

(21)申請案號：100120361

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 10 日

(51)Int. Cl. : **C03C17/30 (2006.01)**

C03B18/02 (2006.01)

(30)優先權：2010/06/11 日本

2010-134186

(71)申請人：旭硝子股份有限公司 (日本) ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED (JP)

日本

(72)發明人：桑原雄一 KUWAHARA, YUICHI (JP)；阿部啟介 ABE, KEISUKE (JP)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

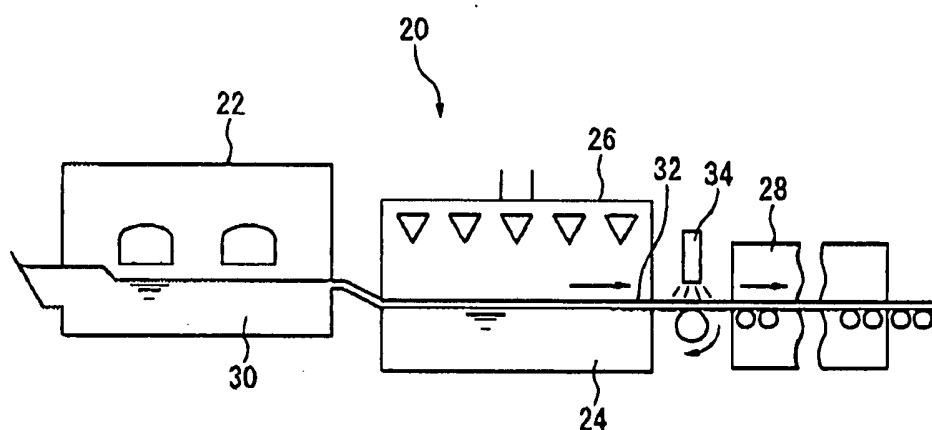
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：2 共 34 頁

(54)名稱

附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板的製造方法

(57)摘要

本發明係提供一種製造附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板的方法，其可在高溫玻璃基板或玻璃帶上直接形成耐濕性優異的含氧化鋁之氧化矽膜，而可以良好生產效率製造折射率低、光穿透率高的附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板。本發明係(1)將包含有機聚矽氧烷及有機鋁錯合物之塗布液塗布在處於 400~650℃之溫度範圍內的玻璃基板上，而在玻璃基板上形成含氧化鋁之氧化矽膜；或是(2)在將熔融玻璃成形成玻璃帶，且將玻璃帶進行徐冷，隨後將其切斷而製造玻璃基板之玻璃基板的製造方法中，於玻璃帶處在 400~650℃之溫度範圍內的位置，將包含有機聚矽氧烷及有機鋁錯合物之塗布液塗布在玻璃帶上，而在玻璃帶上形成含氧化鋁之氧化矽膜。



20：玻璃製造裝置

22：熔解窯

24：熔融錫

26：浮浴

28：徐冷爐

30：熔融玻璃

32：玻璃帶

34：空氣式噴槍

(21)申請案號：100120361

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 10 日

(51)Int. Cl. : **C03C17/30 (2006.01)**

C03B18/02 (2006.01)

(30)優先權：2010/06/11 日本

2010-134186

(71)申請人：旭硝子股份有限公司 (日本) ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED (JP)

日本

(72)發明人：桑原雄一 KUWAHARA, YUICHI (JP)；阿部啟介 ABE, KEISUKE (JP)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

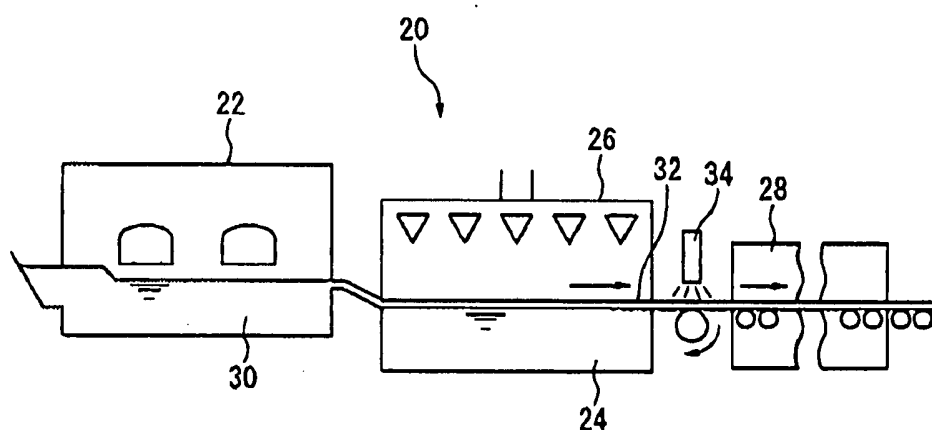
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：2 共 34 頁

