



(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 201726577 A

(43) 公開日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 01 日

(21) 申請案號：105131536 (22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 30 日
 (51) Int. Cl. : C03C17/28 (2006.01) H01J37/32 (2006.01)
 (30) 優先權：2015/10/02 美國 62/236,302
 (71) 申請人：康寧公司 (美國) CORNING INCORPORATED (US)
 美國
 (72) 發明人：馮 江蔚 FENG, JIANGWEI (US)；漢彌頓 詹姆士派崔克 HAMILTON, JAMES
 PATRICK (US)；梁智瑋 LIANG, JHIH WEI (TW)
 (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：20 項 圖式數：7 共 36 頁

(54) 名稱

處理玻璃表面以減少粒子附著的方法

METHODS FOR TREATING A GLASS SURFACE TO REDUCE PARTICLE ADHESION

(57) 摘要

本文揭示處理玻璃基板的方法，包含使玻璃基板的表面接觸包含至少一煙的電漿，計足以在至少一部分表面形成塗層的時間。本文亦揭示玻璃基板，包含至少一表面，其中至少一部分表面塗覆包含至少一煙的層，其中表面的塗覆部分具有約 15 度至約 95 度的接觸角及/或小於約 65 毫焦耳/平方公尺的表面能。

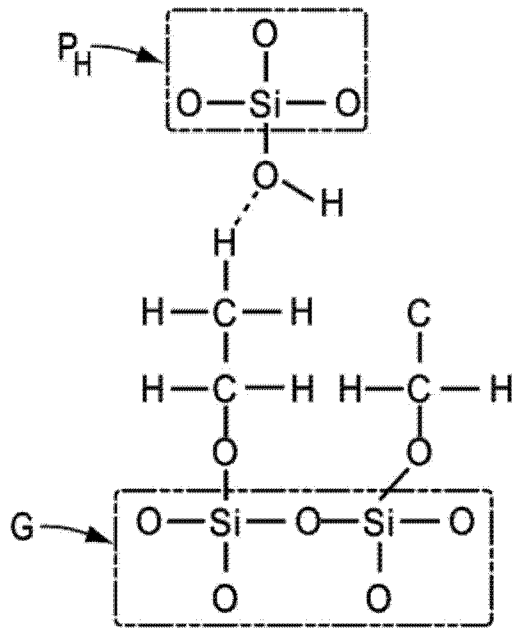
Disclosed herein are methods for treating a glass substrate, comprising bringing a surface of the glass substrate into contact with a plasma comprising at least one hydrocarbon for a time sufficient to form a coating on at least a portion of the surface. Also disclosed herein are glass substrate comprising at least one surface, wherein at least a portion of the surface is coated with a layer comprising at least one hydrocarbon, wherein the coated portion of the surface has a contact angle ranging from about 15 degrees to about 95 degrees, and/or a surface energy of less than about 65 mJ/m².

指定代表圖：

符號簡單說明：

G . . . 玻璃片

P_H . . . 粒子



第2圖



201726577

E 申請日: 105/09/30

I IPC分類: G03G 17/28 (2006.01)
H01J 37/32 (2006.01)**【發明摘要】****【中文發明名稱】** 處理玻璃表面以減少粒子附著的方法**【英文發明名稱】** METHODS FOR TREATING A GLASS SURFACE TO
REDUCE PARTICLE ADHESION**【中文】**

本文揭示處理玻璃基板的方法，包含使玻璃基板的表面接觸包含至少一煙的電漿，計足以在至少一部分表面形成塗層的時間。本文亦揭示玻璃基板，包含至少一表面，其中至少一部分表面塗覆包含至少一煙的層，其中表面的塗覆部分具有約15度至約95度的接觸角及/或小於約65毫焦耳/平方公尺的表面能。

【英文】

Disclosed herein are methods for treating a glass substrate, comprising bringing a surface of the glass substrate into contact with a plasma comprising at least one hydrocarbon for a time sufficient to form a coating on at least a portion of the surface. Also disclosed herein are glass substrate comprising at least one surface, wherein at least a portion of the surface is coated with a layer comprising at least one hydrocarbon, wherein the coated portion of the surface has a contact angle ranging from about 15 degrees to about 95 degrees, and/or a surface energy of less than about 65 mJ/m².

【指定代表圖】 第(2)圖。**【代表圖之符號簡單說明】**

G 玻璃片

P_H 粒子

201726577

申請案號：105131536

申請日：105年09月30日

IPC分類：

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】處理玻璃表面以減少粒子附著的方法

【英文發明名稱】METHODS FOR TREATING A GLASS SURFACE TO
REDUCE PARTICLE ADHESION

【0001】本申請案根據專利法法規主張西元2015年10月2日申請的美國臨時專利申請案第62/236,302號的優先權權益，本申請案依賴該臨時申請案全文內容且該臨時申請案全文內容以引用方式併入本文中。

【技術領域】

【0002】本文揭示處理玻璃基板以減少粒子附著玻璃基板表面的方法，且更特別係電漿鈍化玻璃表面以製造具改善抗污性玻璃基板的方法。

【先前技術】

【0003】近年來由於顯示品質卓越、重量與厚度減小、低功耗和裝置負擔能力提升，消費者對諸如液晶和電漿顯示器等高效能顯示裝置的需求顯著增加。高效能顯示裝置可用於顯示各種資訊，例如影像、圖形和文字。高效能顯示裝置通常採用一或更多玻璃基板。隨著改善解析度及影像效能需求提高，玻璃基板表面品質要求變得更嚴格，例如表面潔淨度。表面品質會受到從形成基板到儲放至最終包裝的任何玻璃處理步驟影響。

【0004】在某種程度上因玻璃表面存有表面羥基（X-OH，X=陽離子），例如矽烷醇（SiOH），玻璃表面可能具有高表面能。當玻璃表面接觸空氣中的溼氣時，

表面羥基將快速形成。表面羥基間的氫鍵會引發進一步吸收溼氣，致使玻璃表面出現包含分子水的黏性水合層。黏性層可能有各種有害作用，包括如「毛細管」作用，此將造成粒子強力附著玻璃表面及/或表面羥基縮合而形成共價氧鍵，以致粒子強力附著表面，特別係在高溫下。

【0005】 在運輸、搬運及/或製造期間，具高表面能的玻璃基板會吸引空氣中的微粒。此外，儲放期間，強附著力會在粒子與玻璃間產生共價鍵，導致加工及清洗製程期間產率降低。在一些情況下，玻璃基板儲放越久，例如數個月，粒子與玻璃表面間可能已共價鍵結，因而越難移除表面粒子。

【0006】 防止粒子附著的各種可能方法例如包括熱蒸鍍、噴霧法或使用塗層轉印紙。然此類方法並不可靠及/或易變，且據證整合至玻璃加工製程很困難及/或不可行。表面保護本身也會將污染物引入玻璃表面，例如出自沉積膜的有機化合物或出自保護紙的纖維粒子。或者，當最終使用者試圖清洗及利用玻璃產品時，一些表面處理可能難以去除。因此，有利的是提供減少粒子附著玻璃基板的方法，以補救上述一或更多缺點，例如更經濟、可行及/或更易整合至當前玻璃形成及加工製程的方法。在一些實施例中，所述方法可用於製造具低表面能和改善搬運及/或儲放性質的玻璃基板，例如減少給定儲放時間內的粒子附著。

【發明內容】

【0007】 在不同實施例中，本案係關於處理玻璃基板的方法，方法包含使玻璃基板的表面接觸包含至少一烴的電漿，計足以在至少一部分表面形成塗層的時間，其中塗層具有下列至少一性質：(a)表面能小於約65毫焦耳/平方公尺 (mJ/m^2)；(b)極性表面能小於約25 mJ/m^2 ；(c)分散表面能大於約10 mJ/m^2 ；及(d)與去離子水的接觸角為約15度至約95度。

【0008】 本文亦揭示玻璃基板，包含至少一表面，其中至少一部分表面塗覆包含至少一烴的層，其中表面的塗覆部分與去離子水的接觸角為約15度至約95度。本文進一步揭示玻璃基板，包含至少一表面，其中至少一部分表面塗覆包含至少一烴的層，其中表面的塗覆部分具有小於約65 mJ/m^2 的表面能。

【0009】 根據不同實施例，電漿可為大氣壓、熱或非熱電漿。電漿的溫度例如為約25°C至約300°C。在一些實施例中，電漿包含選自 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 烴的至少一烴，烴可為直鏈、支鏈或環狀，例如 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 揮發烴，及選擇性選自氫、氮、氧、空氣、氫、水蒸汽和上述組合物的至少一氣體和至少一烴。在非限定實施例中，至少一烴可構成約1體積%至約20體積%的電漿。所述方法例如可鈍化玻璃表面上至少約50%的表面羥基。所述方法可進一步包含在最終用途前清除玻璃表面的烴塗層的步驟，例如利用溼洗或乾洗。

