



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201720771 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：105132970

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 13 日

(51)Int. Cl. : C03C3/078 (2006.01)

C03C17/09 (2006.01)

C23C16/00 (2006.01)

B32B15/02 (2006.01)

(30)優先權：2015/10/20 美國

62/243,908

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

美國

(72)發明人：波勒利 尼可拉斯法蘭西斯 BORRELLI, NICHOLAS FRANCIS (US)；勝那拉提尼
瓦濟沙 SENARATNE, WAGEESHA (US)

(74)代理人：李世章；彭國洋

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：8 共 37 頁

(54)名稱

包括奈米複合膜的透明基板及減少過曝的方法

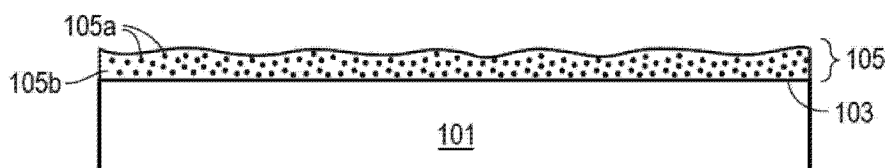
TRANSPARENT SUBSTRATES COMPRISING NANOCOMPOSITE FILMS AND METHODS FOR
REDUCING SOLARIZATION

(57)摘要

本文揭示了用於減少玻璃基板的過曝的方法，該方法包括將奈米複合層沉積在該玻璃基板的表面的至少一部分上，其中該奈米複合層包括金屬氧化物奈米顆粒及至少一種含矽組分的混合物，其中，該等金屬氧化物奈米顆粒包括至少一種帶隙為約 3eV 至約 4eV 的金屬氧化物。本發明亦揭示了包括表面及在該表面的至少一部分上的奈米複合塗料的玻璃基板，其中，該奈米複合塗料包括金屬氧化物奈米顆粒及至少一種含矽組分的混合物。

Disclosed herein are methods for reducing the solarization of a glass substrate, the methods comprising depositing a nanocomposite layer on at least a portion of a surface of the glass substrate, wherein the nanocomposite layer comprises a mixture of metal oxide nanoparticles and at least one silicon-containing component, wherein the metal oxide nanoparticles comprise at least one metal oxide having a band gap ranging from about 3 eV to about 4 eV. Also disclosed herein are glass substrates comprising a surface and a nanocomposite coating on at least a portion of the surface, wherein the nanocomposite coating comprises a mixture of metal oxide nanoparticles and at least one silicon-containing component.

指定代表圖：



第 1 圖

符號簡單說明：

101 . . . 玻璃基板

103 . . . 表面

105 . . . 奈米複合層

105a . . . 金屬氧化物
奈米顆粒

105b . . . 含矽組分



201720771

申請日: 105/10/13

IPC分類: ~~G03G 3/078~~ (2006.01)
~~G03G 17/09~~ (2006.01)
~~G23G 16/00~~ (2006.01)
~~B32B 15/02~~ (2006.01)

【發明摘要】

【中文發明名稱】 包括奈米複合膜的透明基板及減少過曝的方法

【英文發明名稱】 TRANSPARENT SUBSTRATES COMPRISIN

NANOCOMPOSITE FILMS AND METHODS FOR REDUCING

SOLARIZATION

【中文】

本文揭示了用於減少玻璃基板的過曝的方法，該方法包括將奈米複合層沉積在該玻璃基板的表面的至少一部分上，其中該奈米複合層包括金屬氧化物奈米顆粒及至少一種含矽組分的混合物，其中，該等金屬氧化物奈米顆粒包括至少一種帶隙為約 3 e V 至約 4 e V 的金屬氧化物。本發明亦揭示了包括表面及在該表面的至少一部分上的奈米複合塗料的玻璃基板，其中，該奈米複合塗料包括金屬氧化物奈米顆粒及至少一種含矽組分的混合物。

【英文】

Disclosed herein are methods for reducing the solarization of a glass substrate, the methods comprising depositing a nanocomposite layer on at least a portion of a surface of the glass substrate, wherein the nanocomposite layer comprises a mixture of metal oxide nanoparticles and at least one silicon-containing component, wherein the metal oxide nanoparticles comprise at least one metal oxide having a band gap ranging from about 3 eV to about 4 eV. Also disclosed herein are glass substrates comprising a surface and a nanocomposite coating on at least a portion of the surface, wherein the nanocomposite coating comprises a

申請案號：

申請日：

IPC 分類：

mixture of metal oxide nanoparticles and at least one silicon-containing component.

【指定代表圖】第（ 1 ）圖。

【代表圖之符號簡單說明】

1 0 1 玻 璃 基 板

1 0 3 表 面

1 0 5 奈 米 複 合 層

1 0 5 a 金 屬 氧 化 物 奈 米 顆 粒

1 0 5 b 含 矽 組 分

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】包括奈米複合膜的透明基板及減少過曝的方法

【英文發明名稱】TRANSPARENT SUBSTRATES COMPRISING
NANOCOMPOSITE FILMS AND METHODS FOR REDUCING
SOLARIZATION

【技術領域】

【0001】 本申請根據專利法要求享有2015年10月20日提交的序列號為62/243,908的美國臨時申請的優先權權益，本案仰賴該美國臨時申請案的全部內容，並以引用方式將全文併入本文中。

【0002】 本揭示大體係關於包含奈米複合膜的透明基板，更特定言之係關於包含金屬氧化物奈米複合膜的玻璃基板，以及用於減少玻璃基板的過曝（solarization）的方法。

【先前技術】

【0003】 玻璃基板作為內部部件及外部部件兩者都可用在許多的應用中。例如，在電子應用（例如用於電視、電腦、手持設備等）中，玻璃基板可用作外部玻璃表面，以及一種或多種內部部件（例如舉幾個例子而言，佈線基板、光導及透鏡）。玻璃基板在許多的汽車應用中亦非常有用，亦可用在多種建築結構及內部裝潢（包括家電）中。通常，此類玻璃部件可容易地被使用者看到，因此需要防止不利的玻璃隨時間變色。或者，該玻璃可以對使用者而

言為不可見，但需要或有必要防止此類內部部件變色來保存其長時間的功能性。

【0004】 如此，近期降低或防止玻璃過曝在幾個工業領域中已變得重要。術語“過曝”被用於描述由於長久曝光於光（例如紫外（UV）波長）下玻璃的變色。近期研究已顯示，光譜的UV部分（ $>4\text{ eV}$ ； $<400\text{ nm}$ ）可提供導致玻璃過曝的有關激發。此類過曝可對常常曝光於UV光的設備或其他玻璃部件具有負面作用，舉幾個例子而言，例如當紫外光被用於在玻璃上固化塗層如聚合物塗層；當紫外波長下鐳射操作被用於刻劃、切割或密封玻璃基板；當電子部件發射紫外光；當紫外光被用於清潔玻璃；或當其他玻璃處理方法期間（例如電漿處理或沉積處理期間）放出紫外波長時。

【0005】 該過曝現象可結合該玻璃的「帶隙」一起分析。該帶隙是指固體中的能量範圍，其中沒有電子態可以存在。換言之，該帶隙是價帶（填充電子）的頂部與導帶（無電子）的底部之間的能量差異（以電子伏特eV計）。藉由比較，用於導電性及半導體性材料的帶隙相對較小，而用於絕緣材料如玻璃的帶隙通常相對較大。例如，具有相對高能量（例如 $>4\text{ eV}$ ； $<300\text{ nm}$ ）的光可超過玻璃帶隙，因此提供能夠在玻璃中產生自由電子的電離輻射。

【0006】 該帶隙通常被理解為名義上沒有電子態的「被禁止」的帶。但是，其他局域態可在該隙中存在，例如在玻璃加工方法中遇到的多價雜質，或者由曝光產生的缺陷

中心。該等雜質及/或缺陷可具有落入被禁止的帶隙的能量水準，其可以捕獲由電離輻射產生的任何電子。結果，此類電子可在玻璃基板中產生不想要的顏色中心。

【0007】 現在用於在玻璃中減少過曝的方法可包括在玻璃成分本身中包含一種或多種能夠吸收電離輻射的組分。例如，可以在用於玻璃成分的批料中包含一種或多種氧化物（例如， ZnO 、 TiO_2 、 SrO_2 、 SnO 、 Sb_2O_3 及 Nb_2O_5 ）。在該等氧化物中的金屬離子可形成可吸收電離輻射從而其並不在玻璃中產生電子的玻璃網絡修飾劑，從而抑制玻璃變色。但是，此類吸收劑可能具有濃度上限，在該上限處，發生光譜的可見部分的吸收，此可能限制該玻璃在光學目的方面的應用。同樣，實際考慮可導致一種或多種吸收劑的最大濃度，此可能不足以完全對抗過曝效應。

【0008】 作為對玻璃成分本身摻雜吸收性氧化物的替代，膜塗層亦可以施加至玻璃基板。此類塗層可過濾掉產生電離輻射的波長。例如，該塗層可包含一種或多種帶隙範圍為約3 eV至約4 eV的組分（例如 SnO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、摻雜的 ZnO 等）。但是，此類塗層亦可具有多種限制，例如在塗層厚度方面。然而更厚（例如 $>200\text{ nm}$ ）的塗層對於電離輻射的最大吸收可以是需要的，此類厚度亦可能造成干擾及產生明顯觀察到的變色。相應的，提供抗過曝同時亦在光譜的可見部分表現出最小變色及/或吸收的玻璃基板將是有利的。提供可應用於任何玻璃基板來

