

【發明說明書】

【中文發明名稱】

具隔熱與自潔之玻璃及其製造方法

【英文發明名稱】

THERMAL INSULATION AND SELF-CLEANING GLASS AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種具隔熱與自潔之玻璃及其製造方法，具隔熱與自潔之玻璃具有良好的隔熱與自潔淨功效。

【先前技術】

【0002】 玻璃材料因為具有良好的透光性，為常使用的建築材料之一，以提高建築物的採光情形；但是近年來空氣汙染益發嚴重，維持建築物玻璃的清潔度，以及進行玻璃的清潔，也越發不易；自潔淨玻璃為一種易於保持玻璃表面乾淨度的玻璃材料，通常將玻璃表面進行特殊處理，例如覆蓋一奈米材料，使其在陽光催化下，將附著於表面的有機汙染物分解，且也可提高玻璃表面的親水性或是疏水性，使附著在其表面的無機灰塵能容易被清除。

【0003】 中華民國專利第TW 201345859(A)號公開案為一種自潔淨玻璃的製備方法，係利用化學氣相沉積方式，在玻璃基板上沉積形成一二氧化鈦薄膜，以製得一自潔淨玻璃。又，中國專利第CN 106746713(A)號專利公開案為一種二氧化鈦薄膜自清潔玻璃的製備方法，係利用溶膠凝膠法，在玻璃板上鍍製多層二氧化鈦鍍膜，再經過熱處理，以完成具有親水性與光催化活性的自清潔玻璃。但是，現有的自潔淨玻璃，並無法同時具備隔熱性能與自潔淨性能。

【發明內容】

【0004】 今，發明人有鑑於現有自潔淨玻璃仍有不足之處，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。

【0005】 本發明係關於一種具隔熱與自潔之玻璃及其製造方法，製得之玻璃具有良好的隔熱與自潔淨功效。

【0006】 本發明之具隔熱與自潔之玻璃包含一玻璃基板，並於該玻璃基板之一側依序覆蓋一摻鋁氧化鋅層與一氧化鈦(TiO_x)層，其中具隔熱與自潔之玻璃最佳特性可達平均可見光透光率高於85%，輻射係數不大於0.2。

【0007】 本發明具隔熱與自潔之玻璃的製造方法包含：步驟一，於一玻璃基板上以濺鍍法鍍製一摻鋁氧化鋅層，其中該摻鋁氧化鋅層之厚度係介於300~800 nm；步驟二，於摻鋁氧化鋅層上以蒸鍍法鍍製一鈦金屬(Ti)層；步驟三，進行一熱氧化步驟，以令鈦金屬層氧化並產生一氧化鈦(TiO_x)層，其中該氧化鈦層之厚度係介於80~150 nm；以及步驟四，進行一退火步驟，以獲得本發明具隔熱與自潔之玻璃。

【0008】 於本發明之一實施例中，摻鋁氧化鋅層之厚度係為500 nm。

【0009】 於本發明之一實施例中，氧化鈦層之厚度係為100 nm。

【0010】 於本發明之一實施例中，退火步驟為一真空退火步驟。

【0011】 於本發明之一實施例中，真空退火步驟係於真空狀態下，以400~600°C作用30~45分鐘。

【0012】 於本發明之一實施例中，退火步驟為一氫電漿退火步驟。

【0013】於本發明之一實施例中，氬電漿退火步驟係於氬氣流量80~120 sccm，氣體壓力30~40 Torr，電漿功率400~800 W的條件下，作用1~10分鐘。

【0014】於本發明之一實施例中，具隔熱與自潔之玻璃的接觸角(contact angle)不大於6°。

【0015】藉此，本發明具隔熱與自潔之玻璃的製造方法，所製得的產物具有低輻射係數以及較小的接觸角，兼具隔熱與自潔淨的效果的；此外本發明具隔熱與自潔之玻璃也具有良好的可見光透光率，十分適合應用建築材料，尤其是綠建築的建築材料。