(54)名稱

附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板的製造方法

(57)摘要

本發明係提供一種製造附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板的方法，其可在高溫玻璃基板或玻璃帶上直接形成耐濕性優異的含氧化鋁之氧化矽膜，而可以良好生產效率製造折射率低、光穿透率高的附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板。本發明係(1)將包含有機聚矽氧烷及有機鋁錯合物之塗布液塗布在處於 400~650℃之溫度範圍內的玻璃基板上，而在玻璃基板上形成含氧化鋁之氧化矽膜；或是(2)在將熔融玻璃成形成玻璃帶，且將玻璃帶進行徐冷，隨後將其切斷而製造玻璃基板之玻璃基板的製造方法中，於玻璃帶處在 400~650℃之溫度範圍內的位置，將包含有機聚矽氧烷及有機鋁錯合物之塗布液塗布在玻璃帶上，而在玻璃帶上形成含氧化鋁之氧化矽膜。



20：玻璃製造裝置

22：熔解窯

24：熔融錫

26：浮浴

28：徐冷爐

30：熔融玻璃

32：玻璃帶

34：空氣式噴槍

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

技術領域

本發明係有關於一種附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板的製造方法。

【先前技術】

背景技術

為了調整玻璃基板之光學特性(反射率、穿透率等)，已有進行在玻璃基板上各種無機氧化物薄膜的形成。

可以低成本形成該無機氧化物薄膜的方法，已知有將包含可藉由熱分解而形成無機氧化物的前驅物之塗布液，噴霧至高溫玻璃基板上，熱分解該前驅物而在玻璃基板上形成無機氧化物薄膜的方法。藉由該方法形成的低反射率及高穿透率之薄膜，從折射率的觀點來看，理論上以實質上僅由氧化矽構成的薄膜(以下記為氧化矽膜)為佳。

然而，即便使塗布液中僅含有有機矽化合物，氧化矽膜或完全不會形成或是會呈白色粒子狀，而無法得到適合作為商品者(專利文獻1之段落[0007])。

因此，於專利文獻1中，係於該塗布液中添加用以提高低分子量有機矽化合物之反應性的特定有機金屬化合物(有機鈦化合物、有機鋁化合物或有機錫化合物)。根據專利文獻1之表1及表3，薄膜之折射率為1.55~1.71。

習知技術文獻

專利文獻

【專利文獻1】日本專利特開平7-097237號公報

【發明內容】

發明概要

發明欲解決之課題

然而，若藉由習知製造方法，仍會有薄膜之折射率(1.55~1.71)比一般高穿透玻璃基板之折射率(1.51~1.53)高，而在作為附有薄膜之玻璃基板無法成為低反射狀態之問題點。

本發明則提供一種製造附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板的方法，其可在高溫玻璃基板上直接形成耐濕性優異的含氧化鋁之氧化矽膜，而可以良好生產效率製造折射率低、光穿透率高的附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板。

又，本發明提供一種製造附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板的方法，其可於經由玻璃帶(玻璃之片狀連續成形體)製造玻璃基板的方法中，在高溫玻璃帶上直接形成耐濕性優異的含氧化鋁之氧化矽膜，而可以良好生產效率製造折射率低、光穿透率高的附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板。

用以解決課題之手段

本發明附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板的製造方法係下述(1)、(2)之發明。

(1)一種附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板的製造方法，其特徵在於：將包含有機聚矽氧烷及有機鋁錯合物之塗布液塗布在處於400~650℃之溫度範圍內的玻璃基板

上，而在玻璃基板上形成含氧化鋁之氧化矽膜。

於(1)之發明中，較佳係使用下述者來作為有機聚矽氧烷：以昇溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加熱後的主要發熱尖峰在 300°C 以上且在小於塗布塗布液時之玻璃基板溫度之範圍內者。

又，有機聚矽氧烷以昇溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加熱後的主要發熱尖峰溫度與塗布塗布液時之玻璃基板溫度之差較佳在 30°C 以上。

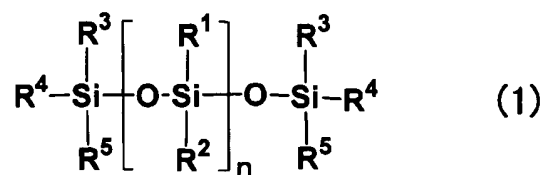
又，塗布液以更包含液狀介質為佳。

又，液狀介質之沸點以在 60°C 以上為佳。

又，有機聚矽氧烷較佳為矽酮油(silicone oil)。

又，前述矽酮油較佳為以下式(1)表示的矽酮油。

【化 1】



又，矽酮油之黏度換算分子量以3500~130000為佳。

又，相對於塗布液中之有機聚矽氧烷之含量，有機鋁錯合物之含量以質量比計係以0.005~0.25為佳。

(2)一種附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板的製造方法，係將熔融玻璃成形成玻璃帶，且將玻璃帶進行徐冷，隨後將其切斷而製造玻璃基板者，其特徵在於：於玻璃帶處在 $400\sim 650^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內的位置，將包含有機聚矽氧烷及有機鋁錯合物之塗布液塗布在玻璃帶上，而在玻璃帶上