減少過曝現象而不改變玻璃基板本身的化學組成的塗層或膜亦將是有利的。

【發明內容】

【0009】 在多種實施例中，本揭示係關於用於降低玻璃基板的過曝的方法，該方法包括將奈米複合層沉積在該玻璃基板的表面的至少一部分上，其中該奈米複合層包括金屬氧化物奈米顆粒及至少一種含矽組分的混合物，其中該等金屬氧化物奈米顆粒包括至少一種帶隙範圍在約 3 eV 至約 4 eV 的金屬氧化物。本文亦揭示了包括表面及在該表面的至少一部分上的奈米複合層的玻璃基板，其中該奈米複合層包括金屬氧化物奈米顆粒及至少一種含矽組分的混合物，其中該等金屬氧化物奈米顆粒包括至少一種帶隙範圍為約 3 eV 至約 4 eV 的金屬氧化物。本文進一步揭示了包括表面及在該表面的至少一部分上的奈米複合層的玻璃基板，其中該奈米複合層包括金屬氧化物奈米顆粒及至少一種含矽組分的混合物，其中該至少一種含矽組分與該等金屬氧化物奈米顆粒的重量比的範圍為約 $0.01:1$ 至約 $1.5:1$ 。

【0010】 根據多種實施例，該至少一種金屬氧化物可選自 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 及其組合。在其他實施例中，該等金屬氧化物奈米顆粒可摻雜有例如高達以重量計約 5% 的至少一種其他金屬。該摻雜或未摻雜的金屬氧化物可在某些實施例中在室溫下具有激子吸收，例如具有範圍在約 1 meV 至約 60 meV 的激子結合能。在多個實施例中，該

等奈米顆粒的平均顆粒尺寸的範圍可在約 1 nm 至約 200 nm 的範圍內。在其他實施例中，該等奈米複合層可包括以重量計從約 40 % 至約 98 % 的金屬氧化物奈米顆粒，以及以重量計從約 2 % 至約 60 % 的至少一種含矽組分。根據更進一步的實施例，該至少一種含矽組分與該等金屬氧化物奈米顆粒的重量比的範圍可為約 0.01:1 至約 1.5:1。在更進一步的實施例中，該等奈米複合層的平均厚度的範圍可為從約 50 nm 至約 1 μ m。

【0011】 本發明的其他特徵及優點將在以下詳細描述中闡述，並且從該描述或藉由實施如在此所述的方法在某種程度上將對於本領域技術人員而言是顯而易見的，包括以下詳細描述、申請專利範圍以及附圖中。

【0012】 應當理解，前面的一般描述及下面的詳細描述均呈現本發明的多種實施例，並且意在提供用於理解請求項的本質及特徵的概述或框架。提供了附圖是來進一步理解本發明，並且併入本說明書，構成本說明書的一部分。附圖示出了本發明的多種實施例，並且與本說明書一起用來解釋本發明的原理及操作。

【圖式簡單說明】

【0013】 結合如下附圖，下面的詳細描述可以更進一步地理解。

【0014】 第 1 圖描述了根據本發明的各種實施例的示例性的覆蓋有奈米複合層的玻璃基板；

【0015】 第2A圖至第2B圖是曝光於UV鐳射輻射之前及之後用ZnO膜奈米濺射塗覆的玻璃基板的吸收光譜；

【0016】 第3A圖是曝光於UV鐳射輻射之前及之後用ZnO奈米複合層旋塗的玻璃基板的吸收光譜；

【0017】 第3B圖是曝光於UV鐳射輻射之前及之後的未塗覆的玻璃基板的吸收光譜；

【0018】 第4A圖至第4B圖是曝光於UV鐳射輻射之前及之後的玻璃基板的吸收光譜，其中該基板在曝光於UV鐳射之前旋塗有包含ZnO及矽聚合物的奈米複合層，並加熱至300℃；

【0019】 第5A圖至第5B圖是曝光於UV鐳射輻射之前及之後的玻璃基板的吸收光譜，其中該基板在曝光於UV鐳射之前旋塗有包括ZnO及矽聚合物的奈米複合層，並加熱至420℃；

【0020】 第6圖圖示了曝光於UV鐳射輻射之後的塗覆及未塗覆的玻璃基板；

【0021】 第7A圖圖示了曝光於UV輻射源之前及之後的未塗覆的玻璃基板的透射光譜；

【0022】 第7B圖圖示了曝光於UV輻射源之前及之後的旋塗有ZnO奈米複合層的玻璃基板的透射光譜；

【0023】 第8圖圖示了曝光於UV輻射源之前及之後的第7A圖至第7B圖的塗覆及未塗覆的玻璃基板的彩色點資料。

【實施方式】

【0024】 方法

本文揭示了用於減少玻璃基板的過曝的方法，該方法包括將奈米複合層沉積在該玻璃基板的表面的至少一部分上，其中該奈米複合層包括金屬氧化物奈米顆粒及至少一種含矽組分的混合物，其中該等金屬氧化物顆粒包括至少一種帶隙範圍在約3 eV至約4 eV的金屬氧化物。

【0025】 如本文所用，術語「奈米複合材料」是指多相固體材料，其包括兩種或更多種組分，至少一種包含奈米顆粒，該等奈米顆粒具有至少一個尺寸小於約200 nm。例如，奈米複合材料可以包括一種或多種類型的奈米顆粒的混合物，該等奈米顆粒的平均粒徑或直徑例如可小於200 nm，其可以與另一組分（例如，至少一種含矽組分）結合。當然，應該理解的是，奈米複合材料並不局限於包括球形奈米粒子的彼等奈米複合材料，任何顆粒形狀被設想為落入本發明的範疇。另外，應理解，塗覆期間該奈米複合材料可以不是固體形式（例如，溶液、懸浮液等等），但是在塗覆期間或之後可以固化以形成奈米複合膜。術語「膜」、「層」、「塗層」在本文中可互換地使用，來指在玻璃表面上由奈米顆粒形成的複合結構。

【0026】 本文揭示的方法及基板通常將參考圖1論述，其圖示了示例性的玻璃基板，其包括根據本發明的非限制性實施例的奈米複合層。下面的一般描述意欲提供一種所要求保護的方法及基板的概述。多個態樣將參考非限

制性的實施例在本文全文中更特別地論述，該等實施例在本文的上下文中為可彼此互換的。

【0027】 根據多個實施例，該奈米複合膜可沉積在玻璃基板的表面的至少一部分上。參照第1圖，玻璃基板**101**可包括至少一個表面**103**，在其上可以形成奈米複合層**105**。在某些實施例中，奈米複合層可以包括一種或多種金屬氧化物奈米顆粒**105a**及至少一種含矽組分**105b**的組合。

【0028】 儘管第1圖圖示分散在含矽組分**105b**中的金屬氧化物奈米顆粒**105a**，但是應理解，可使用兩種或更多種金屬氧化物奈米顆粒類型，例如，該含矽組分可以混合兩種或更多種類型的金屬氧化物奈米顆粒等。此外，當金屬氧化物奈米顆粒**105a**被描繪為分散在該含矽組分**105b**中，該奈米複合層**105**可包括任何形式的該等組分的混合物或組合。例如，奈米複合層**105**可包含分散在含矽組分**105b**（例如，含矽聚合物）的基質，或與含矽組分**105b**（例如矽酸鹽奈米顆粒）的混合物，或其任意組合中的奈米顆粒**105a**。此外，根據其他實施例，奈米複合層**105a**可進一步包括陷入的氣泡（未圖示）。此外，儘管第1圖圖示奈米複合層**105**覆蓋整個表面**103**，但是應理解，可塗覆僅一部分表面，例如，中央部分、周邊部分、一個或多個邊緣，以及條、點、正方形及其它的圖案。

【0029】 奈米複合層**105**可以使用任何合適的本領域已知的方法來沉積或以其它方式施塗覆到玻璃表面

103。例如，僅舉幾個例子而言，奈米顆粒的溶液或懸浮液可以藉由旋塗、噴塗、浸塗、刷塗、狹縫塗佈、輥塗、噴墨印刷、絲網印刷或分配印刷而塗覆於玻璃表面。在溶液或懸浮液的情況下，一種或多種含水溶劑或有機溶劑可以與奈米顆粒結合，如水、去離子水、醇、揮發性烴，及其組合。例如，溶劑可以包括丙酮、甲醇、乙醇、丙醇、甲氧基丙醇、乙二醇、丙二醇單甲醚醋酸酯、二甲基亞砜（DMSO）、N,N-二甲基甲醯胺（DMF）、N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）、吡啶、四氫呋喃（THF）、二氯甲烷、二甲苯、己烷，及其組合。

【0030】 在一些實施例中，奈米複合層**105**的平均厚度可為約50nm至約1μm的範圍，例如從約100nm至約750nm，從約150nm到約500nm，從約200nm到約400nm，或從約250nm至約300nm，此包括其間的所有範圍及子範圍。在其它實施例中，奈米複合層可以具有變化的厚度，例如沿表面，在第一區域更厚的塗層，在第二區域更薄的塗層，及/或在第三區域沒有塗層或，可選地，可以創建沿表面的一個或多個尺寸的厚度梯度。可例如基於針對特定區域所預期的UV曝光量來確定該厚度及/或放置奈米複合塗料。

【0031】 根據多種實施例，奈米複合層**105**可包括至少一種類型金屬氧化物奈米顆粒**105a**與至少一種含矽組分**105b**。在一些實施例中，奈米複合層**105**可包括兩種或更多種類型的奈米顆粒，例如三種或更多種、四種或更多