【圖式簡單說明】

【0016】第一圖：本發明具隔熱與自潔之玻璃之結構示意圖與電子顯微鏡照片。

【0017】第二圖：無處理、300°C熱氧化處理與不同退火步驟處理之具隔熱與自潔之玻璃表面形貌顯微鏡照片。

【0018】第三圖：無處理、400°C熱氧化處理與不同退火步驟處理之具隔熱與自潔之玻璃表面形貌顯微鏡照片。

【0019】第四圖：無處理、500°C熱氧化處理與不同退火步驟處理之具隔熱與自潔之玻璃表面形貌顯微鏡照片。

【0020】第五圖：退火處理與否影響具隔熱與自潔之玻璃表面粗糙度顯微鏡照片。

【0021】第六圖：退火處理與否影響具隔熱與自潔之玻璃接觸角分析照片。

【0022】第七圖：本發明具隔熱與自潔之玻璃可見光透光率分析圖。

【0023】 第八圖：本發明具隔熱與自潔之玻璃X光繞射分析圖。

【實施方式】

【0024】 本發明之目的及其結構功能上的優點，將依據以下圖面所示，配合具體實施例予以說明，俾使審查委員能對本發明有更深入且具體之瞭解。

【0025】 本發明係關於一種具隔熱與自潔之玻璃及其製造方法，所製得的玻璃兼具有良好的隔熱與自潔淨效果。

【0026】 本發明之具隔熱與自潔之玻璃的製造方法包含：步驟一，於玻璃基板上以濺鍍法鍍製一摻鋁氧化鋅層，其中摻鋁氧化鋅層之厚度係介於300~800 nm，較佳為500 nm；步驟二，於摻鋁氧化鋅層上以蒸鍍法鍍製一鈦金屬(Ti)層；步驟三，進行一熱氧化步驟，以令鈦金屬層氧化並產生一氧化鈦層，其中氧化鈦層的厚度係介於80~150 nm，較佳為100 nm；以及步驟四，進行一退火步驟，以獲得本發明之低輻射係數自潔淨玻璃，退火步驟可為真空退火步驟或是氫電漿退火步驟；所製得的具隔熱與自潔之玻璃的平均可見光透光率可達為85%，且輻射係數不大於0.2，且接觸角不大於6°。

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

【0028】 一、具隔熱與自潔之玻璃之製造

【0029】 (一)、鍍製摻鋁氧化鋅層

【0030】 本實施例所使用的玻璃基板為硼矽玻璃基板，在進行鍍製前先以超音波震盪清洗機，依序以丙酮、異丙醇以及純水清洗硼矽玻璃基板，最後再使用氮氣槍吹乾硼矽玻璃基板表面的水氣。

【0031】 將硼矽玻璃基板放置於直線式連續濺鍍機中，進行鋁摻氧化鋅層的鍍製；玻璃基板的溫度為常溫，腔體內的底壓控制於 1×10^{-5} torr，工作氣體係使用氬氣(Ar)，氣體流量為440 sccm (standard cubic centimeter per minute)；以摻鋁氧化鋅為靶材，於工作壓力 3×10^{-3} torr、功率2 kW的條件下，以直流磁控濺鍍的方式於玻璃基板的一側鍍製摻鋁氧化鋅層，摻鋁氧化鋅層的厚度為500 nm；後將摻鋁氧化鋅層簡稱為AZO層。

【0032】 (二)、鍍製鈦金屬層

【0033】 接著，使用電子槍蒸鍍的方式，在摻鋁氧化鋅層上鍍製一鈦金屬層；電子槍蒸鍍系統的電子槍輸出功率為8 kw，轉盤轉速為6 rpm，使金屬鈦(Titanium)材料汽化昇華，附著於AZO層上；所鍍製的鈦金屬層厚度為100 nm，此處獲得的產物稱為「Ti/AZO玻璃」。