【0010】 在進一步實施例中，表面的塗覆部分具有小於約 50 mJ/m^2 的表面能，此包括小於約 25 mJ/m^2 的極性表面能和大於約 10 mJ/m^2 的分散表面能。在更進一步實施例中，玻璃基板可為實質平面或非平面玻璃片，且可包含如選自鋁矽酸鹽、鹼鋁矽酸鹽、無鹼鹼土鋁矽酸鹽、硼矽酸鹽、鹼硼矽酸鹽、無鹼鹼土硼矽酸鹽、鋁硼矽酸鹽、鹼鋁硼矽酸鹽和無鹼鹼土鋁硼矽酸鹽玻璃的玻璃。在某些實施例中，表面的塗覆部分與去離子水的接觸角為約 15 度至約 95 度，在選擇性洗滌步驟後，與去離子水的接觸角為小於約 10 度。

【0011】 本發明的附加特徵和優點將詳述於後，熟諳此技術者在參閱或實行所述方法，包括以下詳細實施方式說明、申請專利範圍和附圖後，在某種程度上將變得更清楚易懂。

【0012】 應理解以上概要說明和下述詳細說明乃呈現本發明各種實施例，及擬提供概觀或架構以對申請專利範圍的本質和特性有所瞭解。所含附圖提供進一步瞭解，故當併入及構成說明書的一部分。圖式描繪各種非限定實施例，並連同實施方式說明來解釋本發明的原理和操作。

【圖式簡單說明】

【0013】 本發明的各種特徵、態樣和優點在配合參閱詳細說明和附圖後將變得更清楚易懂，其中相似的結構儘可能以相同的元件符號表示，其中：

【0014】 第1圖圖示示例性玻璃基板，其中粒子由氫鍵與共價鍵結合至玻璃表面；

【0015】 第2圖圖示根據本發明不同實施例，包含烴層的示例性玻璃基板，其中粒子由氫鍵結合至烴表面；

【0016】 第3圖係表面能隨電漿掃掠次數變化圖；

【0017】 第4A圖至第4B圖係各種未處理與電漿處理玻璃樣品的玻璃表面的粒子數圖；

【0018】 第5A圖至第5B圖係各種未處理與電漿處理玻璃樣品的粒子移除效率圖；

【0019】 第6圖係包含烴層的玻璃基板在暴露至不同酸性溶液後的接觸角圖；及

【0020】 第7A圖至第7B圖係包含烴層的玻璃基板在暴露至不同溫度後的接觸角圖。

【實施方式】

【0021】 經抽拉或清洗的玻璃表面具有很高的表面能（在一些情況下高達 90 mJ/m^2 ）。高表面能會提高表面對空氣中粒子吸附的易感性。不期侷限於理論，威信高表面能在某種程度上係因玻璃表面存有表面羥基（ X-OH ）所致，例如 SiOH 、 AlOH 及/或 BOH ，此將與可用粒子形成氫鍵。此外，若諸如玻璃或氧化物粒子的粒子仍附著於表面，則初始氫鍵附著力及/或凡得瓦力會透過凝聚加強，造成更強的共價鍵。共價結合至玻璃基板表面的粒子甚至更難移除，導致降低加工產率。第1圖圖示示例性玻

璃片 **G** 的表面，粒子 **P_H** 與 **P_C** 分別由氫鍵（以實線圈住）與共價鍵（以虛線圈住）附著於表面。

【0022】各種尺寸與形狀的玻璃粒子可由如抽拉底部（**BOD**）行進砧板機（**TAM**）處理加上水平或垂直方向劃線及斷裂、或由邊緣加工、運輸、搬運及/或儲放玻璃而產生。在不同產業中，此類粒子稱作附著玻璃（**ADG**）。粒子附著及/或吸附玻璃表面會隨時間增加，並視大氣條件變化而異，例如溫度、溼度、儲放環境的潔淨度等。儲放超過3個月的玻璃特別容易受高能（例如共價）鍵粒子附著影響，並可能難以加工達到符合嚴格品管準則的可接受程度。

方法

【0023】本文揭示處理玻璃基板的方法，以減少或消除玻璃表面存有表面羥基，從而減少或消除粒子因凝聚引起的共價鍵附著於玻璃表面。在此所用「粒子」一詞和變體字擬指附著及/或吸附玻璃表面的各種任何形狀或尺寸污染物。例如，粒子可包括有機與無機污染物，例如玻璃粒子（例如 **ADG**）、纖維素纖維、灰塵、**M-OX** 粒子（**M**=金屬；**X**=陽離子）等。在如製造、運輸及/或儲放玻璃物件期間，例如切割、加工、邊緣磨削、運送（例如利用吸杯、運送帶及/或軋輥）或儲放（例如箱、紙等）期間，粒子可能在玻璃物件表面產生。

【0024】所述方法例如包含使玻璃表面接觸包含至少一氫的電漿，計足以在至少一部分玻璃表面形成塗層的時

間。參照第 2 圖，玻璃片 G 的表面繪示為塗覆至少一烴。烴層可用於鈍化玻璃表面，以如減少或消除玻璃表面的表面羥基量，例如 SiOH。故附著表面的任何粒子 P_H 可藉由低能鍵（例如氫鍵）這樣做，及減少或消除共價結合粒子。

【0025】 在一些實施例中，所述處理方法可鈍化玻璃表面存有的至少一部分表面羥基（X-OH）。在此所用「鈍化」一詞和變體字擬指中和表面羥基處理，使之不與粒子或其他可能反應物反應。鈍化可藉由化學吸附（例如共價與離子鍵）或物理吸附（例如氫鍵與凡得瓦交互作用）進行（例如參見第 2 圖圖示共價鍵）。根據不同實施例，處理方法可鈍化至少約 25% 的表面羥基，例如至少約 30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95% 或 99%，例如約 25% 至約 99%，包括其間所有範圍與子範圍。

【0026】 根據不同實施例，鈍化係藉由使玻璃基板表面接觸電漿而施行。在此所用「接觸」一詞和變體字擬指玻璃表面與電漿的物理交互作用。例如，電漿可利用此領域已知的任何方法或裝置掃掠玻璃基板表面，例如電漿噴流或火炬，使表面接觸構成電漿的一或更多組分，例如至少一烴組分。玻璃表面物理接觸電漿的結果將在至少一烴與至少一表面羥基間形成化學鍵（例如參見第 2 圖）。

【0027】 在此所用「電漿」、「大氣電漿」和變體字擬指穿過入射高頻電場的氣體。遭遇電磁場將產生離子化氣體原子及自由電子，並加速至高速而具高動能。一些高速

電子碰撞其他原子的最外層電子及離子化其他原子，自由電子進而產生額外離子化而造成串級離子化作用。因此產生的電漿可以氣流（stream）形式流動，氣流捕獲的高能粒子可射向物體，例如玻璃基板。

【0028】 在不同實施例中，電漿可為大氣壓（AP）電漿和熱或非熱電漿。例如，電漿的溫度可為室溫（例如約 25°C ）至更高溫度，例如高達約 300°C 。非限定舉例而言，電漿的溫度可為約 25°C 至約 300°C ，例如約 50°C 至約 250°C 或約 100°C 至約 200°C ，包括其間所有範圍與子範圍。電漿可包含選自氫、氦、氮、氧、空氣、氬、水蒸氣和上述組合物等的至少一氣體。根據一些實施例，氬可用作電漿氣體。

【0029】 在非限定實施例中，電漿亦可包含至少一烴，烴可以氣體形式存在。適合烴可包括、但不限於 C_1 - C_{12} 烴，此可為直鏈、支鏈或環狀，例如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷和上述組合物等。根據不同實施例，可使用具低沸點（例如低於 100°C ）的揮發烴，例如 C_1 - C_6 烴。在進一步實施例中，烴可為甲烷、乙烷、丙烷或己烷。電漿可包含如約1體積%至約20體積%的至少一烴，例如約2%至約18%、約3%至約15%、約4%至約12%、約5%至約10%或約6%至約8%，包括其間所有範圍與子範圍。

【0030】 可以此領域已知的任何適合手段達成電漿與玻璃表面間接觸，例如電漿噴流或火炬可用於掃掠玻璃基

板表面。掃掠速度可依需求改變，以就特定應用達成預定塗佈密度及/或效率。例如，掃掠速度可為約5毫米/秒（mm/s）至約100 mm/s，例如約10 mm/s至約75 mm/s、約25 mm/s至約60 mm/s或約40 mm/s至約50 mm/s，包括其間所有範圍與子範圍。