種、五種或更多種、六種或更多種，等等。該等奈米顆粒 **105a** 可具有至少一個尺寸為約 200 nm 或更小，例如小於約 180 nm、小於約 160 nm、小於約 140 nm、小於約 120 nm、小於約 100 nm、小於約 80 nm、小於約 70 nm、小於約 60 nm、小於約 50 nm、小於約 40 nm、小於約 30 nm、小於約 20 nm、小於約 10 nm，或小於約 5 nm，例如，範圍從約 1 nm 至約 200 nm。該等奈米顆粒可以具有任何規則或不規則形狀，如球形、卵形、片狀及其他形狀。該至少一個尺寸可以由此對應於直徑、長度、寬度、高度或任意其它合適的尺寸。

【0032】 該等奈米顆粒 **105a** 可包括至少一種金屬氧化物或基本上由至少一種金屬氧化物組成。示例性的金屬氧化物包括例如氧化鋅、二氧化鈦（例如，金紅石或銳鈦礦）， SnO_2 ，及其組合。在一些實施例中，金屬氧化物可以是選自彼等具有帶隙範圍從約 3 eV 至約 4 eV（例如，3、3.1、3.2、3.3、3.4、3.5、3.6、3.7、3.8、3.9，或 4 eV）。在其它實施例中，金屬氧化物可以在室溫下表現出激子吸收。例如，金屬氧化物可以具有的激子結合能在室溫下高達 60 meV，例如從約 1 meV 至約 50 meV，從約 2 meV 至約 40 meV，從約 3 meV 至約 30 meV，從約 4 meV 至約 25 meV，從約 5 meV 至約 20 meV，或從約 10 meV 至約 15 meV，此包括其間的所有範圍及子範圍。根據非限制性實施例，奈米複合層可包括至少約 40 重量 % 的金屬氧化物奈米顆粒，例如從約 50 % 至約 98 %、從

約 60 % 至約 95 %、從約 70 % 至約 90 %，或者從約 75 % 到約 80 %，此包括其間的所有範圍及子範圍。

【0033】 在多種實施例中，金屬氧化物奈米顆粒可以摻雜有至少一種另外的金屬。例如，摻雜劑可以被用來改變帶隙及/或激子吸收金屬氧化物（若需要）。作為非限制性實施例，合適的摻雜劑可包括具有較高帶隙的可形成金屬氧化物的金屬。根據一些實施例，額外的金屬氧化物的帶隙可為大於約 4 eV，例如範圍從約 4 eV 至約 10 eV，從約 5 eV 至約 8 eV，或從約 6 eV 到約 7 eV，此包括其間的所有範圍及子範圍。在另外的實施例中，額外的金屬氧化物可以具有帶隙小於約 3 eV，如從約 1 eV 到約 2 eV，此包括其間的所有範圍及子範圍。根據非限制性的示例性，摻雜劑可以包括例如鎂、鋁、鹼金屬及其組合。在各種實施例中，金屬氧化物奈米顆粒可以摻雜有高達約 5 重量%的至少一種其它金屬，例如，從約 0.1 % 至約 5 %、從約 0.2 % 至約 4 %、從約 0.3 % 至約 3 %、從約 0.4 % 至約 2 %、從約 0.5 % 至約 1 %、從約 0.6 % 至約 0.9 %、或約從 0.7 % 至約 0.8 %，此包括其間的所有範圍及子範圍。

【0034】 奈米複合層 105 亦可以包括至少一種含矽組分 105b。僅舉幾個例子而言，例如，含矽組分可以選自含矽聚合物，如矽氧烷樹脂，甲基或苯基矽氧烷，甲基或苯基倍半矽氧烷，及聚倍半矽氧烷（POSS）、溶膠-凝膠混合物、矽酸鹽、二氧化矽、二氧化矽奈米顆粒，及其混合物。在某些實施例中，該至少一種含矽組分可以是一

種聚合物，其在加熱後，可以或不可以被至少部分地轉化成二氧化矽顆粒或奈米顆粒。根據非限制性的實施例，奈米複合層可以包含至少約2重量%的至少一種含矽組分，如從約2%至約60%、從約5%至約50%、從約10%至約40%，或從約20%至約30%，此包括其間的所有範圍及子範圍。在多個實施例中，奈米複合層中該至少一種含矽組分與金屬氧化物奈米顆粒的重量比可在從約0.01:1至約1.5:1的範圍內，例如從約0.02:1至約1:1，或從約0.05:1至約0.5:1，此包括其間的所有範圍及子範圍。

【0035】 在一些實施例中，沉積奈米複合層可以包括將該等奈米顆粒的液體溶液或懸浮液塗覆到玻璃基板的表面的至少一部分。例如，含矽組分可以加入到奈米顆粒的溶液或懸浮液中，或反之亦然，或兩種或更多種溶液或懸浮液可以被合併以形成混合物。在此類實施例中，本文揭示的方法可以進一步包括乾燥或加熱步驟，例如，用於移除溶劑。乾燥可以發生在環境壓力及溫度下，或可以使用提高溫度及/或降低壓力。例如，玻璃基板可以被加熱及/或置於真空以至少部分地移除溶劑。在一些情況下，將溶劑完全或基本上從奈米複合層去除。示例性的熱處理溫度可以例如為從約50℃至約600℃、從約100℃至約500℃、從約150℃至約450℃、從約200℃至約400℃，或從約250℃至約350℃，其包括其間的所有範圍及子範圍。

【0036】 在某些實施例中，可生產金屬氧化物奈米顆粒，或若不然則以其他方式提供（例如購買）該等金屬氧化物奈米顆粒。用於製造奈米顆粒的示例性的方法可包括各種電漿及/或汽化技術，例如化學氣相沉積（CVD），電漿增強CVD（PECVD）或濺射。例如，在CVD或PECVD的情況下，一種或多種前驅物可被蒸發並氧化以產生金屬氧化物奈米顆粒。例如，在氧化鋅（ZnO）的情況下，該前驅物可包括包含Zn的任何液體、氣體或蒸氣組分，如二甲基鋅、二乙基鋅、乙醯丙酮鋅，僅舉幾個例子而言。類似的前驅物可以被選擇以生成TiO₂及SnO₂奈米顆粒。對於給定應用的前驅物，本領域技術人員能夠選擇合適的類型及數量。氧化劑可包括包含氧的任何液體、氣體或蒸氣組分，例如空氣、O₂氣體，H₂O，H₂O₂等。

【0037】 濺射技術可以包括反應性及非反應性濺射（例如，DC及/或RF磁控濺射及離子束濺射。在非反應性濺射的情況下，濺射靶可包含金屬氧化物及二氧化矽靶並且濺鍍可在惰性環境中進行。另一方面，反應性濺射可以採用純金屬靶（例如Zn、Ti、Sn、Mg等）或含金屬靶並且濺射可在氧化環境中進行。例如，ZnO奈米顆粒可藉由在包含氬氣或氮氣的惰性環境中濺射ZnO靶，或藉由在氧化環境如O₂氣體（其可選地混合有諸如氬氣的惰性氣體）中濺射Zn靶形成。可例如藉由包括額外的濺射靶，

如金屬氧化物或金屬靶（例如 MgO 或 Mg 靶）而形成摻雜奈米粒子。

【0038】 根據多個實施例，本文揭示的方法可以包括可在將奈米複合薄膜沉積在基板上之前及/或之後進行的額外的可選步驟。例如，在沉積之前，可任選地清潔基板，例如使用水及/或酸性或鹼性溶液。在一些實施例中，基板可以用水、 H_2SO_4 溶液及/或 H_2O_2 的溶液，及/或 NH_4OH 溶液及/或 H_2O_2 的溶液清洗。基板可以例如為可以用溶液沖洗或洗滌時間為從約1分鐘至約10分鐘，例如從約2分鐘至約8分鐘，從約3分鐘至約6分鐘，或者從約4分鐘至約5分鐘，此包括其間的所有範圍及子範圍。在一些實施例中，可在清潔步驟期間施加超音波能量。清潔步驟可以在環境溫度或升高溫度下進行，例如，溫度範圍從約 $25^\circ C$ 至約 $150^\circ C$ ，例如從約 $50^\circ C$ 至約 $125^\circ C$ 、從約 $65^\circ C$ 至約 $100^\circ C$ ，或從約 $75^\circ C$ 至約 $95^\circ C$ ，此包括其間的所有範圍及子範圍。其它額外的可選步驟可以包括例如切割、拋光、研磨及/或邊緣修整基板，僅舉幾個例子而言。

【0039】 基板

本文揭示的是包括表面及在該表面的至少一部分上的奈米複合層的玻璃基板，其中該奈米複合層包括金屬氧化物奈米顆粒及至少一種含矽組分的混合物，其中，該等金屬氧化物奈米顆粒包括至少一種帶隙為約 3 eV 至約 4 eV 的金屬氧化物。本發明亦揭示了包括表面及在該表面的至少一部分上的奈米複合層的玻璃基板，其中該奈米複合層包

括金屬氧化物奈米顆粒及至少一種含矽組分的混合物，其中奈米複合層中的至少一種含矽組分與金屬氧化物奈米顆粒的重量比為約0.01:1至約1.5:1。

【0040】 示例性的玻璃基板可以包括例如在本領域中已知的適合於石墨烯沉積及/或顯示裝置的任何玻璃，包括但不限於鋁矽酸鹽、鹼金屬-鋁矽酸鹽、硼矽酸鹽、鹼金屬-硼矽酸鹽、鋁硼矽酸鹽、鹼金屬-鋁硼矽酸鹽、鹼石灰矽酸鹽及其它合適的玻璃。在某些實施例中，基板的厚度可小於或等於約3 mm，例如從約0.1 mm至約2.5 mm、從約0.3 mm至約2 mm、從約0.7 mm至約1.5 mm或者從約1 mm至約1.2 mm，此包括其間的所有範圍及子範圍。適合用作濾光器的市售玻璃的非限制性的實例包括，例如購自Corning Incorporated公司的EAGLE XG[®]、Iris[™]、Lotus[™]、Willow[®]、Gorilla[®]、HPFS[®]及ULE[®]玻璃。合適的玻璃揭示於例如美國專利4,483,700，5,674,790及7,666,511中，其全文以引用方式併入本文中。