【0034】 (三)、熱氧化處理

【0035】 接著，將上述的Ti/AZO玻璃進行熱氧化處理，熱氧化的溫度分別為300°C、400°C以及500°C，熱氧化時間為10分鐘，氧氣流量為100 sccm，且升溫速率為25°C/sec，以使鈦金屬層氧化為氧化鈦層(後簡稱為TiO_x層)，並將所獲得的產物稱為「TiO_x/AZO玻璃」。

【0036】 請參見表一，為分析無熱氧化的Ti/AZO玻璃，以及不同熱氧化溫度處理之TiO_x/AZO玻璃，其含有的各原子百分比例(Atomic(%))；根據表一，各鍍膜玻璃上的鈦原子比例並不會因為熱氧化處理而有明顯的改變，但是經過熱氧化處理的TiO_x/AZO玻璃，其氧原子的比例顯著增加，由Ti/AZO玻璃的48.91%增加至TiO_x/AZO玻璃的80%以上，且氧原子比例隨著熱氧化溫度增高而有增高的趨勢。

【0037】表一

	鈦(Ti, %)	氧(O, %)	硼(B, %)	矽(Si, %)
Ti/AZO玻璃	10.20	48.91	14.58	26.31
TiO _x /AZO玻璃-300°C	8.71	82.48	7.15	1.67
TiO _x /AZO玻璃-400°C	9.35	85.94	4.52	0.19
TiO _x /AZO玻璃-500°C	9.74	88.37	0.00	1.89

【0038】(四)、退火步驟

【0039】將TiO_x/AZO玻璃再以一退火步驟處理，以完成本發明具隔熱與自潔之玻璃的製備。使用的退火步驟分別是真空退火步驟以及氫電漿退火步驟，分述如下：

【0040】若採用真空退火步驟，便將TiO_x/AZO玻璃放置於真空反應爐中，於真空的環境下，以400°C作用1小時，獲得的產物後簡稱為「TiO_x/AZO-VA玻璃」；真空退火步驟係提供熱能，以修復晶體結構或重新排列晶格以及修復薄膜的缺陷。

【0041】若採用氫電漿退火步驟，則將TiO_x/AZO玻璃放置於反應真空腔體，並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，氫氣流量為100 sccm，工作壓力為35 torr，並於電漿功率600 W的條件下作用1分鐘，獲得的產物後簡稱為「TiO_x/AZO-PA玻璃」。氫電漿退火步驟則是利用具有高密度特性的電漿，搭配氫氣處理，把吸附在晶粒表面的氧帶走，以增加所處理物件的載子濃度以及導電性。

【0042】二、具隔熱與自潔玻璃之性質檢測

【0043】 (一)、表面形貌分析。

【0044】 請參見第一圖(A)，為本案具隔熱與自潔之玻璃的結構示意圖，本發明具隔熱與自潔之玻璃包含一玻璃基板(1)、一摻鋁氧化鋅層(2)設置於玻璃基板(1)上，以及一氧化鈦層(3)設置於摻鋁氧化鋅層(2)上；請再參見第一圖(B)，為使用顯微鏡觀察本發明具體實施例的剖面圖，其中Glass為玻璃基板(1)，AZO為摻鋁氧化鋅層(2)，其厚度為500 nm，以及TiO_x為氧化鈦層(3)，厚度為100 nm。

【0045】 請再參見第二圖至第四圖，為熱氧化溫度以及不同退火步驟，對於鍍膜玻璃表面微結構影響的分析圖，係使用掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope)觀察鍍膜玻璃的表面微結構。

【0046】 請參見第二圖，第二圖(A)為沒有經過熱氧化與退火步驟的Ti/AZO玻璃，第二圖(B)為以300°C熱氧化處理但無退火步驟的TiO_x/AZO玻璃，第二圖(C)為以300°C熱氧化處理並經過真空退火步驟的TiO_x/AZO-VA玻璃，以及第二圖(D)為以300°C熱氧化處理並經過氫電漿退火步驟的TiO_x/AZO-PA玻璃；根據第二圖，鍍膜玻璃的表面都沒有明顯的團聚與緻密的物質產生。