【0031】 駐留時間（例如電漿接觸玻璃表面的時段）亦可視掃掠速度和預定塗層性質而異。非限定舉例而言，駐留時間可為短於一秒至數分鐘，例如約1秒至約10分鐘、約30秒至約9分鐘、約1分鐘至約8分鐘、約2分鐘至約7分鐘、約3分鐘至約6分鐘或約4分鐘至約5分鐘，包括其間所有範圍與子範圍。在不同實施例中，可以單次掃程使玻璃表面接觸電漿，或在其他實施例中，採行多次掃程，例如2或更多次掃程、3或更多次掃程、4或更多次掃程、5或更多次掃程、10或更多次掃程、20或更多次掃程等。

【0032】 在非限定實施例中，所述方法可提供玻璃表面處理，以改善粒子附著抗性及/或增進玻璃表面粒子移除性。例如，用水及/或溫和去垢劑洗滌後，玻璃表面附著粒子的移除效率可高達50%，例如大於約60%、大於約70%、大於約80%、大於約90%、大於約95%或大於約99%，例如約50%至約99%，包括其間所有範圍與子範圍。示例性洗滌技術可包括用溫和去垢液洗滌，例如 Semi Clean KG和類似去垢劑，計約15秒至約5分鐘的時段，例如約30秒至約4分鐘、約45秒至約3分鐘、約60秒至約2分鐘或約75秒至約90秒，包括其間所有範圍與子範圍。

圍。非限定示例性去垢劑濃度可為約0.5體積%至約6體積%，例如約1體積%至約5體積%、約1.5體積%至約4體積%或約2體積%至約3體積%，包括其間所有範圍與子範圍。在一些實施例中，洗滌可在室溫或高溫下進行，例如約25℃至約80℃、約30℃至約75℃、約35℃至約70℃、約40℃至約65℃、約45℃至約60℃或約50℃至約55℃，包括其間所有範圍與子範圍。

【0033】可在接觸電漿前，利用一或更多選擇性步驟處理玻璃基板，例如拋光、加工及/或清洗玻璃基板的表面或邊緣。同樣地，可在接觸電漿後，利用該等選擇性步驟進一步處理玻璃基板。附加步驟可以此領域已知的任何適合方法施行。例如，示例性玻璃清洗步驟可包括乾洗或溼洗方法。在一些實施例中，清洗步驟可使用Semi Clean KG、SC-1、UV臭氧及/或氧電漿等施行。

【0034】在一些實施例中，電漿處理玻璃基板經各種加工步驟處理，例如邊緣加工或邊緣清洗製程。故在該等實施例中，期表面處理能耐得住僅用水移除，例如如表面與去離子水的接觸角很少或無下降所證，此將進一步詳述於後。此外，期表面處理能使用去垢劑或利用上述其他清洗步驟輕易移除，例如如與去離子水的接觸角降至約10度以下所證，此將進一步詳述於後。當然，電漿處理玻璃基板可或可不具有一或所有性質，但仍落在本發明範圍內。

玻璃基板

【0035】 本發明亦關於以所述方法製造的玻璃基板。例如，玻璃基板可包含至少一表面，其中至少一部分表面塗覆包含至少一烴的層，其中表面的塗覆部分與去離子水的接觸角為約15度至約95度。在附加實施例中，玻璃基板可包含至少一表面，其中至少一部分表面塗覆包含至少一烴的層，其中表面的塗覆部分具有小於約 65 mJ/m^2 的表面能。

【0036】 玻璃基板可包含此領域已知的任何玻璃，包括、但不限於鋁矽酸鹽、鹼鋁矽酸鹽、無鹼鹼土鋁矽酸鹽、硼矽酸鹽、鹼硼矽酸鹽、無鹼鹼土硼矽酸鹽、鋁硼矽酸鹽、鹼鋁硼矽酸鹽、無鹼鹼土鋁硼矽酸鹽和其他適合玻璃。在某些實施例中，玻璃基板的厚度為小於或等於約3毫米（mm），例如約0.1 mm至約2.5 mm、約0.3 mm至約2 mm、約0.7 mm至約1.5 mm或約1 mm至約1.2 mm，包括其間所有範圍與子範圍。非限定市售玻璃實施例如包括取自Corning公司的EAGLE XG[®]、IrisTM、LotusTM、Willow[®]和Gorilla[®]玻璃。

【0037】 在不同實施例中，玻璃基板可包含具第一表面和第二相對表面的玻璃片。在某些實施例中，表面可為平面或實質平面，例如實質平坦及/或水平面。玻璃基板可為實質平面或二維，在一些實施例中，亦可為非平面或三維，例如繞至少一曲率半徑彎曲，例如凸面或凹面表面。在不同實施例中，第一和第二表面可平行或實質平行。玻璃基板可進一步包含至少一邊緣，例如至少二邊緣、至少

三邊緣或至少四邊緣。非限定舉例而言，玻璃基板可包含具四個邊緣的矩形或方形玻璃片，但其他形狀和構造亦可想見及擬落在本發明範圍內。根據不同實施例，玻璃基板在處理前可具高表面能，例如高達約 80 mJ/m^2 或以上，例如約 70 mJ/m^2 至約 90 mJ/m^2 或約 75 mJ/m^2 至約 85 mJ/m^2 。

【0038】 如上述方法所述，玻璃基板可塗覆包含至少一烴的層。塗層或層的厚度可為約1奈米（nm）至約100 nm，例如約2 nm至約90 nm、約3 nm至約80 nm、約4 nm至約70 nm、約5 nm至約60 nm、約10 nm至約50 nm、約20 nm至約40 nm或約25 nm至約30 nm，包括其間所有範圍與子範圍。如第2圖所示，玻璃表面可塗覆或以烴層鈍化。存有烴層可減少或消除表面羥基存在，從而減少或防止凝聚發生及產生任何共價鍵。在不同實施例中，如第2圖所示，粒子可結合至烴層，然該等鍵結可為弱鍵結，例如氫鍵或凡得瓦交互作用。

【0039】 如上述方法所述，烴層可藉由電漿沉積至少一烴而製造，烴可選自如直鏈、支鏈或環狀 C_{1-12} 烴。不期侷限於理論，威信在電漿沉積期間，至少一烴可完全或部分分解及再沉積至玻璃表面。在一些實施例中，烴層可包含非晶烴層。在其他實施例中，烴層可包含非晶烴聚合物層。在某些實施例中，包含給定烴前驅物（例如 C_{1-12} 烴）的電漿可產生包含至少一部分短或長烴的烴層。此外，包含環狀烴前驅物的電漿可產生包含至少一部分直鏈或支

鏈烴的烴層等。另外，包含給定烴前驅物的電漿可產生烴膜，此乃至少部分或完全聚合。

【0040】 接觸電漿後，至少一部分玻璃表面可塗覆烴層。在某些實施例中，整個玻璃表面可塗覆烴層。在其他實施例中，預定玻璃表面部分可依需求塗覆烴層，例如玻璃基板的邊緣或周邊、中心區域或任何其他區域或圖案，此並無限制。在不同實施例中，玻璃表面的塗覆部分具有小於約 65 mJ/m^2 的總表面能，例如小於約 60 mJ/m^2 、小於約 55 mJ/m^2 、小於約 50 mJ/m^2 、小於約 45 mJ/m^2 、小於約 40 mJ/m^2 、小於約 35 mJ/m^2 、小於約 30 mJ/m^2 或小於約 25 mJ/m^2 ，例如約 25 mJ/m^2 至約 65 mJ/m^2 ，包括其間所有範圍與子範圍。極性表面能例如小於約 25 mJ/m^2 ，例如小於約 20 mJ/m^2 、小於約 15 mJ/m^2 、小於約 10 、小於約 9 、小於約 8 、小於約 7 、小於約 6 、小於約 5 、小於約 4 、小於約 3 、小於約 2 或小於約 1 mJ/m^2 ，例如約 1 mJ/m^2 至約 25 mJ/m^2 ，包括其間所有範圍與子範圍。在某些實施例中，塗覆部分的分散能可大於約 10 mJ/m^2 ，例如大於約 15 mJ/m^2 、大於約 20 mJ/m^2 、大於約 25 mJ/m^2 、大於約 30 mJ/m^2 、大於約 35 mJ/m^2 或大於約 40 mJ/m^2 ，例如約 10 mJ/m^2 至約 40 mJ/m^2 ，包括其間所有範圍與子範圍。