【0041】 在多個實施例中，在塗覆奈米複合層之前及/或之後，玻璃基板可以是透明的或基本透明的。如本文所用，術語「透明」意欲表示厚度約為1毫米的基板在光譜的可見光區（例如400-700 nm）中具有大於約80%的透射率。例如，示例性的玻璃基板或塗覆的玻璃基板可以在可見光範圍內具有大於約85%的透射率，例如大於約90%，或大於約92%的透射率，包括其間的所有範圍及

子範圍。基本上透明的基板可以傳輸可見光區域中大於約50%的波長。在某些實施例中，該玻璃基板在塗覆之前及/或之後，可以吸收在紫外區（例如，100-400 nm）中的波長。例如，示例性玻璃基板或塗覆的玻璃基板可以具有大於約50%的UV光譜中的吸收，例如大於約55%、大於約60%、大於約65%、大於約70%、大於約75%、大於約80%、大於約85%、大於約90%、大於約95%或大於約99%的吸收，此包括其間的所有範圍及子範圍。

【0042】 該基板可包括具有第一表面及相對的第二表面的玻璃片。該等表面在某些實施例中可以是平的或基本上平的，例如大致平坦的及/或水平的。在某些實施例中，基板亦可繞至少一條彎曲的曲率半徑而彎曲，例如三維基板，例如凹形或凸狀的基板。第一表面及第二表面可以在各種實施例中平行或基本上平行。該基板可進一步包括至少一個邊緣，例如至少兩個邊緣、至少三個邊緣或至少四個邊緣。作為非限制性的實例，基板可以包括矩形或方形片，其具有四個邊緣，但是其它形狀及構造是可以想到的，並且意欲落入本發明的範疇。

【0043】 本文中使用的「塗覆的基板」是指包含奈米複合層在一個表面的至少一部分上的玻璃基板。在一些實施例中，該玻璃基板的至少部分該第一表面及/或第二相對表面可塗覆有奈米複合層。如上所述，一個或多個表面可以全部塗覆有奈米複合層，或可以部分地塗覆或形成圖案的奈米複合材料以產生任何所需的效果。

【0044】 奈米複合層可施加到任何玻璃基板以作為對UV輻射的吸收劑。可選擇該等金屬氧化物奈米顆粒，使得所得的膜具有有效UV吸收的帶隙（例如，約3-4 eV）此外，金屬氧化物奈米顆粒亦可以呈現激子吸收，該激子吸收可以提供吸收的銳截止（sharp cut-off），使得奈米複合層吸收在UV區域中而不是在光譜的可見區中。例如，吸收切斷（cut-off）可為約400 nm或更小，如約390 nm、約380 nm、約370 nm、約360 nm、約350 nm、約340 nm、約330 nm、約320 nm、約310 nm或約300 nm，例如從約300 nm至約400 nm。

【0045】 不希望受理論的束縛，據信將金屬氧化物奈米顆粒與至少一種含矽組分混合能減少干擾，否則，會由包含單單金屬氧化物奈米顆粒（例如，ZnO、TiO₂、SnO₂）的膜（，特別是對於較厚的膜（例如>200 nm））而發生上述干擾。例如，奈米複合層中矽的存在可以減少層的有效折射率及/或導致塗層內的折射率波動（index fluctuation），使得整個層的干擾效應被減小。減少由奈米複合層引起的干擾可導致用較少的著色塗敷的玻璃基板。在該奈米複合層中存在含矽組分，諸如含矽聚合物，可以進一步改善黏層與玻璃基板的黏合。此類膜可被塗覆於任何玻璃基板上，而不需要改變玻璃組合物本身。此外，塗層可採用簡單的方法及/或便宜的材料塗覆，使得該塗層不會或基本不會不利地影響生產成本及/或時

間。當然，該等塗覆的玻璃基板可以不具有一個或所有上述優點，但仍落在本揭示的範疇內。

【0046】 應當理解的是，各個揭示的實施例可以包括結合特定實施例所描述的特定特徵、元素或步驟。亦可以理解，該特定特徵，元素或步驟，儘管描述是關於一個特定的實施例，但是可以與替代實施例以各種未說明的組合或排列互換或結合。

【0047】 亦可以理解的是，除非有明確相反的說明，如本文所使用的術語「該」、「一個」、「一種」意在表示「至少一種」，而不應該局限於只「一個」。因此，例如提及「一層」包括具有兩個或兩個以上此類層，除非上下文清楚地表示其他含義。同樣，「複數個」意欲表示若干「不止一個」。如此，「複數個層」包括兩個或兩個以上此類層，例如三個或更多個此類層等。

【0048】 本文中，範圍可以表示為從「約」一個特定值及/或到「約」另一個特定值。當表達此類範圍時，實例包括從一個特定值及/或到另一特定值。類似地，當數值被表示為近似值時，藉由使用先行詞「約」，應理解，特定數值形成另一態樣。將進一步理解，各範圍的端點明顯既與另一個端點相關，又獨立於另一個端點。

【0049】 本文使用的術語「基本」、「基本上」及其變體意在表示所描述的特徵是相等或近似相等與一值或描述。例如，「基本上為平面的」表面意欲表示表面是平面或近似平面。此外，如以上所定義，「基本上類似」

意欲表示兩個值相等或近似相等。在一些實施例中，「基本上類似」可以表示值在彼此的約10%之內，例如在約5%之內，或者在約2%的範圍內，

【0050】 除非另有明確陳述，否則絕不意欲將本文所提及的任何方法解釋為要求其步驟按特定順序執行。因此，在方法請求項沒有實際記載其步驟所要遵循的順序或者沒有以其他方式特定陳述在申請專利範圍或說明書中該等步驟被限制為特定順序的情況下，決不意味著能推斷出任何特定的順序。

【0051】 儘管特定實施例的各種特徵、元素或步驟可以使用過渡用語「包括」來揭示，但是應當理解，可替代的實施例，包括彼等可以使用過渡用語「組成」或「基本上由...組成」暗示。因此，例如，一種方法的暗示的替代實施例包括A+B+C包括其中方法由A+B+C組成的實施例及其中方法基本上由A+B+C組成的實施例。

【0052】 顯然對於本領域技術人員而言可進行各種修改及變更，而不脫離本發明的精神及範疇。由於結合了本發明的精神及實質的所揭示實施例的修改組合、亞組合及改變可由本領域技術人員想到，本發明不應被解釋為包括在所附申請專利範圍的範疇及其等同物的所有內容。

【0053】 以下實例意欲是非限制性的並且僅用於說明，本發明的範疇由申請專利範圍限定。

實例

對比實例 1

【0054】 玻璃基板（Corning EAGLE XG[®]）濺射塗覆以在一側上產生ZnO膜（200nm）。該玻璃基板的塗覆的及未塗覆的表面隨後隨後曝光於UV鐳射輻射（248nm準分子雷射器，200mW/cm²、10Hz、10分鐘、12J/cm²）。第2A圖圖示了樣品在鐳射曝光之前（A1）及鐳射曝光之後（B1：塗覆側；C1：未塗覆側）的吸收光譜。值得注意的是，濺射ZnO膜顯示激子吸收足以提供約360nm的尖銳的吸收截止。參照第2B圖（其是第2A圖中光譜的一個放大的部分），可以看出，吸收光譜（在<400nm的波長處）A1及B1基本上重疊。相反，吸收光譜C1相較於光譜A1及B1明顯移相。吸收光譜A1及B1之間的重疊表示沒有誘導吸收由於鐳射曝光發生在塗覆的基板中。然而，對由ZnO膜所產生的干擾產生的輕微的顏色態樣進行直觀的觀察。實際上，此類輕微的著色可以使該塗覆基板不適用於某些應用中。

實施例2

【0055】 玻璃基板（Corning IrisTM WS-1）在一側塗覆有ZnO-奈米複合膜（<500nm），其藉由以下方式製備：用含矽聚合物溶液及ZnO奈米顆粒旋塗基板，以及加熱所得膜在300℃維持1小時。將塗覆的玻璃基板隨後曝光於UV鐳射輻射（248nm準分子雷射器，200mW/cm²、10Hz、10分鐘、12J/cm²）並與未塗覆（裸露）的玻璃基板比較。第3A圖圖示了塗覆的樣品在鐳射曝光之前（A2）及在鐳射曝光之後（B2：塗覆側）的吸

收光譜。非常類似於實例1的ZnO膜，該ZnO奈米複合膜顯示出的激子吸收足以提供約360nm的尖銳的吸收截止。吸收光譜（波長 $< 400\text{ nm}$ ）A2及B2亦基本上重疊，表示沒有誘導吸收由於鐳射曝光而發生在塗覆的基板上。該兩個光譜A2及B2之間的吸收差異在400nm處為0.0009 a.u.並且在500nm為0.004 a.u.。相反，從第3B圖圖示可以看出，鐳射曝光前（X）及鐳射吸收後（Y）的未塗覆的基板的吸收光譜不重疊。不同於實例1的ZnO膜，該奈米複合材料塗覆的基板中的干擾被抑制，並且沒有著色的基板被明顯地觀察到。

【0056】 第6圖是在曝光於鐳射之後塗覆（上面）及未塗覆（下面）的IrisTM玻璃基板的照片。對於塗覆的基板（上面），由黑點劃界的曝光區域沒有顯示出任何顯著跡象的過曝。相反，在未覆蓋（下面）的基板中，由黑點劃分的曝光區域顯示出顯著的著色，此指示過曝。在未塗覆的基板上，亦可以看到第二曝光區域（未加括弧）顯著地著色。