【0047】 請參見第三圖，第三圖(A)為沒有經過熱氧化與退火步驟的Ti/AZO玻璃，其表面顆粒均勻分布；第三圖(B)為以400°C熱氧化處理但無退火步驟的TiO_x/AZO玻璃，其表面晶粒有團聚的情形；第三圖(C)為以400°C熱氧化處理並經過真空退火步驟的TiO_x/AZO-VA玻璃，其表面晶粒也有團聚的情形；以及第三圖(D)為以400°C熱氧化處理並經過氫電漿退火步驟的TiO_x/AZO-PA玻璃，其表面晶粒較小，變成細小晶粒(fine grains)。

【0048】 請參見第四圖，第四圖(A)為沒有經過熱氧化與退火步驟的Ti/AZO玻璃，其表面顆粒均勻分布；第四圖(B)為以500°C熱氧化處理但無退火

步驟的TiO_x/AZO玻璃，其表面晶粒有團聚的情形；第四圖(C)為以500°C熱氧化處理並經過真空退火步驟的TiO_x/AZO-VA玻璃，其表面晶粒也有團聚的情形；以及第四圖(D)為以500°C熱氧化處理並經過氫電漿退火步驟的TiO_x/AZO-PA玻璃，其表面晶粒較小，變成細小晶粒(fine grains)。

【0049】 (二)、粗糙度分析

【0050】 請參見表二，為不同熱氧化溫度，以及不同退火步驟對於薄膜的平均表面粗糙度(Ra)的影響，係使用功能掃描探針顯微鏡(scanning probe microscopes)觀察並測量薄膜的平均表面粗糙度(Ra)；

【0051】 表二

	表面粗糙度(Ra) (nm)		
	無退火處理	真空退火	氫電漿退火
300°C熱氧化	4.04 nm	4.09 nm	4.01 nm
400°C熱氧化	4.78 nm	3.75 nm	1.95 nm
500°C熱氧化	7.22 nm	6.96 nm	3.28 nm

【0052】 再請參見第五圖(A)為沒有經過熱氧化的Ti/AZO玻璃，其平均表面粗糙度為3.72 nm；第五圖(B)為以500°C熱氧化處理的TiO_x/AZO玻璃，表面平均粗糙度增加至7.22 nm；第五圖(C)為以500°C熱氧化處理並經過真空退火的TiO_x/AZO-VA玻璃，與TiO_x/AZO玻璃相比，表面平均粗糙度稍微下降至6.96 nm；以及第五圖(D)為以500°C熱氧化處理並經過氫電漿退火的TiO_x/AZO-PA玻璃，與TiO_x/AZO玻璃相比，表面平均粗糙度明顯下降至3.28 nm。

【0053】 (三)、接觸角分析

【0054】請參見表三，為使用接觸角量測儀量，測量熱氧化溫度以及退火步驟對於接觸角大小的影響；接觸角是指在液體、氣體界面接觸固體表面而形成的夾角，是用於量測液面在固體表面附著程度，判斷該表面為親水性或疏水性，接觸角越小時，表示該固體表面為親水性表面。本試驗同時測量各樣本在沒有照射UV光以及以UV光照射1小時之後，接觸角的變化；根據表三，以300°C熱氧化處理的組別，無退火處理組以及真空退火處理組，樣本照射UV後接觸角都有明顯下降的情形，此代表UV的照射可以觸發TiO_x/AZO薄膜的親水性，而氬電漿退火步驟處理組，不論有無照射UV，其接觸角都約為7°上下，表示氬電漿退火處理後的樣本已經具有較高的親水性。上述UV照射使接觸角降低的現在，也可以在400°C與500°C熱氧化處理的組別中觀察到，惟經過氬電漿處理步驟的樣本，其接觸角在照射UV光之前已經明顯低於另外兩組，照射UV光之後，接觸角會再下降。