【0041】 材料的表面張力（或表面能）可由此領域熟知的方法決定，包括懸滴法、白金環（*du Nuoy ring*）法或白金板（*Wilhelmy plate*）法（“*Physical*

Chemistry of Surfaces, Arthur W. Adamson, John Wiley and Sons, 1982, pp. 28”)。再者，材料表面的表面能可藉由使用已知極性的液體(例如水和二碘甲烷)探測表面及決定與各探測液體的接觸角而分成極性與非極性(分散)分量。故可單獨利用上述任一表面張力方法或結合下式來測量如各基板的水和二碘甲烷控制角，以決定未處理(對照組)玻璃基板的表面性質和用鹼電漿處理玻璃基板的表面性質：

$$\sigma_T = \sigma_D + \sigma_P,$$

其中 σ_T 係總表面能， σ_D 係分散表面能， σ_P 係極性表面能。

【0042】 根據不同實施例，接觸電漿後，玻璃的塗覆部分與去離子水的接觸角可為約15度至約95度，例如約20度至約90度、約25度至約85度、約30度至約80度、約35度至約75度、約40度至約70度或約50度至約60度，包括其間所有範圍與子範圍。在某些實施例中，亦可依需求自玻璃基板移除鹼層，例如在加工基板前，以供最終用途應用。

【0043】 如上述方法所述，溼洗及/或乾洗方法可用於移除鹼層。清洗後，先前塗覆表面的接觸角(與去離子水)將大大減小，例如小至0度。例如，塗佈時，接觸角(與去離子水)可高達約95度，清洗後，接觸角(與去離子水)則小於約20度，例如小於約15度、小於約10度、小於約5度、小於約3度、小於約2度或小於約1度，例如約1度至約20度，包括其間所有範圍與子範圍。

【0044】 另外，在一些實施例中，煙層可適度抵抗僅用水移除，此有利塗覆基板在最終用途前經各種加工步驟處理，例如邊緣加工或邊緣清洗。故在該等實施例中，塗覆表面的接觸角（與去離子水）在接觸水後（例如長達約5分鐘）可大於約15度，例如大於約20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90或95度，例如約15度至約95度，包括其間所有範圍與子範圍。在一些實施例中，塗覆表面的接觸角（與去離子水）在接觸水後（例如長達約60分鐘）可大於約15度，例如大於約20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90或95度，例如約15度至約95度，包括其間所有範圍與子範圍。最後，在不同實施例中，煙層可適度抵抗熱/潮溼環境，此有利塗覆基板儲放在未控制氣候的倉庫。故在該等實施例中，塗覆表面的接觸角（與去離子水）在50℃與85%相對溼度下老化後（例如長達約2週）可大於約15度，例如大於約20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90或95度，例如約15度至約95度，包括其間所有範圍與子範圍。當然，電漿處理玻璃基板可或可不具有一或所有性質，但仍落在本發明範圍內。

【0045】 本發明的玻璃基板和方法可具有至少一優點優於先前技術基板和方法。例如，相較於先前技術方法，所述方法在高產量、低成本及/或改善整合性、可擴充性、可靠度及/或一致性方面可具優越效能。再者，根據此方

法處理的玻璃基板具有較少粒子附著、更易清洗及/或在延長儲放時段具有改善效能。當然應理解所述基板和方法可不具一或更多上述特性，但仍落在本發明和後附申請專利範圍的範圍內。

【0046】 應理解所述不同實施例可能涉及特定實施例描述的相關特定特徵結構、元件或步驟。亦應理解特定特徵結構、元件或步驟雖描述於特定實施例，但當可以各種未示結合或變更方式互換或結合替代實施例。

【0047】 亦應理解除非清楚指明，否則在此所用「該」或「一」等用語意指「至少一個」且不應限於「只有一個」。故例如，除非內文清楚指出，否則指稱「一煙」包括具二或更多煙的實例。

【0048】 範圍在此表示成從「約」一特定值及/或到「約」另一特定值。依此表示範圍時，實例將包括從一特定值及/或到另一特定值。同樣地，數值以先行詞「約」表示成近似值時，當理解特定值會構成另一態樣。更應理解各範圍的終點相對另一終點係有意義的，並且獨立於另一終點。

【0049】 除非明確指出，否則在此提及的任何方法不擬解釋成需按特定順序進行方法步驟。是以當方法請求項未實際敘述步驟依循順序，或者申請專利範圍和實施方式未具體指出步驟限於特定順序時，不擬推斷任何特定順序。

【0050】 儘管特定實施例的各種特徵結構、元件或步驟係以連接詞「包含」來描述，但應理解包括以「由…組成」

或「基本上由…組成」等連接詞描述的替代實施例亦涵蓋在內。故例如，包含 A + B + C 的替代結構或方法實施例暗指包括結構或方法由 A + B + C 組成的實施例和結構或方法本質由 A + B + C 組成的實施例。

【0051】 熟諳此技術者將明白，在不脫離本發明的精神和範圍內，當可對本發明作各種更動與潤飾。因熟諳此技術者可併入本發明的精神與本質而獲得所述實施例的修改例、組合例、子組合例和變化例，故本發明應解釋成包括落在後附申請專利範圍內的一切事物與均等物。

【0052】 以下實例僅為說明之用、而無限定之意，本發明範圍以申請專利範圍所界定者為準。

實例

表面能

【0053】 Corning EAGLE XG[®] 玻璃基板經各種電漿處理，以評估駐留時間對表面能的影響。線性電漿頭用於利用二、四或十次掃程來施用甲烷塗層至玻璃試樣。

【0054】 如第3圖所示，玻璃表面與電漿接觸越多（例如更長駐留時間、更多次電漿噴流掃程等），表面塗覆烴層越有效，此如表面能測量所述。總表面能 **E** 通常傾向隨附加掃程降低（例如增加電漿接觸）。值得注意的是，極性表面能分量 **P** 隨附加掃程降低，而分散表面能分量 **D** 隨附加掃程增加。不期侷限於理論，咸信極性表面能隨附加掃程降低係因為極性深受玻璃表面的羥基濃度影響，而烴塗層本身不具顯著極性基團。

接觸角

【0055】 Corning EAGLE XG[®] 玻璃基板經各種電漿處理，以就不同烴表面處理評估駐留時間對接觸角的影響。利用不同方法塗覆玻璃樣品，及測量表面處理玻璃基板與去離子水的接觸角。基板接著在去離子水中潤洗5分鐘，再次測量接觸角。最後，在50℃下、在超音波浴中，用鹼性去垢劑洗滌基板，並再度測量接觸角。結果列於下表 I。

表 I：接觸角

電漿					接觸角 (DIW)		
游程	烴	功率(瓦)	掃掠速度 (mm/s)	掃程次數	剛塗佈	DIW 洗滌後	去垢劑洗滌後
M1	甲烷	150	30	4	89.8	97.4	21.0
M2	甲烷	150	80	2	54.1	43.9	10.2
M3	甲烷	275	25	1	88.0	79.5	6.2
M4	甲烷	275	62.5	1	77.2	75.1	3.2
P1	丙烷	250	30	1	89.8	81.9	3.5
P2	丙烷	250	100	1	76.9	70.3	2.9
H1	己烷	450	30	2	87.5	83.2	8.4
H2	己烷	450	30	1	90.8	85.9	4.1

【0056】 如上表 I 所示，包含烴塗層的玻璃樣品與去離子水的接觸角較大，此表示疏水性或表面耐水性可藉由處理提高（例如相較於未處理玻璃的接觸角為 10 度或以下）。與去離子水有大接觸角表示表面不易被水弄溼，故更具耐水性。即使用去離子水洗滌 5 分鐘後，電漿處理樣品仍有較大接觸角亦證實耐水性。在一些實施例中，期能

以洗滌輕易快速地去表面處理。如上表I所示，電漿處理玻璃基板接觸去垢劑2分鐘後，基板的接觸角明顯減小，此表示成功去表面處理。在一些實施例中，接觸角小於約10度表示「乾淨」的玻璃表面。當然，洗滌方法、時間、去垢劑等可改變以去除預定表面處理量及/或獲得預定表面潔淨度。

粒子附著

【0057】電漿處理玻璃樣品和未處理樣品經邊緣磨削及後續洗滌處理，以評估電漿塗層對玻璃表面免於玻璃粒子附著的保護力，及/或藉由洗滌以助於移除任何附著粒子。以產生玻璃粒子急拋向玻璃表面的方式磨削玻璃樣品（4"×4"）的邊緣。粒子計數器接著用於計算邊緣磨削製程導致沉積至玻璃表面的粒子數。玻璃樣品接著用鹼性去垢劑洗滌60或90秒。然後重新計算洗滌後仍留在玻璃表面的粒子。測試結果繪於第4圖至第5圖。正常解析度計算直徑大於1微米（ μm ）的粒子，高解析度計算直徑小至0.3 μm 的小粒子。