實施例3

【0057】 玻璃基板（Corning 4318玻璃）在一側塗覆有ZnO奈米複合薄膜（ $< 500\text{ nm}$ ）藉由以下方式製備：在3000rpm下用含矽聚合物及ZnO奈米顆粒的溶液旋塗基板，以及在300℃或420℃下加熱所得膜1小時。玻璃基板的塗覆的及未塗覆的表面隨後曝光於UV鐳射輻射（248nm準分子雷射器， 200 mW/cm^2 ，10Hz，10分

鐘， 12 J/cm^2 ）。第**4 A**圖圖示了在鐳射曝光之前的樣品（**A 3**）及在鐳射曝光之後（**B 3**：塗覆的側面；**C 3**：未塗覆側）在 300°C 下加熱樣品的吸收光譜，並且第**4 B**圖是第**4 A**圖圖示的光譜的放大的部分。第**5 A**圖圖示了鐳射曝光之前的樣品（**A 4**）及在鐳射曝光之後（**B 4**：塗覆側；**C 4**：未塗覆側）的 420°C 下加熱樣品的吸收光譜，並且第**5 B**圖是第**5 A**圖中的光譜的放大的部分。類似於實例2生產的奈米複合膜，在塗覆的基板中均未觀察到誘導吸收及干擾。處觀察到了激子吸收引起的約 360 nm 的吸收銳截止。

實例 4

【0058】 玻璃基板（Corning Gorilla玻璃 4600 nm ）在一側塗覆有 ZnO 奈米複合膜（ $>500\text{ nm}$ ）藉由以下方式製備：用含矽聚合物及 ZnO 奈米顆粒的溶液旋塗基板，以及熱處理所得到的膜。隨後將塗覆的玻璃基板曝光於 UV/O_3 （ UVO ）輻射源超過15分鐘。第**7 A**圖圖示了 UVO 輻射曝光之前及之後，裸（未塗覆的玻璃）的透射光譜。第**7 B**圖圖示了 UVO 輻射曝光之前及之後，塗覆樣品的透射光譜。類似於實例2至3中產生的奈米複合膜，塗覆的基板中均未觀察到誘導吸收及干擾。亦觀察到由於激子吸收引起的約 360 nm 的吸收銳截止。相反，在輻射曝光之後，裸露玻璃的透射光譜相對於未曝光的裸露玻璃的光譜而言明顯移位。

【0059】 第8圖圖示彩色點資料（CIE標準發光儀D65），其用於實例4的未曝光的裸露的及塗覆的Gorilla[®]玻璃4基板。如在曲線可以看出，儘管對於裸露的玻璃觀察到很大色差，但是對於未覆蓋的玻璃而言，觀察到的色彩改變非常小。不希望受理論的束縛，據信實例2至4的覆蓋的基板上的干擾減小，並因此基板的減少了的著色可能是由於膜的準連續的結構，有效折射率的降低可能是由於奈米顆粒複合層的形成。

【符號說明】

【0060】

101 玻璃基板

103 表面

105 奈米複合層

105a 金屬氧化物奈米顆粒

105b 含矽組分

【生物材料寄存】

【0061】 國內寄存資訊(請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【0062】 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

【發明申請專利範圍】

- 【第1項】 一種玻璃基板，包括一表面及在該表面至少一部分上的一奈米複合層，其中，該奈米複合層包括金屬氧化物奈米顆粒以及至少一種含矽組分的一混合物，其中該等金屬氧化物奈米顆粒包括至少一種帶隙範圍在約 3 eV 至約 4 eV 的金屬氧化物。
- 【第2項】 如請求項 1 所述之玻璃基板，其中，該至少一種金屬氧化物選自 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 及其組合。
- 【第3項】 如請求項 1 所述之玻璃基板，其中，該至少一種金屬氧化物在室溫下具有一激子吸收，或者一激子結合能的範圍為約 1 meV 至約 60 meV 。
- 【第4項】 如請求項 1 所述之玻璃基板，其中，該等金屬氧化物奈米顆粒摻雜有選自 Mg 、 Al 、鹼金屬及其組合的至少一種額外金屬，其中該等金屬氧化物奈米顆粒包括按重量計約 0.1% 至約 5% 的該至少一種額外金屬。
- 【第5項】 如請求項 1 所述的玻璃基板，其中，該等金屬氧化物奈米顆粒的一平均粒徑範圍在約 1 nm 至約 200 nm 。
- 【第6項】 如請求項 1 所述的玻璃基板，其中，該至少一種含矽組分與該等金屬氧化物奈米顆粒的一重量比的範圍為約 $0.01:1$ 至約 $1.5:1$ 。

【第7項】 如請求項 1 所述的玻璃基板，其中，該奈米複合層包括按重量計約 40%至約 98%的金屬氧化物奈米顆粒。

【第8項】 如請求項 1 所述的玻璃基板，其中，該奈米複合層的一平均厚度範圍為約 50 nm 至約 1 μm。

【第9項】 一種玻璃基板，包括一表面及在該基板的至少一部分上的一奈米複合層，該奈米複合層包括金屬氧化物奈米顆粒及至少一種含矽組分的一混合物，其中，該至少一種含矽組分與該等金屬氧化物奈米顆粒的一重量比的範圍為約 0.01:1 至約 1.5:1。

【第10項】 如請求項 9 所述的玻璃基板，其中，該等金屬氧化物奈米顆粒包括至少一種選自 ZnO、TiO₂、SnO₂ 及其組合的金屬氧化物。

【第11項】 如請求項 9 所述之玻璃基板，其中，該等金屬氧化物奈米顆粒在室溫下具有一激子吸收。

【第12項】 如請求項 9 所述之玻璃基板，其中，該等金屬氧化物奈米顆粒摻雜有選自 Mg、Al、鹼金屬及其組合的至少一種額外金屬，其中該等金屬氧化物奈米顆粒包括按重量計約 0.1%至約 5%的該至少一種額外金屬。

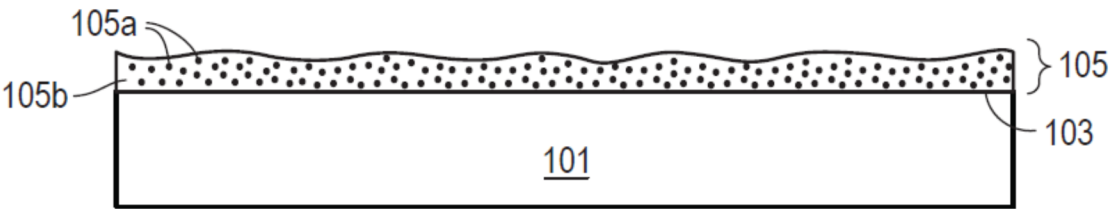
【第13項】 如請求項 9 所述的玻璃基板，其中，該等金屬氧化物奈米顆粒的一平均顆粒尺寸在約 1 nm 至約

200 nm 的範圍內。

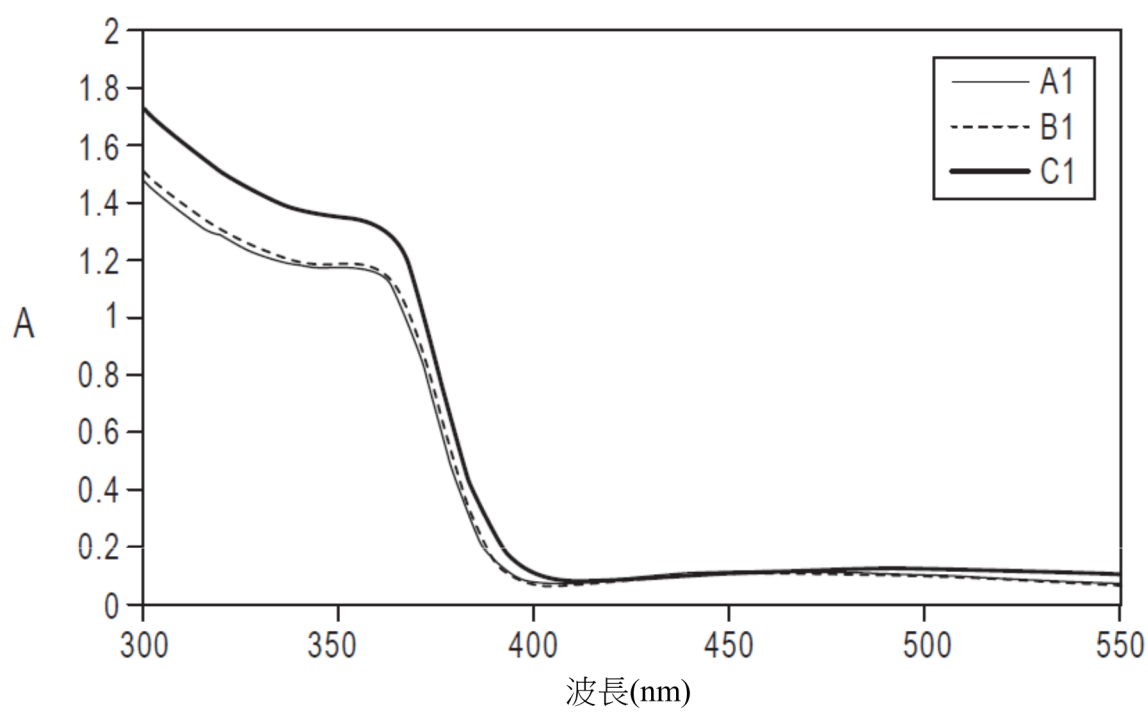
【第 14 項】 如請求項 9 所述的玻璃基板，其中，該奈米複合層包括按重量計約 40% 至約 98% 的金屬氧化物奈米顆粒。