【0055】再一併參見第六圖，第六圖(A)為未經過退火處理的TiO_x/AZO玻璃的接觸角照片，第六圖(B)為TiO_x/AZO玻璃以UV光照射1小時之後的接觸角照片，可觀察到照射UV後，TiO_x/AZO玻璃的接觸角明顯下降。第六圖(C)為經過真空退火處理組的TiO_x/AZO-VA玻璃的接觸角照片，第六圖(D)為TiO_x/AZO-VA玻璃以UV光照射1小時之後的接觸角照片，亦可觀察到照射UV後，TiO_x/AZO-VA玻璃的接觸角明顯下降。第六圖(E)為經過氬電漿處理組的TiO_x/AZO-PA玻璃的接觸角照片，第六圖(F)為TiO_x/AZO-PA玻璃以UV光照射1小時之後的接觸角照片，未經過UV照射的TiO_x/AZO-PA玻璃的接觸角已經明顯低於TiO_x/AZO玻璃以及TiO_x/AZO-VA玻璃，經過UV照射之後，TiO_x/AZO-PA玻璃的接觸角也會再下降。

【0056】 表三

	無退火處理		真空退火		氫電漿退火	
	無UV	UV	無UV	UV	無UV	UV
300°C 熱氧化	56.90°	7.17°	65.87°	7.01°	7.11°	7.11°
400°C 熱氧化	60.83°	8.16°	48.49°	7.65°	4.88°	3.71°
500°C 熱氧化	65.00°	32.82°	58.82°	30.63°	9.62°	6.00°

【0057】 (四)、可見光穿透率及穿透光譜分析

【0058】 請參見表四，為使用 UV/VIS/NIR 分光光譜儀，分析各樣本的可見光波段(400-800nm)的平均光穿透率；根據表四，無熱氧化處理的樣本的可見光平均光穿透率最低，經過熱氧化處理之後樣本的可見光平均光穿透率有顯著提升，且隨著熱氧化處理的溫度上升，樣本的可見光平均光穿透率也會有上升的趨勢，此現象表示鈦金屬薄層的結構，經熱氧化後確實由金屬材料轉變成陶瓷材料(TiO_x)；又在 500°C 熱氧化處理的組別中，以氫電漿退火步驟處理者的可見光平均光穿透率最高，可達到 85.2%。此外，請再參見第七圖，為針對不同波長可見光的光穿透率分析圖；其中未經過熱氧化處理的 Ti/AZO 玻璃，其可見光穿透率都相當低；而經過 500°C 熱氧化處理的組別，不論有無經過退火步驟，其可見光穿透率都有大幅提升。

【0059】 表四

有/無 熱氧化處理	無/真空/氫電漿退火處理	可見光平均光穿透率
無熱氧化處理	無退火處理	7.6%
300°C 熱氧化處理	無退火處理	41.4%

	真空退火	34.9%
	氬電漿退火	45.2%
400°C 熱氧化處理	無退火處理	69.0%
	真空退火	61.5%
	氬電漿退火	62.5%
500°C 熱氧化處理	無退火處理	81.6%
	真空退火	84.3%
	氬電漿退火	85.2%

【0060】 (五)、結晶性分析

【0061】 請再參見第八圖，是以X光繞射分析儀(X-ray diffraction)量測薄膜的結晶性分析圖；第八圖(A)為X光繞射分析儀(X-ray diffraction)量測薄膜的結晶性光譜圖，第八圖(B)為第八圖(A)於氧化鋅(ZnO)晶面(002)鋒的局部放大圖。當Ti/AZO玻璃經熱氧化處理形成TiO_x/AZO玻璃後，氧化鋅(ZnO)晶面(002)的峰會移動到更高的角度，而以氬電漿退火步驟處理的TiO_x/AZO-PA玻璃，ZnO晶面(002)峰會再移向更高的角度；ZnO晶面的(002)峰移動的現象，表示ZnO晶面間距的減少，可能與在氬電漿退火步驟處理過程中，更多的鋁(Al)離子取代TiO_x/AZO薄膜中鋅(Zn)離子的現象有關；因為鋅(Zn)離子具有0.74Å的離子半徑，與鋁(Al)離子的離子半徑0.50Å相近，若發生鋁離子取代鋅離子的現象，會使TiO_x/AZO薄膜的晶格間距減小。