【0058】第4A圖至第4B圖顯示所有電漿處理玻璃相較於未處理玻璃有實質較少粒子數。在各種電漿處理中，用甲烷、丙烷和己烷進行電漿處理在沉積粒子數方面看來多少相等。至於洗滌60秒後的殘留粒子數，用丙烷和甲烷進行電漿處理看來較相當，該等處理均勝過己烷電漿處理。然洗滌90秒後，所有電漿處理樣品進行看來多少相等。

【0059】 參照第4A圖至第4B圖，至於兩種丙烷電漿處理，丙烷（P1）勝過丙烷（P2），後者採用較高掃掠速度。至於兩種己烷電漿處理，己烷（H1）勝過己烷（H2），後者採用少一次電漿噴流掃程。同樣地，甲烷（M3）勝過甲烷（M4），M4採用較高掃掠速度，甲烷（M1）勝過甲烷（M2），M2採用較高掃掠速度和較少次電漿掃程。故不期侷限於理論，威信接觸電漿處理越久可改善玻璃表面的粒子附著抗性，及/或增進洗滌後的表面粒子移除性。

【0060】 參照第5A圖至第5B圖，第5A圖至第5B圖顯示洗滌後的粒子移除效率。相較於用甲烷電漿處理的玻璃樣品，用丙烷電漿處理的玻璃樣品進行看來多少相等，二者均勝過用己烷電漿處理的玻璃樣品，例如洗滌60秒。洗滌90秒後，所有電漿處理樣品進行看來多少相等。在所有情況下，電漿處理樣品明顯勝過未處理樣品（洗滌60秒和90秒後）。

表面結合

【0061】 為評估烴塗層如何結合至玻璃表面，乃把 CH_4 AP電漿處理玻璃基板浸入兩種不同氫氯酸（HCl）溶液（0.1M與1M）。若玻璃-烴鍵結為 Si-O-C ，則假定至少在短鏈烴例子中（例如 C_4 或以下），在接觸酸性或鹼性溶液後即發生水解反應。第6圖圖示使用酸性溶液的實驗結果。掃掠二或四次的玻璃基板在接觸酸性溶液後，接觸角將迅速顯著下降。下降意味著水解發生並造成 SiOH 形成，此可能指示玻璃表面由 Si-O-C 鍵結合至烴層，此

如第 2 圖所示。反之，就使用電漿掃掠十次的玻璃基板而言，即使在接觸酸性溶液 20 分鐘後，接觸角較為恆定。不侷限於理論，威信利用 10 次掃程得到的改善覆蓋性可加強烴分子間交聯，進而阻礙在酸性條件下水解。然亦需注意在所有例子中，接觸角不完全降至小於 5 度（據察最小接觸角為約 20 度），此表示可能有少量 Si-C 鍵存於玻璃-烴界面。

【0062】 下表 II a - c 分別列出 CH₄ AP 電漿鈍化玻璃基板經電漿四次或十次掃掠後的原子濃度、碳百分比、矽百分比（依 X 光光電子能譜（XPS）測定）。

表 II a：原子濃度

	B	C	N	O	Al	Si	Ca
10 次掃程	0.4	84.2	0.2	10.0	1.1	3.9	0.2
4 次掃程	2.4	43.5	0.6	35.9	3.4	13.3	0.9

表 II b：% 碳

	C-C、C-H	C-O
10 次掃程	94	6
4 次掃程	91	9

表 II c：% 矽

	Si	SiO ₂
10 次掃程	70	30
4 次掃程	82	18

【0063】 如表 II a - c 所示，多次電漿掃程將產生更大的 C（碳）強度與更小的 Si（矽）強度和更小的其他玻璃組分強度，例如 Al（鋁）、B（硼）、Ca（鈣）和 O（氧），此表示厚碳層在玻璃表面上。XPS 未偵測到 COO 或 N≡H

鍵，但偵測到 C - C、C - O、C - H、Si - O 和 Si - C 鍵。矽經偵測為具有 Si - O 主鍵和有機側基，側基可能由 Si - C 或 Si - O - C 鍵附接至矽原子，但 XPS 無法區別或定量此二峰。同樣地，XPS 無法識別 C - H 與 O - H 鍵。

熱耐久性

【0064】 參照第 7A 圖至第 7B 圖，第 7A 圖至第 7B 圖圖示烴塗層在高溫下（分別為 300 °C 和 400 °C）的耐久性。第 7A 圖顯示塗層可承受 300 °C 溫度約 10 分鐘或以上。第 7B 圖指示塗層在 400 °C 時揮發較快，並持續約 5 分鐘或以下。故依據此資料，威信在高溫下將烴塗層併入玻璃基板係可行的，甚至係在玻璃製作製程的 BOD 區域，此視處理參數而定。

【符號說明】

【0065】

G 玻璃片

P_C、P_H 粒子

【生物材料寄存】

【0066】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【0067】 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，包含至少一表面，其中至少一部分的該表面塗覆有包含至少一烴的一層，其中該表面的該塗覆部分與去離子水的一接觸角為約 15 度至約 95 度。
- 【第2項】 如請求項 1 所述之玻璃基板，其中該層具有約 1 nm 至約 100 nm 的一厚度。
- 【第3項】 如請求項 1 所述之玻璃基板，其中該表面的該塗覆部分具有小於約 65 mJ/m^2 的一表面能。
- 【第4項】 如請求項 1 所述之玻璃基板，其中該表面的該塗覆部分具有小於約 25 mJ/m^2 的一極性表面能。
- 【第5項】 如請求項 1 所述之玻璃基板，其中該表面的該塗覆部分具有大於約 10 mJ/m^2 的一分散表面能。
- 【第6項】 如請求項 1 所述之玻璃基板，其中該層係電漿沉積至少一 $C_1 - C_{12}$ 烴而製備的一非晶烴層。
- 【第7項】 一種玻璃基板，包含至少一表面，其中至少一部分的該表面塗覆有包含至少一烴的一層，其中該表面的該塗覆部分具有小於約 65 mJ/m^2 的一表面能。
- 【第8項】 如請求項 7 所述之玻璃基板，其中該表面的該塗覆部分具有小於約 25 mJ/m^2 的一極性表面能。
- 【第9項】 如請求項 7 所述之玻璃基板，其中該表面的該塗覆部分具有大於約 10 mJ/m^2 的一分散表面能。

- 【第10項】 如請求項7所述之玻璃基板，其中該層具有約1 nm至約100 nm的一厚度。
- 【第11項】 如請求項7所述之玻璃基板，其中該表面的該塗覆部分與去離子水的一接觸角為約15度至約95度。
- 【第12項】 如請求項7所述之玻璃基板，其中該層係電漿沉積至少一 $C_1 - C_{12}$ 烴而製備的一非晶烴層。
- 【第13項】 一種處理一玻璃基板的方法，該方法包含：
使該玻璃基板的一表面接觸一電漿，該電漿包含至少一烴，計足以在至少一部分的該表面上形成一塗層的一駐留時間，其中該塗層具有下列至少一性質：
(a) 小於約 65 mJ/m^2 的一表面能；
(b) 小於約 25 mJ/m^2 的一極性表面能；
(c) 大於約 10 mJ/m^2 的一分散表面能；或
(d) 與去離子水的一接觸角為約15度至約95度。
- 【第14項】 如請求項13所述之方法，其中該至少一烴選自 $C_1 - C_{12}$ 烴。
- 【第15項】 如請求項13所述之方法，其中該至少一烴選自 $C_1 - C_6$ 揮發烴。
- 【第16項】 如請求項13所述之方法，其中該電漿包含約1體積%至約20體積%的該至少一烴。
- 【第17項】 如請求項13所述之方法，其中該塗層具有

