓力25 torr、電漿功率600 W。

【0027】 此外，藉由下述具體實施例，可進一步證明本案可實際應用之範圍，但不意欲以任何形式限制本案之範圍。

【0028】 一、摻鋁氧化鋅與摻錫氧化銦鍍膜低輻射玻璃的製備

【0029】 (一)、玻璃基板前處理

【0030】 本實施例使用載玻片作為玻璃基板，進行鍍膜前會先進行清洗步驟，簡述如下：將基板浸泡於丙酮中，並以超音波震盪清洗5分鐘，以去除玻璃基板表面沾附的碳化物；將玻璃基板放置於純水中，再進行超音波震盪清洗5分鐘，以去除殘留的丙酮；接著將玻璃基板浸泡於異丙醇中，以超音波震盪清洗5分鐘；再將玻璃基板放置於純水中，進行超音波震盪清洗5分鐘，以去除殘留的異丙醇；以氮氣槍去除玻璃基板表面的水氣，最後以酒精擦洗玻璃基板、晾乾並置於乾燥器中備用。

【0031】 (二)、摻錫氧化銦層與摻鋁氧化鋅層鍍製

【0032】 將玻璃基板放置入水平連續式直流磁控濺鍍儀中，進行摻錫氧化銦層與摻鋁氧化鋅層之鍍製；玻璃基板的溫度為常溫，腔體內底壓控制於 8×10^6 torr，工作氣體係使用含有85%氬氣(Ar)與15%氧氣(O_2)之混合氣體，氣體流量為80 sccm (standard cubic centimeter per minute)。首先進行摻錫氧化銦層的鍍製，係使用直流電源濺鍍法，將摻錫氧化銦鍍至玻璃基板之一側；使用之靶材含有90 wt%氧化銦(In_2O_3)與10 wt%之氧化亞錫(SnO)，於工作壓力1.6 mtorr、功率9 kW的條件下，於玻璃基板之一側上鍍製250 nm厚度的摻錫氧化銦層。

【0033】 接著，再使用脈衝式直流電源進行摻鋁氧化鋅層的鍍製，使用的靶材含有98 wt%之氧化鋅(ZnO)與2 wt%之氧化鋁(Al_2O_3)，並於工作壓力3 mtorr、功率2 kW的條件下，於上述之摻錫氧化銦層上鍍製250 nm厚度的摻鋁氧化鋅。

【0034】 (三)、退火步驟

【0035】 將鍍製摻錫氧化銦與摻鋁氧化鋅之玻璃基板，進行一氫電漿退火步驟；使用2.45 GHz的微波電源供應器，並先將反應真空腔體的背景壓力降低至 10^{-5} torr以下後再通入氫氣，以進行退火步驟。於退火步驟中，分別測試(a)製程壓力(後續簡稱「退火壓力」)以及(b)微波電源功率(後續簡稱「退火功率」)二項變因對於最終產物特性的影響：(a) 測試退火壓力對產物特性的影響時，退火步驟係於氫氣流量100 sccm、功率600 W下進行退火步驟5分鐘，工作氣體壓力分別為15 torr、25 torr與35 torr；(b) 測試退火功率對產物特性的影響時，退火步驟係於氫氣流量100 sccm、氣體壓力25 torr下進行退火步驟5分鐘，使用的電漿功率分別為400 W、600 W與800 W。

【0036】 退火完成後便可獲得一鍍有摻錫氧化銦層與摻鋁氧化鋅層雙層鍍膜的玻璃基板，請參見表一，為本案摻鋁氧化鋅與摻錫氧化銦鍍膜玻璃基板的示意圖，係於玻璃基板(1)之一側上鍍上一層摻錫氧化銦層(2)，再於摻錫氧化銦層(2)上鍍製一層摻鋁氧化鋅層(3)，最後進行一退火步驟，以獲得一具有摻鋁氧化鋅與摻錫氧化銦雙層鍍膜的玻璃基板(後續簡稱為「本案雙層鍍膜玻璃基板」)。進一步，將本案雙層鍍膜玻璃基板進行分析，比較不同製程下所得產物的微結構、光、電與輻射特性。

【0037】 二、摻鋁氧化鋅與摻錫氧化銦鍍膜玻璃基板特性檢測

【0038】 (一)、表面形貌觀察

【0039】請參見第二圖，為以不同氬氣壓力進行退火步驟所製得本案雙層鍍膜玻璃基板的掃描式電子顯微鏡觀察照片；未經過退火處理的玻璃基板表面並無明顯晶粒，而進行退火步驟所得到之玻璃基板表面可見到明顯的晶粒，當退火壓力由15 torr增加至25 torr時，玻璃基板表面的晶粒更為明顯且均勻，但是當退火壓力增加至35 torr時，晶粒形貌改變並產生淡色區域；若以光學顯微鏡觀察退火壓力為35 torr所製備之產物，可以觀察到玻璃基板部分區域變成金屬色澤(照片未提供)，推測是因為氬電漿使玻璃基板下層的摻錫氧化銻產生金屬還原反應而導致。