【第 15 項】 如請求項 9 所述的玻璃基板，其中，該奈米複合層的一平均厚度範圍為約 50 nm 至約 1 μ m。

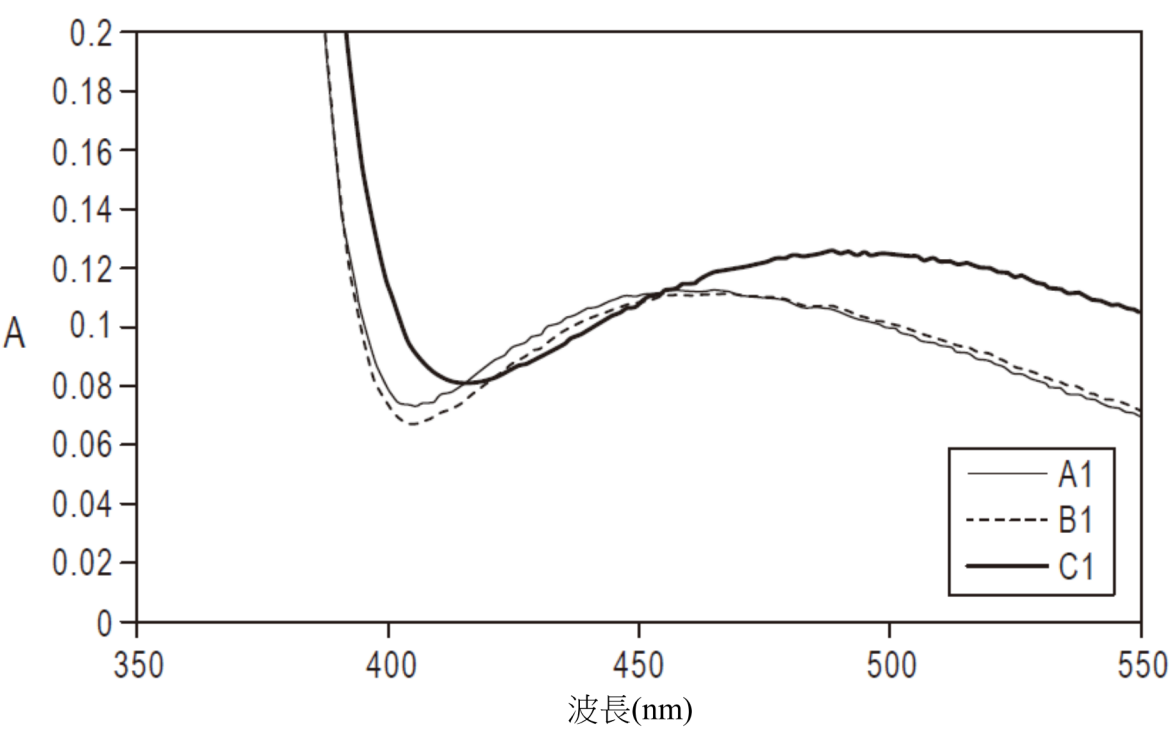
【發明圖式】



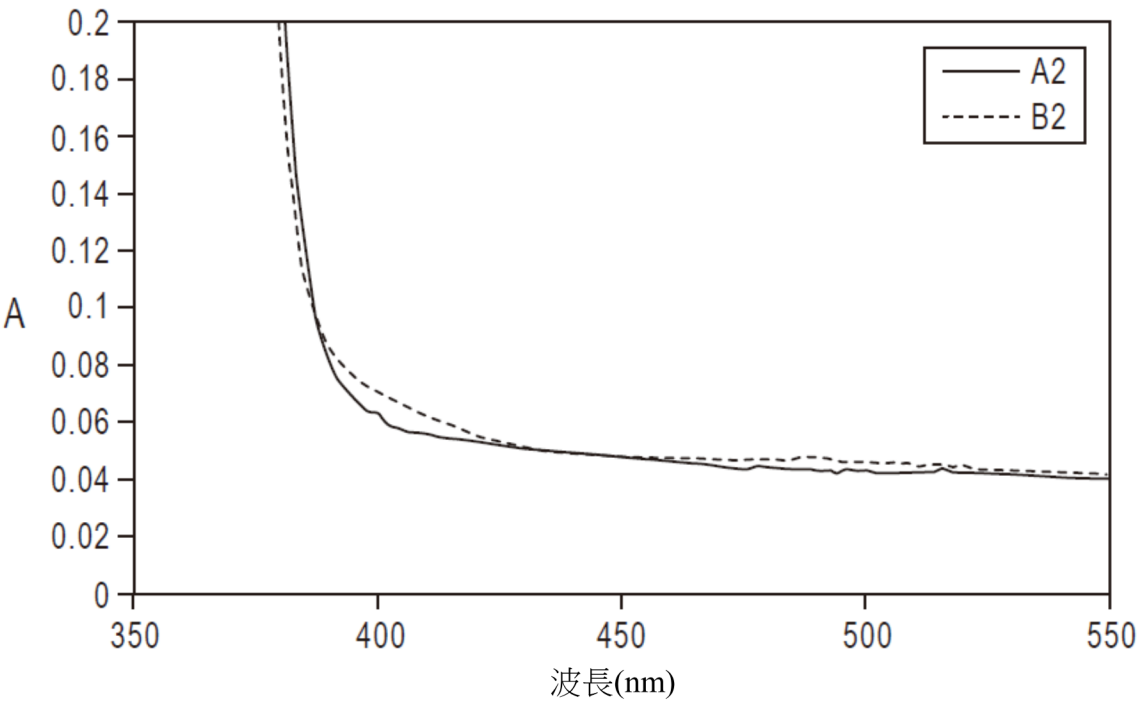
第 1 圖



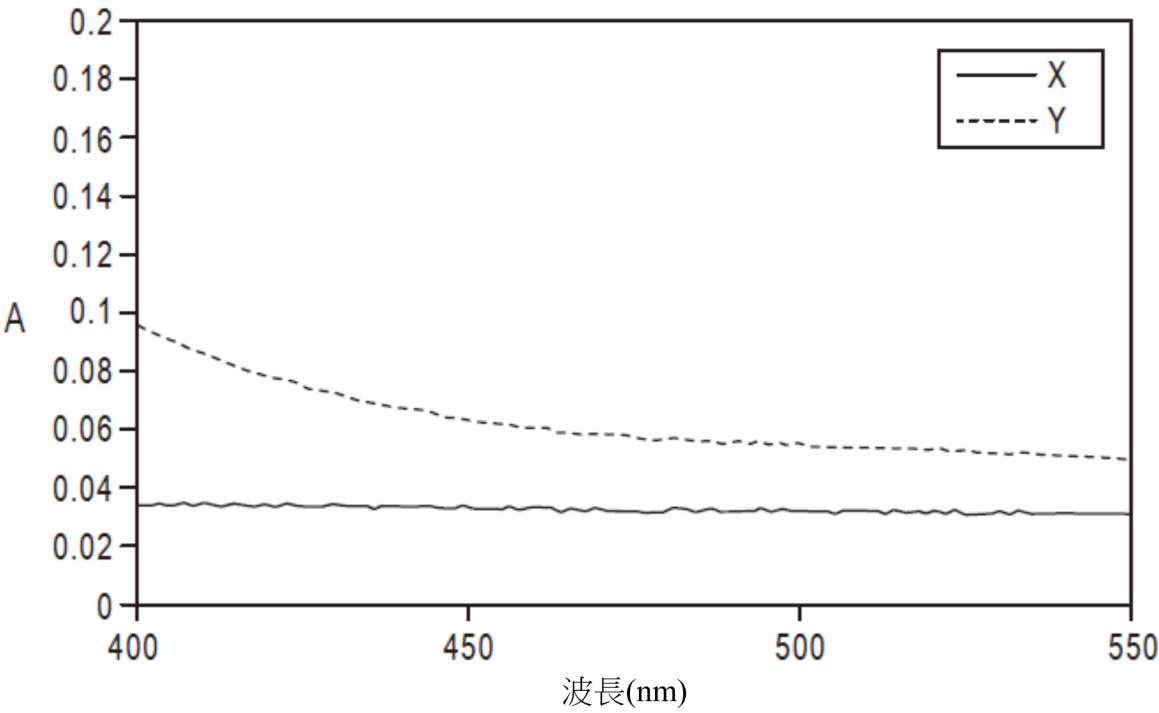
第 2A 圖