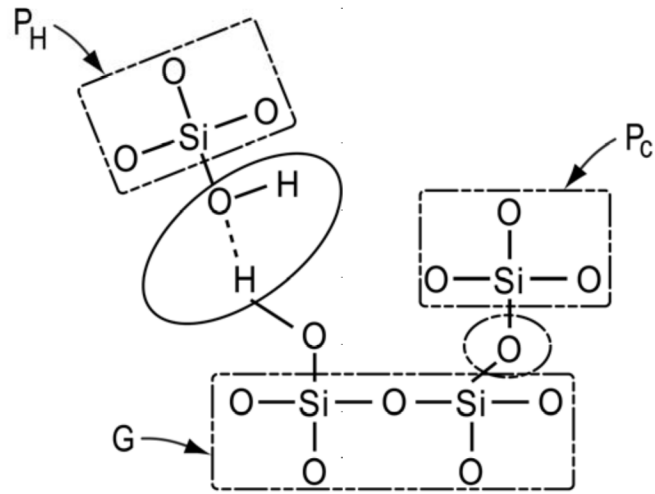
約 1 nm 至約 100 nm 的一厚度。

【第 18 項】 如請求項 13 所述之方法，其中使該玻璃基板的該表面接觸該電漿包含使用一電漿，以約 5 mm/s 至約 100 mm/s 的一速度掃掠該表面。

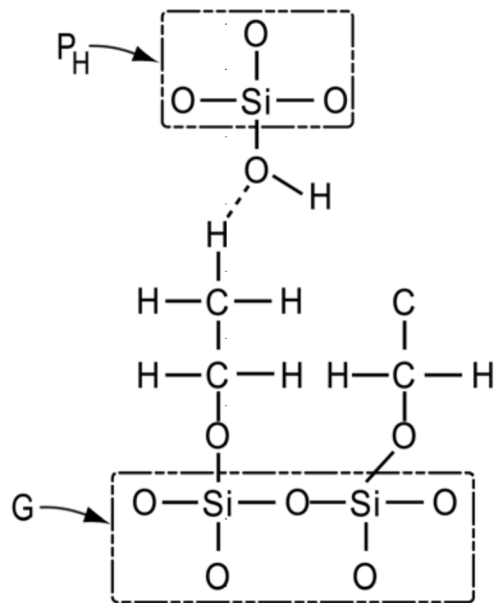
【第 19 項】 如請求項 13 所述之方法，進一步包含利用乾洗或溼洗移除該塗層。