【0062】 (六)、電性質參數與輻射係數分析

【0063】 請參見表五，為無退火處理之TiO_x/AZO玻璃，或是經過退火處理的TiO_x/AZO玻璃，其電性質參數與輻射係數分析結果，包含量測導電膜層的

載子濃度(carrier concentration)、載子移動率(carrier mobility)及電阻率(resistivity)以及片電阻值(sheet resistance)。請參見表五，在載子濃度的檢測中，以氫電漿退火組的載子濃度最高，又經過退火處理的二組別，其載子移動率都明顯高於無退火處理組。在電阻值的檢測結果中，真空退火組的電阻率與無處理組相比明顯下降，下降了75%，且氫電漿退火組的電阻率為三組中最低者，與無處理組相比降低了78%，此電阻率下降的可能原因是退火處理後，發生鋁離子取代鋅離子的現象，且鋁離子會提供自由電子，使得TiO_x/AZO薄膜電阻率降低，且根據第八圖的X光繞射分析圖，經熱氧化形成的TiO_x/AZO玻璃、經過真空退火處理的TiO_x/AZO-VA玻璃，以及經過氫電漿處理的TiO_x/AZO-PA玻璃，(002)峰及(103)峰的位置有往高角度移動的現象，亦暗示發生雜質原子取代基體原子的現象。

【0064】表五

	載子濃度 (10 ²⁰ /cm ³)	載子移動率 (cm ² /Vs)	電阻率 (10 ⁻³ Ω-cm)	片電阻值 (Ω/sq)
無處理組	3.2	6.41	3.86	76.4
真空退火	4.8	14.4	0.95	19.0
氫電漿退火	6.4	13.2	0.83	16.6

【0065】(七)、輻射係數分析

【0066】表六為以500°C熱氧化處理、無退火步驟或是經過退火步驟處理的各玻璃的輻射係數分析結果，本試驗使用輻射係數分析儀(Japan Sensor TSS-5X, Japan Sensor, Tokyo, Japan)進行量測，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。根據表六，經過退火處理，檢測樣本的輻射係數皆明顯下降，下降的幅度為下降60 %；根據哈

庚-魯本斯關係(Hagen-Rubens relation)，輻射係數會隨著電阻率下降而降低，再搭配表五的檢測結果，確實經過退火步驟處理者的電阻率明顯低於無退火處理者。

【0067】 表六

	無退火處理	真空退火	氫電漿退火
輻射係數	0.5	0.2	0.2

【0068】 由上述之實施說明可知，以本發明製得的具隔熱與自潔之玻璃，兼具有良好的親水性以及低輻射係數，確實能達到目前對於自潔淨玻璃以及隔熱玻璃的要求，

【0069】 綜上所述，本發明之具隔熱與自潔之玻璃及其製造方法，的確能藉由上述所揭露之實施例，達到所預期之使用功效，且本發明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

【0070】 惟，上述所揭之說明，僅為本發明之較佳實施例，非為限定本發明之保護範圍；大凡熟悉該項技藝之人士，其所依本發明之特徵範疇，所作之其它等效變化或修飾，皆應視為不脫離本發明之設計範疇。

【符號說明】

【0071】 1：玻璃基板

【0072】 2：摻鋁氧化鋅層

【0073】 3：氧化鈦層

【生物材料寄存】

【0074】 無