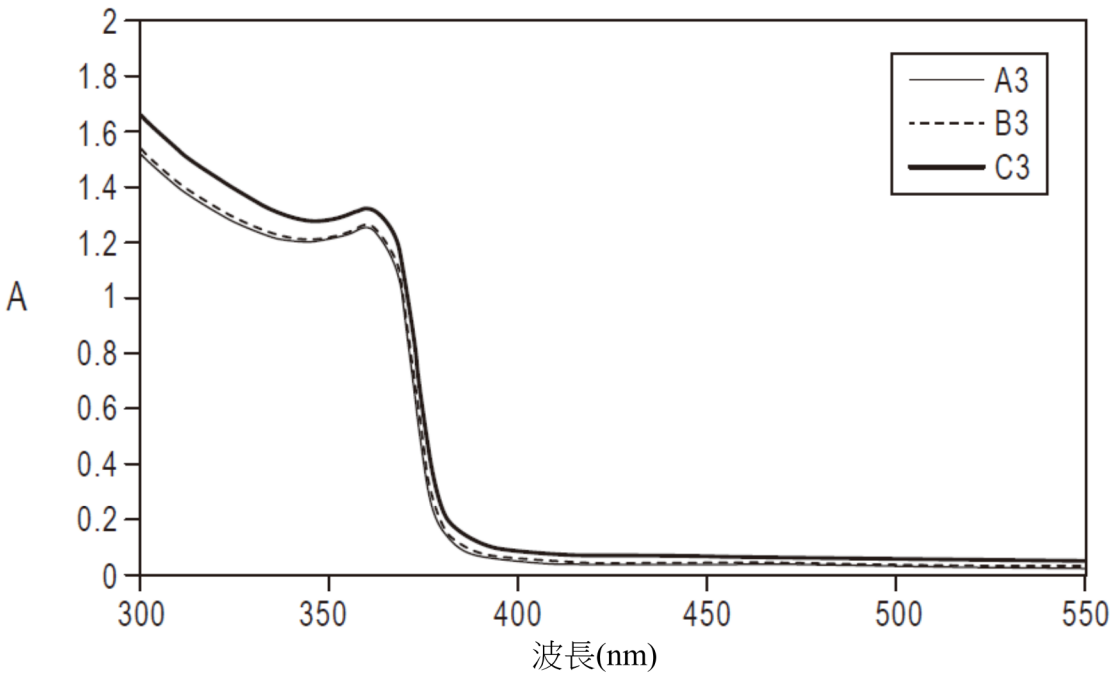
第 2B 圖



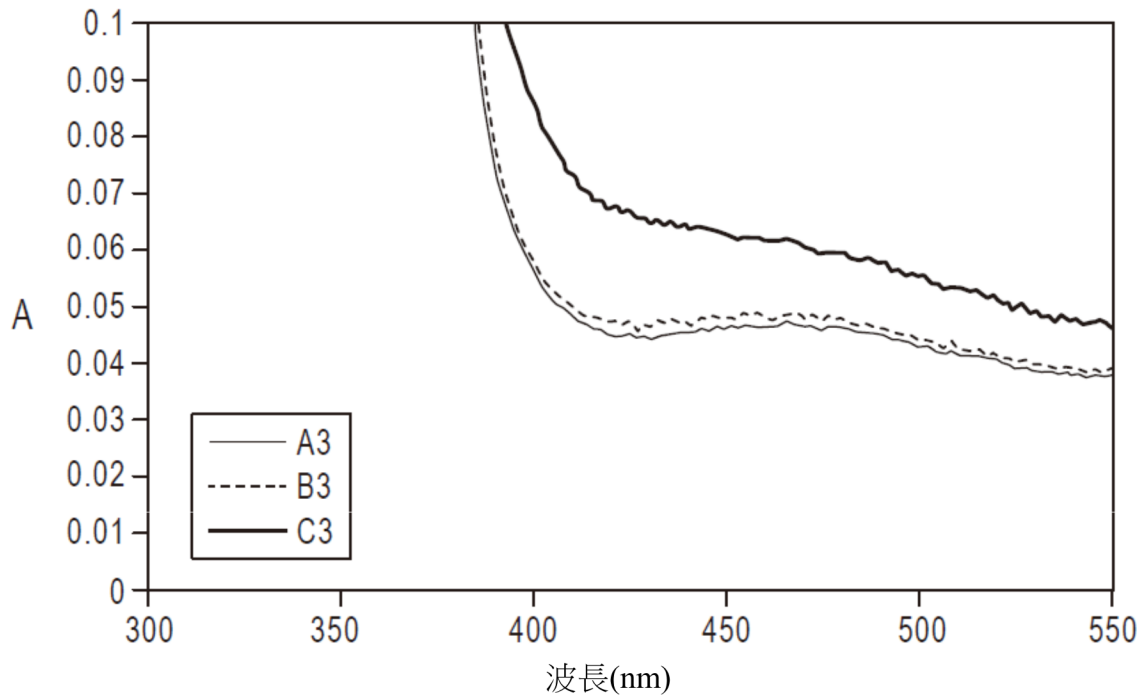
第 3A 圖



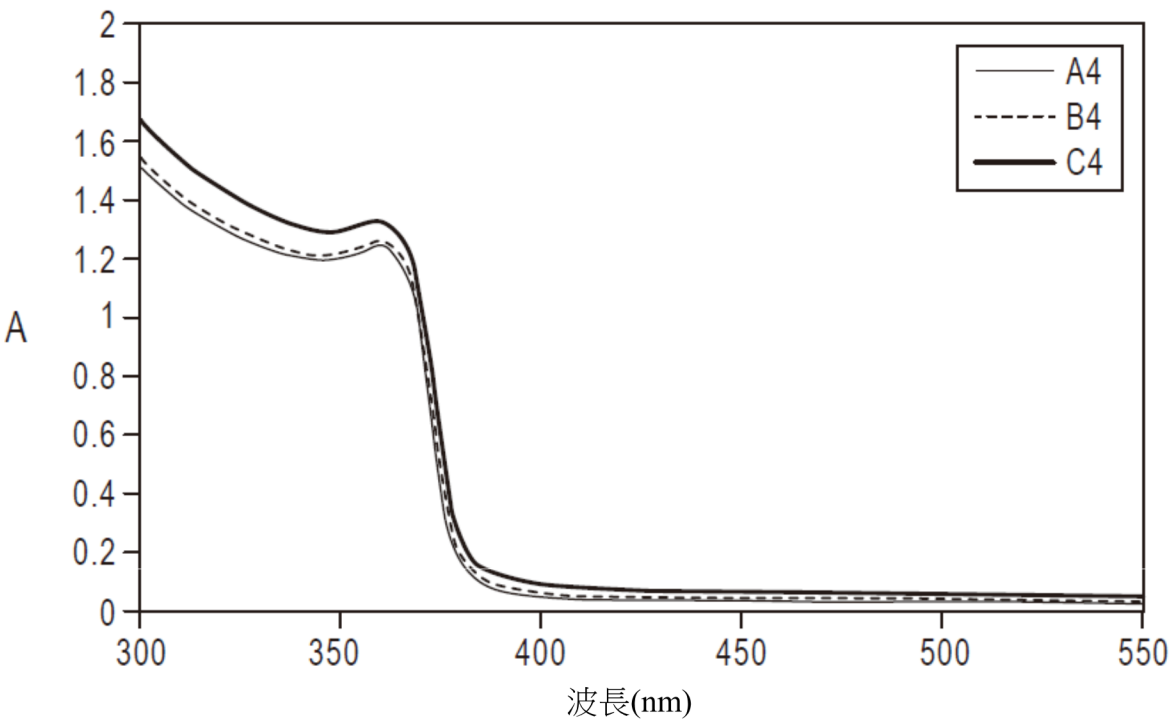
第 3B 圖



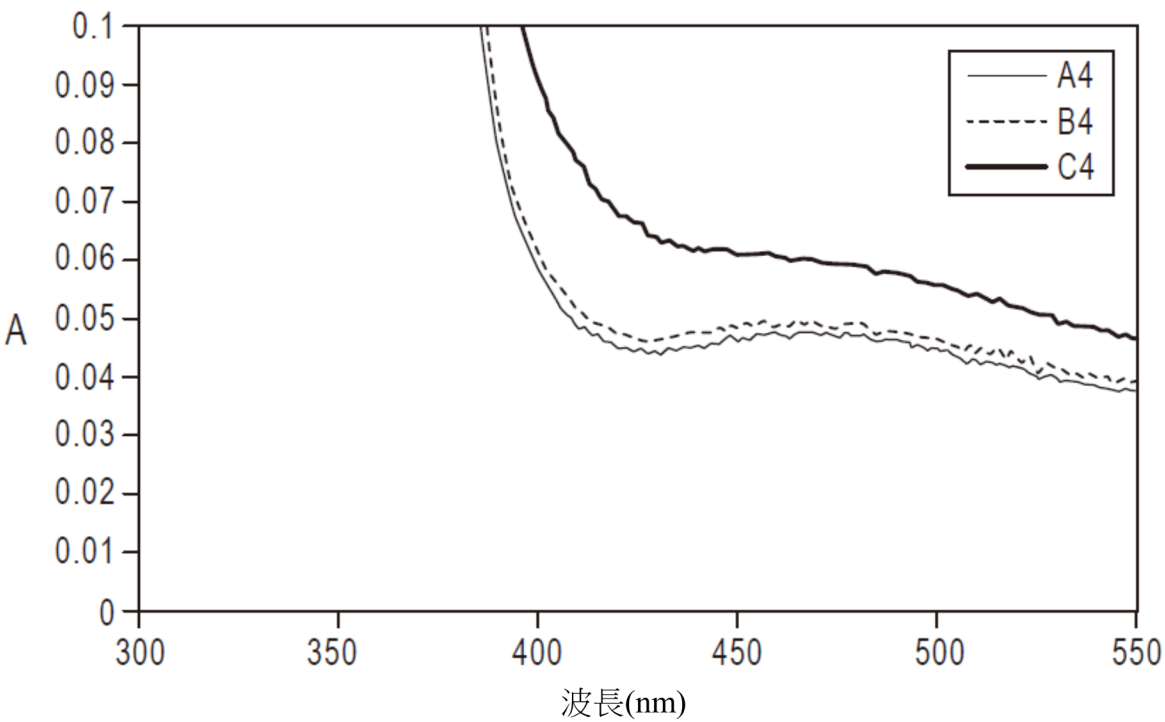
第 4A 圖