【第 20 項】 如請求項 19 所述之方法，其中在移除該塗層後，該玻璃基板的該表面與去離子水的一接觸角為小於約 10 度。

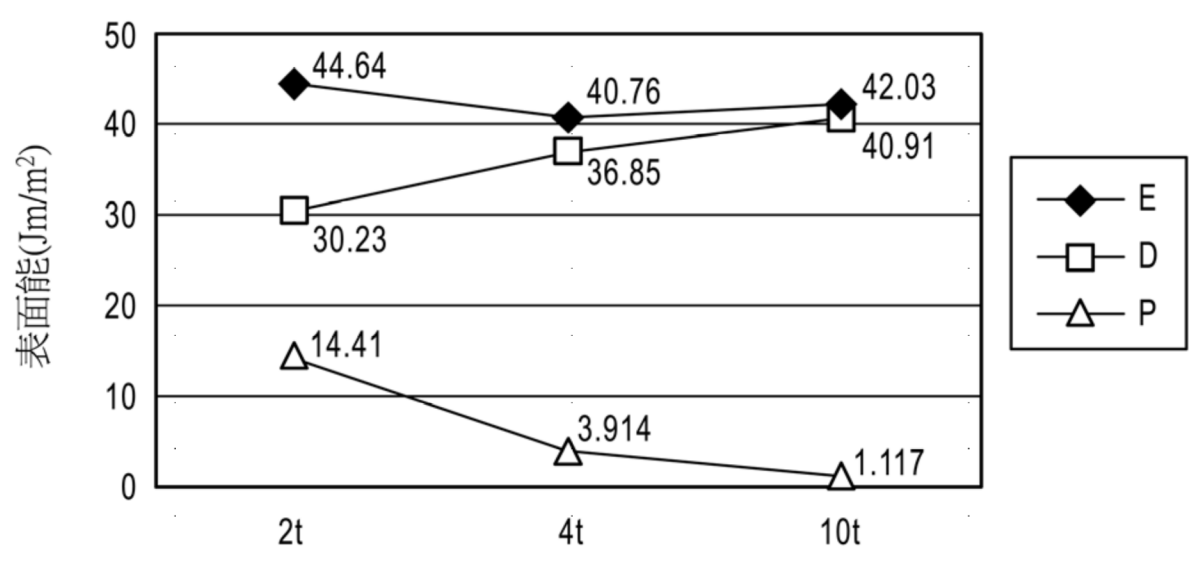
【發明圖式】



第1圖

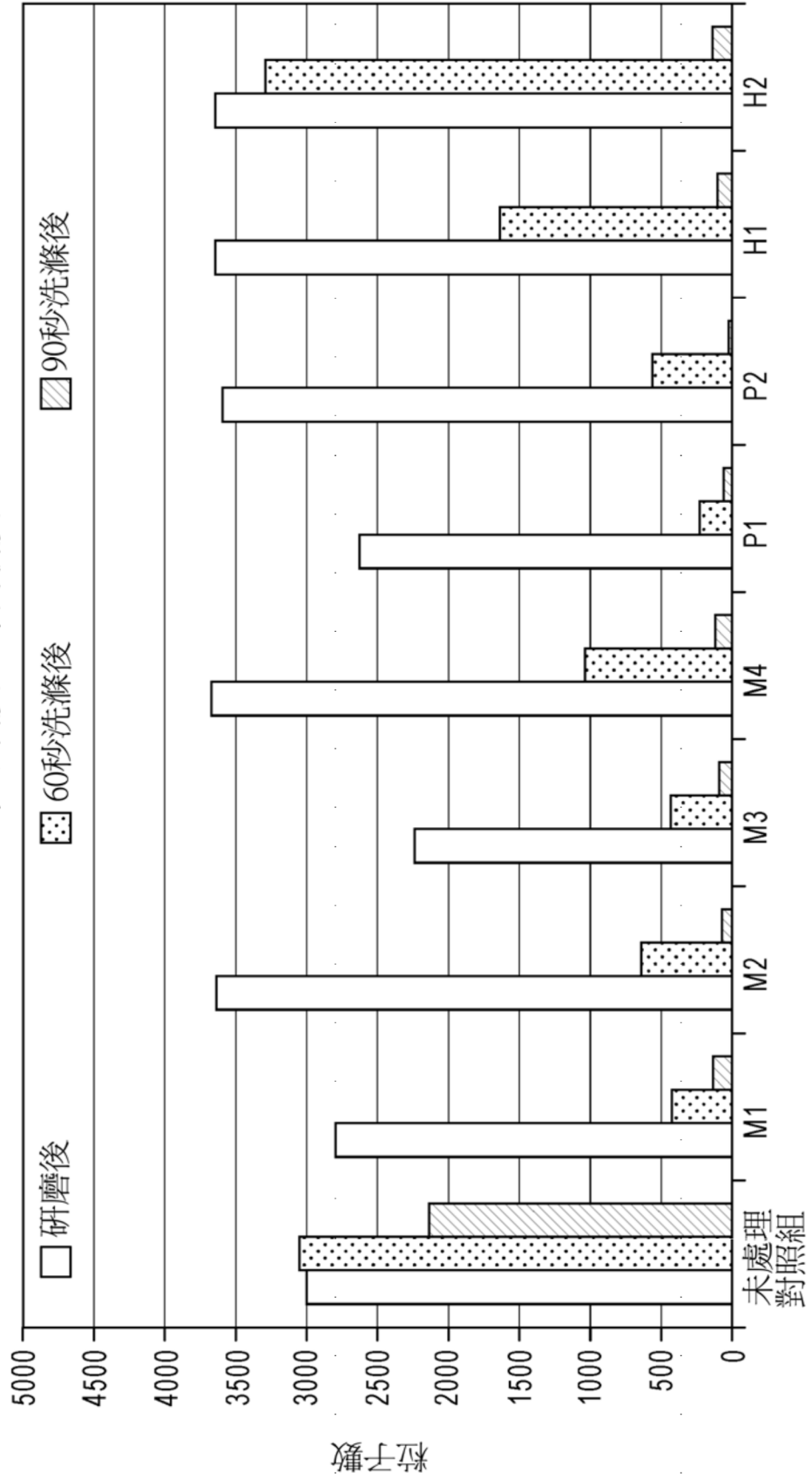


第2圖



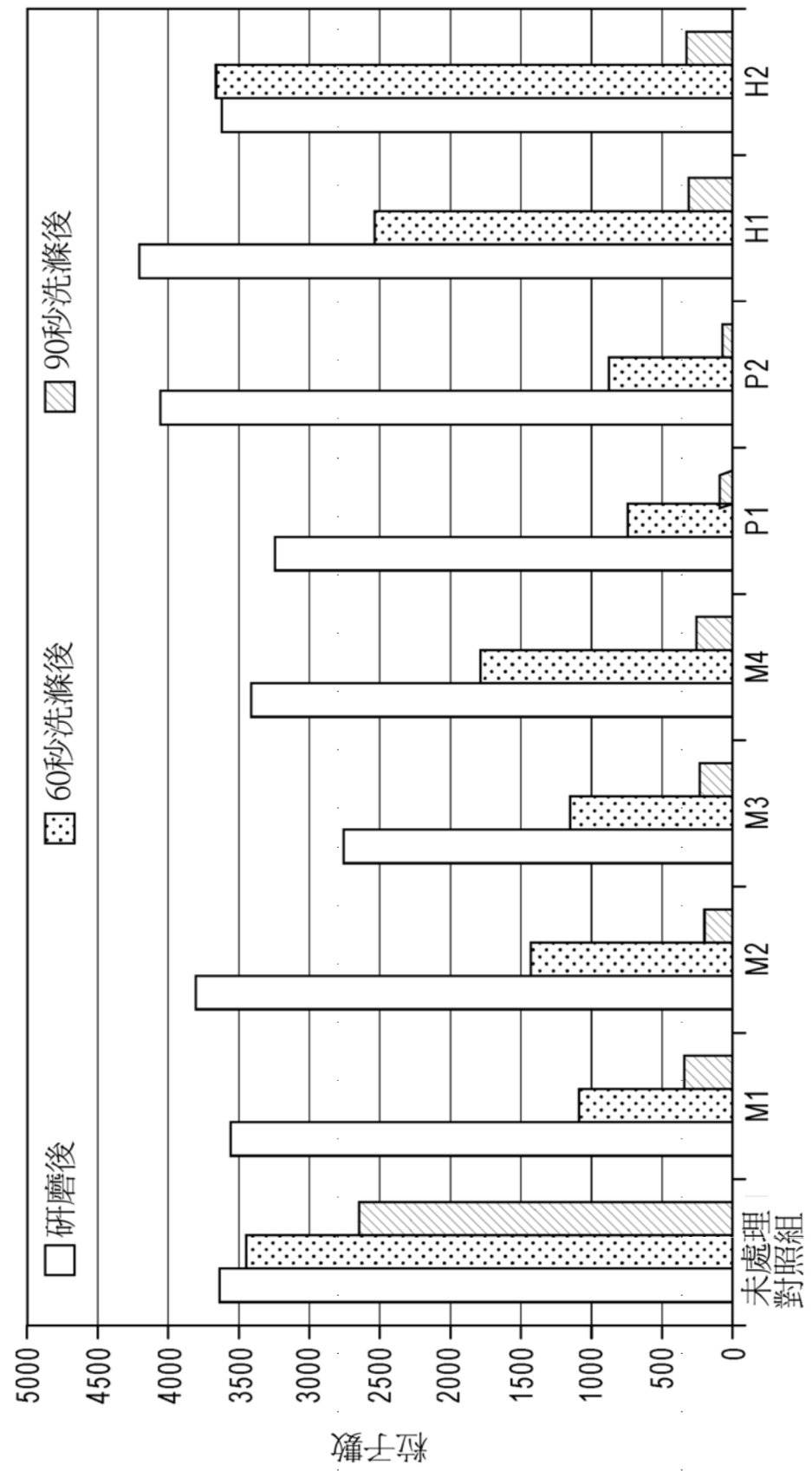
第3圖

粒子密度-正常解析度



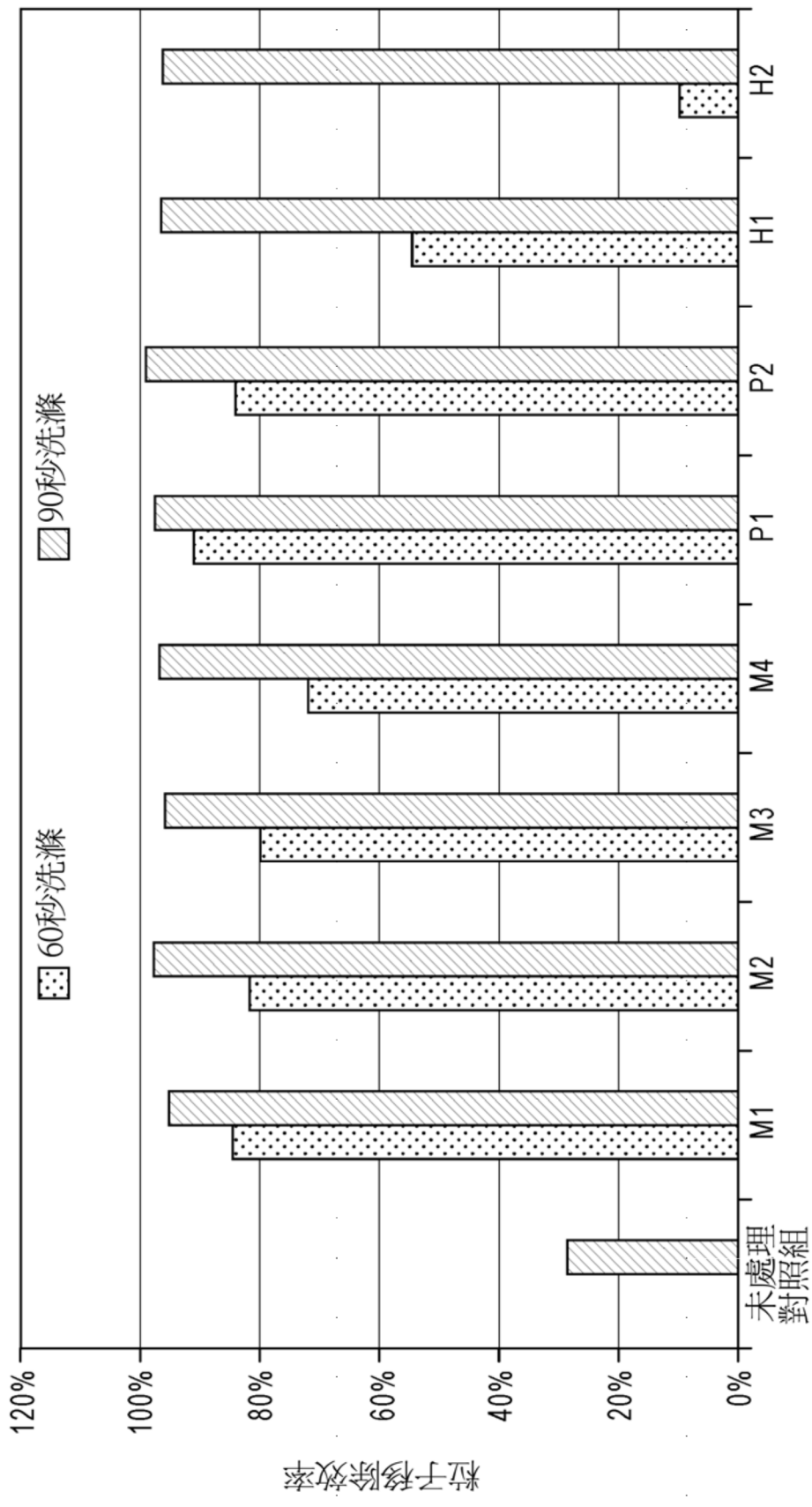