【0040】請參見第三圖，為以不同退火功率所製得本案雙層鍍膜玻璃基板的掃描式電子顯微鏡觀察照片，可發現隨著退火功率增加，玻璃基板表片晶粒團聚成長加快，表面變得粗糙。

【0041】(二)、原子力顯微鏡(atomic force microscope)

【0042】第四圖與第五圖為以原子力顯微鏡(atomic force microscope)觀察以不同製程製備本案雙層鍍膜玻璃基板所得到的照片，並計算各雙層鍍膜玻璃基板表面粗糙度，計算結果請參見表一與表二。根據第四圖與表一，隨著退火壓力的增加，雙層鍍膜玻璃基板表面的平均粗糙度也隨之增加；又，根據第五圖與表二，隨著退火功率增加，雙層鍍膜玻璃基板表面的平均粗糙度也會增加；經退火步驟玻璃基板上的粗糙度增加應是由於退火步驟會提供能量、使晶粒長大所導致。

【0043】表一

退火壓力	平均粗糙度 Ra(nm)
未退火	3.47

15 torr	4.94
25 torr	5.65
35 torr	8.45

【0044】 表二

退火功率	平均粗糙度 Ra(nm)
未退火	3.47
400 W	21.6
600 W	22.3
800 W	24.7.

【0045】 (三)、X-射線繞射分析(X-ray diffraction, XRD)

【0046】 第六圖為不同退火壓力製備之本案雙層鍍膜玻璃基板的X-射線繞射頻譜圖，相比於未退火的雙層鍍膜玻璃基板，退火後的雙層鍍膜玻璃基板不論是氧化鋅(ZnO)或摻錫氧化銮(indium tin oxide, ITO)的訊號明顯增強，且退火壓力越高、偵測到的氧化鋅(ZnO)或摻錫氧化銮(ITO)的訊號越強，推測是氧化鋅與摻錫氧化銮的晶粒成長、結晶性變好所造成；又根據第七圖，退火時的氫氣壓力會使氧化鋅繞射角有向高角度偏移的現象，推測可能是更多鋁原子置換晶格中鋅原子位置，因為鋁離子半徑比鋅離子半徑小，而使得晶體寬度變小。

【0047】 第八圖為以不同退火功率製備之本案雙層鍍膜玻璃基板的X-射線繞射頻譜圖，相比於未退火的玻璃基板，退火後的雙層鍍膜玻璃基板的氧化鋅(ZnO)或摻錫氧化銮(ITO)的訊號明顯增強，且退火功率越高，氧化鋅或摻錫氧化

銦(ITO)的訊號越高；再參見第九圖，退火時的氫電漿功率亦會使氧化鋅繞射角有向高角度偏移的現象，推測可能是更多鋁原子置換晶格中鋅原子位置，因為鋁離子半徑比鋅離子半徑小，而使得晶體寬度變小。

【0048】 (四)、電性質測試

【0049】 此實驗係比較以不同退火壓力或是退火功率所製得之本案雙層鍍膜玻璃基板的電性質參數，包含載子濃度、載子移動率、片電阻與電阻率，檢測結果請參見表三與表四；載子濃度、載子移動率與電阻值係使用霍爾量測儀(Ecopia HMS-3000 Hall Measurement System)測量，而片電阻值係使用四點探針測量。根據表三與表四，退火後的雙層鍍膜玻璃基板載子濃度增加至少4倍以上，載子移動率減少為3.3倍以內，且電阻率亦明顯減少，其中又以退火壓力為35 torr製得之雙層鍍膜玻璃基板的電阻率最低；但是，由於退火壓力35 torr製得之雙層鍍膜玻璃基板會出現金屬還原的現象，因此不適合用於製備均勻穩定特性的鍍膜玻璃基板，故以退火壓力25 torr、退火功率600 W之條件作為製備本案雙層鍍膜玻璃基板的較佳製備條件。

【0050】 表三

退火壓力	載子濃度 (10^{20} cm^{-3})	載子移動率 (cm^2/Vs)	片電阻 (Ω/sq)	電阻率 ($10^{-4} \Omega\text{-cm}$)
未退火	1.05	56.00	21.00	10.4
15 torr	4.25	17.18	22.65	9.0
25 torr	7.45	19.90	8.44	4.2
35 torr	10.46	20.29	8.04	3.1

【0051】 表四

退火功率	載子濃度 (10^{20} cm^{-3})	載子移動率 (cm^2 / Vs)	片電阻 (Ω / sq)	電阻率 ($10^{-4} \Omega\text{-cm}$)
未退火	1.05	56.00	21.00	10.4
400 W	6.04	22.10	9.36	4.7
600 W	7.45	19.90	8.44	4.2
800 W	6.15	23.50	11.85	4.5