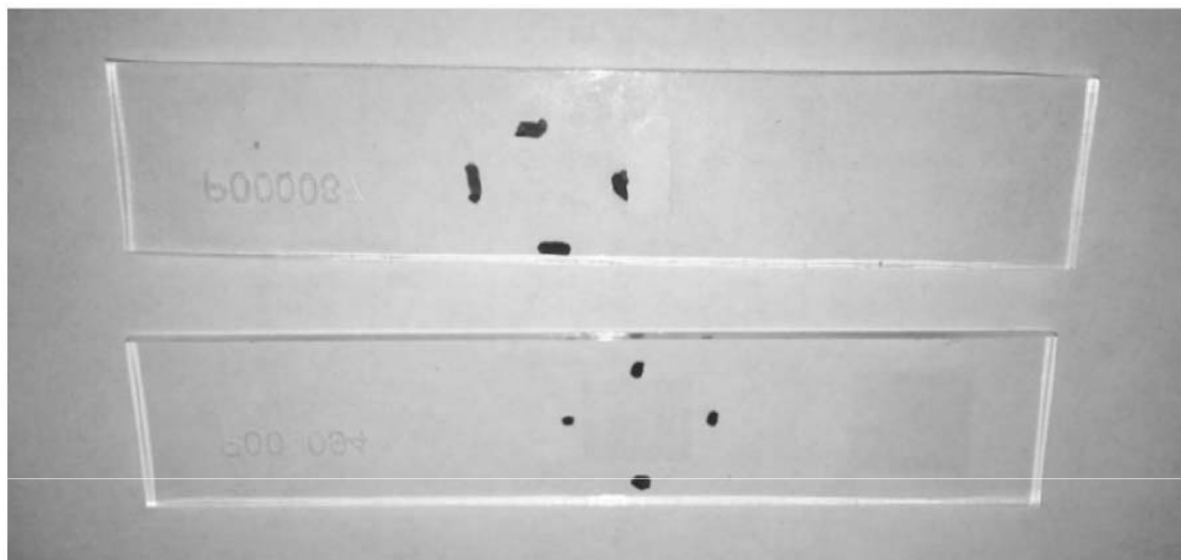
第 4B 圖



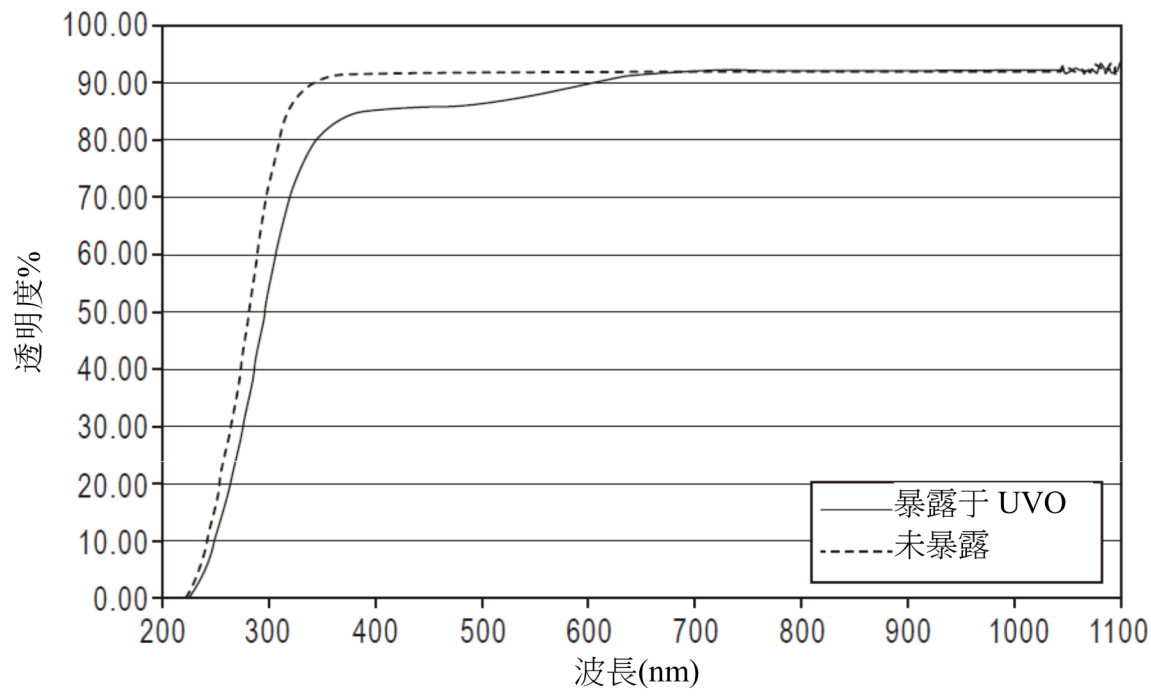
第 5A 圖



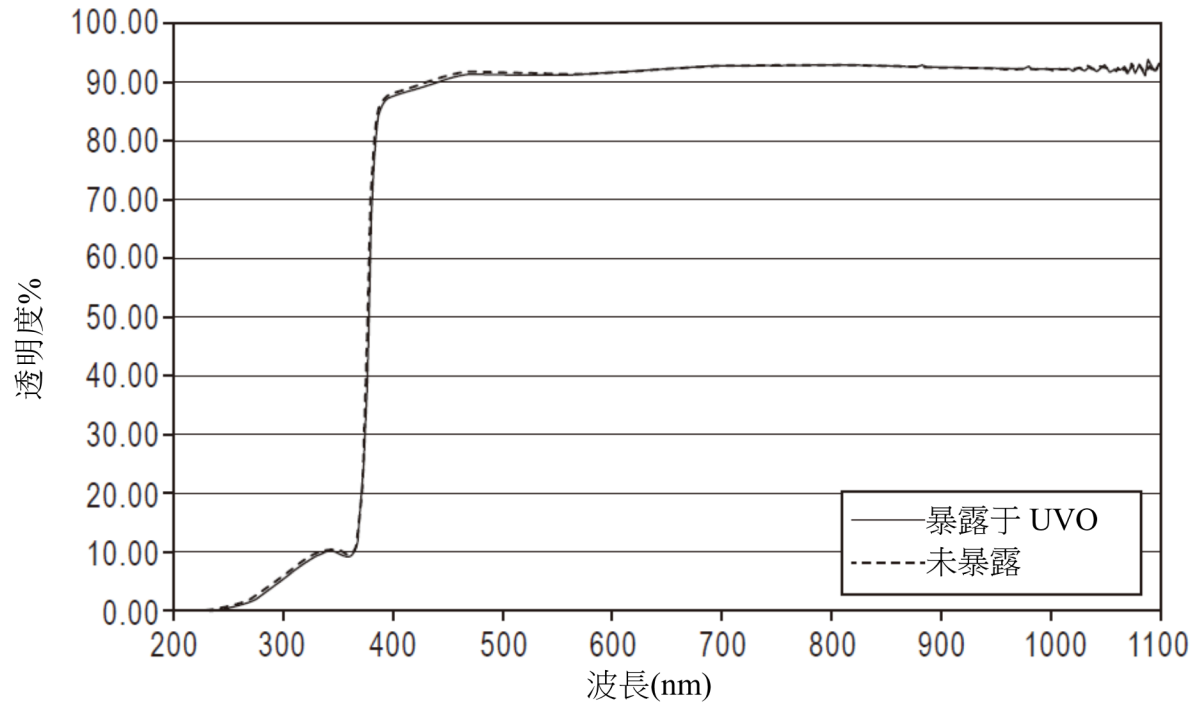
第 5B 圖



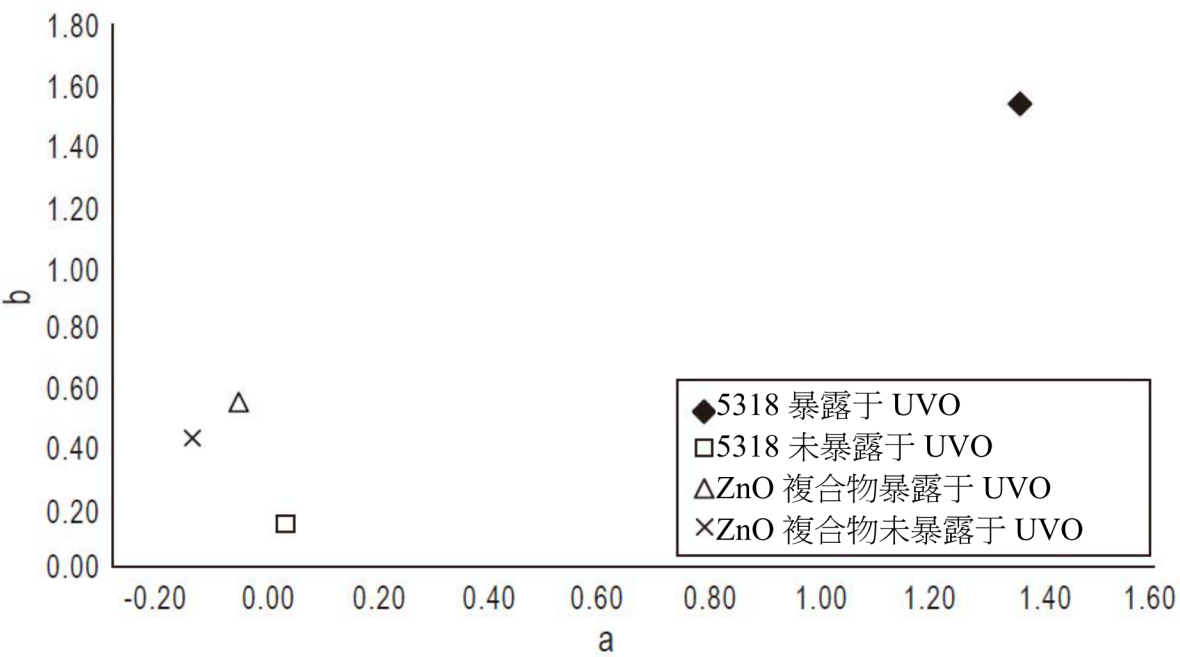
第 6 圖



第 7A 圖



第 7B 圖



第 8 圖