第4A圖

粒子密度-高解析度

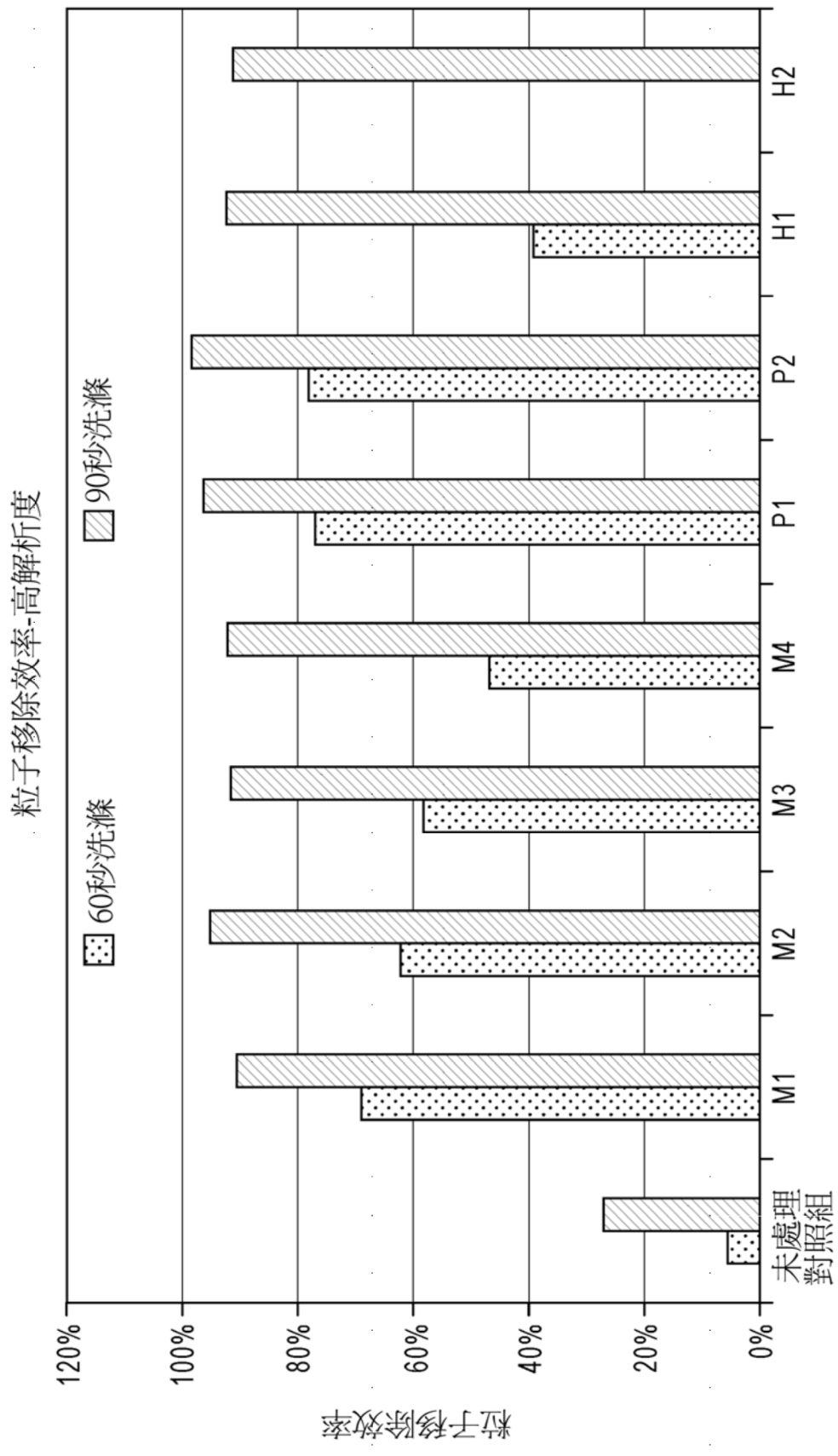


第4B圖

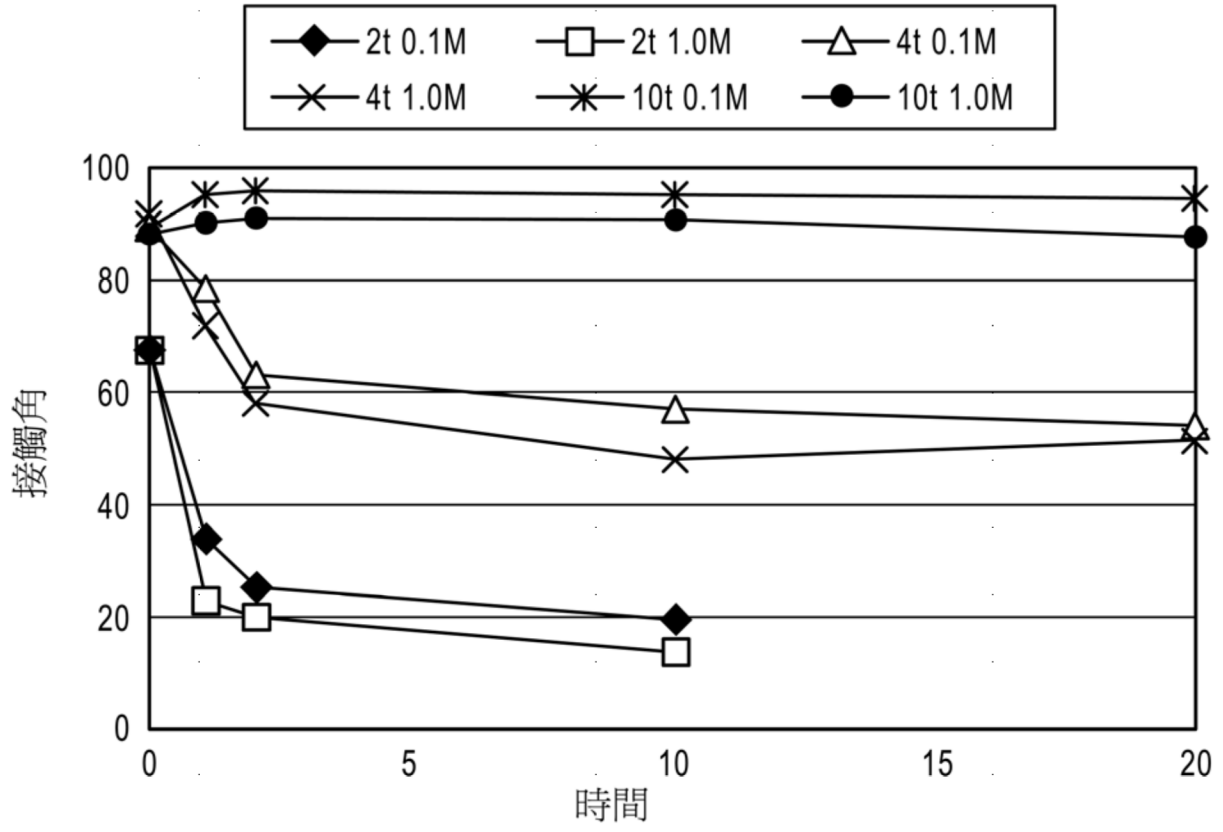
粒子移除效率-正常解析度



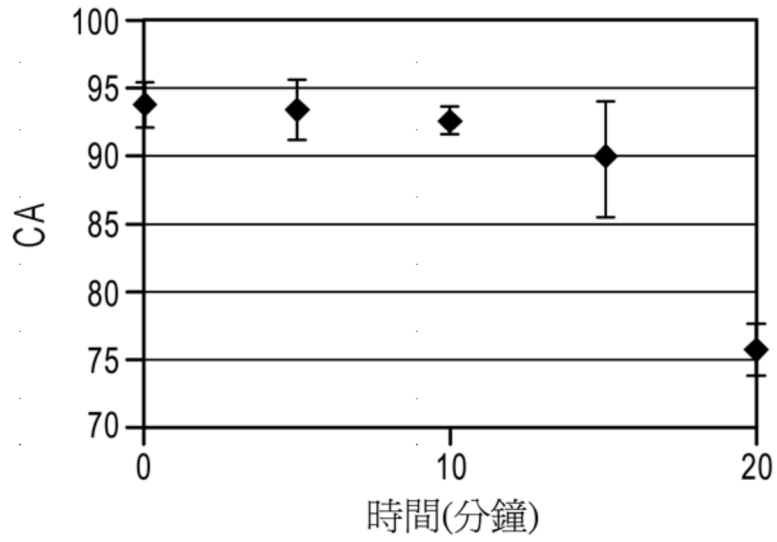
第5A圖



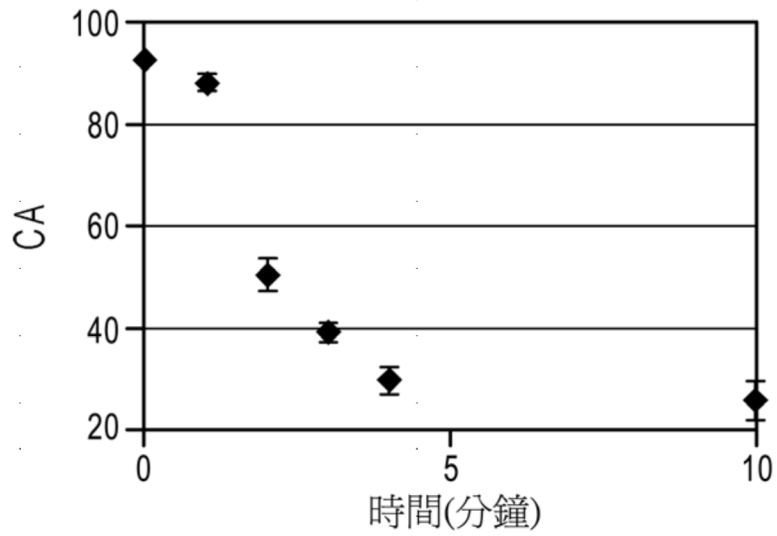
第5B圖



第6圖



第7A圖



第7B圖