【0052】 (五)、光性質測試

【0053】 本實驗係使用UV/VIS/NIR分光光譜儀(PerkinElmer LAMBDA 750, PerkinElmer, Waltham, U.S.A.)測試以不同退火壓力或是退火功率所製得之本案雙層鍍膜玻璃基板、於波長380 nm-1100 nm範圍光譜的平均可見光穿透率，結果請參見表五、表六；根據表五與表六，經過氫電漿退火步驟，雙層鍍膜玻璃基板的平均可見光穿透率皆有顯著提升，其中退火壓力的增加導致平均可見光穿透率提升現象較為顯著。再參見第十圖與第十一圖，在380 nm-1100 nm波長範圍內，隨著雙層鍍膜玻璃基板的結晶性改變，光線穿透率的曲線隨著波長增加而漸漸平緩，代表光線的干涉變化降低。

【0054】 表五

退火壓力	平均可見光穿透率 (300 nm-780 nm)
未退火	66.7%
15 torr	72.4%
25 torr	83.6%

35 torr	88.0%
---------	-------

【0055】 表六

退火功率	平均可見光穿透率 (300 nm-780 nm)
未退火	66.7%
400 W	87.1%
600 W	83.6%
800 W	89.1%

【0056】 (六)、輻射系數(radiation coefficient)

【0057】 此實驗使用輻射係數分析儀(Japan Sensor TSS-5X, Japan Sensor, Tokyo, Japan)檢測本案雙層鍍膜玻璃的輻射係數，輻射係數用於描述物體遠紅外線輻射的能力，數值越低表示該物體反射遠紅外線的能力越高。請參見表七與表八，為不同退火壓力或是退火功率製得之本案雙層鍍膜玻璃基板的輻射系數量測值；根據測試結果，本案雙層鍍膜玻璃基板的輻射係數經過退火步驟後會下降，對照表三與表四的電阻率測量結果，可發現電阻率低、則導電率越高、其輻射係數也越低，亦代表其對應的遠紅外線反射率越高。因此綜合表三、表四與表七、表八之結果，本案經退火步驟處理的雙層鍍膜玻璃基板，其電阻率降低、導電性增加、輻射係數也降低，表示其能反射更多的紅外線。

【0058】 表七

退火壓力	輻射系數
未退火	0.24

15 torr	0.23
25 torr	0.1
35 torr	0.1

【0059】表八

退火功率	輻射系數
未退火	0.24
400 W	0.12
600 W	0.1
800 W	0.14

【0060】由上述之實施說明可知，本案與現有技術相較之下，具有以下優點：

【0061】1. 本案具有摻鋁氧化鋅與摻錫氧化銮鍍膜之低輻射玻璃，經過退火步驟後玻璃基板上形成的晶粒增加、表面粗糙度增加、片電阻及電阻率下降、輻射系數亦隨之下降，表示其對於遠紅外線反射率提高，因此本案所之製備方法卻可以改變玻璃基板的性質，且有助於低輻射玻璃的開發。

【0062】2. 本案具有摻鋁氧化鋅與摻錫氧化銮鍍膜之低輻射玻璃，利用兩層鍍膜便可以達到降低輻射系數、提高遠紅外線反射率的功效，與目前常見的多層鍍膜層玻璃相比，製法較為簡單且可降低製造成本，具有較佳的經濟效益。

【0063】3. 本案具有摻鋁氧化鋅與摻錫氧化銮鍍膜之低輻射玻璃的製備方法，以濺鍍法搭配特定條件的退火步驟，所製備之低輻射玻璃的輻射係數可降

低至0.1，已符合CNS 15833 R2211關於建築用低輻射鍍膜玻璃之輻射係數小於0.2之定義，故本案所請方法製得之低輻射玻璃確實可以應用於建築材料上。

【0064】 綜上所述，本案具有摻鋁氧化鋅與摻錫氧化銦鍍膜之低輻射玻璃及其製備方法，的確能藉由上述所揭露之實施例，達到所預期之使用功效，且本案亦未曾公開於申請前，誠已完全符合專利法之規定與要求。爰依法提出發明專利之申請，懇請惠予審查，並賜准專利，則實感德便。

【0065】 惟，上述所揭之說明，僅為本案之較佳實施例，非為限定本案之保護範圍；大凡熟悉該項技藝之人士，其所依本案之特徵範疇，所作之其它等效變化或修飾，皆應視為不脫離本案之設計範疇。

【符號說明】

【0066】 (1) 玻璃基板 (2) 摻錫氧化銦層

【0067】 (3) 摻鋁氧化鋅層

【生物材料寄存】

【0068】 無