形成含氧化鋁之氧化矽膜。

於(2)之發明中，較佳係於浮浴(float bath)中將熔融玻璃形成玻璃帶，並在浮浴與徐冷步驟間或在徐冷步驟中塗布塗布液。

又，較佳係使用下述者來作為有機聚矽氧烷：以昇溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加熱後的主要發熱尖峰在 300°C 以上且在小於塗布液塗布位置之玻璃帶溫度之範圍者。

又，有機聚矽氧烷以昇溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加熱後的主要發熱尖峰溫度與塗布液塗布位置之玻璃帶溫度之差以在 30°C 以上為佳。

又，塗布液以更包含液狀介質為佳。

又，液狀介質之沸點以在 60°C 以上為佳。

又，有機聚矽氧烷較佳為矽酮油。

又，前述矽酮油較佳為以上式(1)表示的矽酮油。

又，矽酮油之黏度換算分子量以3500~130000為佳。

又，相對於塗布液中之有機聚矽氧烷之含量，有機鋁錯合物之含量以質量比計係以0.005~0.25為佳。

發明效果

若藉由本發明附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板的方法，可在高溫玻璃基板或玻璃帶上直接形成耐濕性優異的含氧化鋁之氧化矽膜，而可以良好生產效率製造折射率低、光穿透率高的附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板。

圖式簡單說明

【第1圖】顯示實施例中塗布方法之一例的斜視圖。

【第2圖】顯示實施本發明製造方法的玻璃製造裝置之一例的概略圖。

【實施方式】

用以實施發明之形態

＜附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板的製造方法＞

本發明附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板的製造方法係在玻璃基板或擬形成玻璃基板的玻璃帶上，塗布含有有機聚矽氧烷及有機鋁錯合物(以下，將其等概括地記為前驅物。)之塗布液，將前驅物熱分解而在玻璃基板或玻璃帶上形成含氧化鋁之氧化矽膜的方法。

(玻璃基板)

玻璃基板之材料係可列舉鈉鈣二氧化矽玻璃、硼矽酸玻璃、鋁矽玻璃等。又，為了適用於「在將熔融玻璃成形為玻璃帶，並將玻璃帶進行徐冷，且將其切斷而製造玻璃基板之玻璃基板的製造方法中，將有機聚矽氧烷塗布在玻璃帶上而在玻璃帶上形成含氧化鋁之氧化矽膜的方法」，而較佳以未經強化的原板玻璃基板作為玻璃基板。

當玻璃基板為高穿透玻璃時，於波長633nm之折射率係例如為1.51。

(有機聚矽氧烷)

有機聚矽氧烷係指將矽氧烷鍵結(-Si-O-Si-)作為骨架，且具有鍵結於其矽原子上的有機基團之聚合物。該有機基團係鍵結於矽原子上的原子為碳原子之有機基團。於一部分矽原子上亦可鍵結有機基團以外的原子或基團(例

如，氫原子、羥基、水解性基等)。水解性基可列舉可與水反應而形成羥基之基團、鹵素原子(氟原子等)、鍵結於矽原子上的原子為氧原子之基團(烷氧基、鹽基等)、鍵結於矽原子上的原子為氮原子之基團(胺基等)等。相對於水解性基，前述有機基團則為非水解性。

為非水解性基團之有機基團係以烴基(由碳原子與氫原子構成之有機基團)為佳。又，有機基團亦可為具有雜原子(氧原子、氮原子等)之有機基團、具有鹵素原子(氟原子等)之有機基團等。雜原子亦可為反應性基團(環氧基、羧基、胺基等)之一部分。烴基可列舉烷基(甲基、乙基等)、烯基(乙烯基、烯丙基、乙炔基等)、芳基(苯基等)等。

有機聚矽氧烷中係有：矽氧烷鍵結之骨架具有線狀構造的線狀聚合物、骨架具有分支構造的分支狀聚合物、骨架具有網目構造的交聯聚合物、骨架具有三維網目構造的三維交聯聚合物等。又，其他有機聚矽氧烷亦有：以2價以上的有機基團(伸烷基等)連結2個以上具有線狀構造的矽氧烷鍵結之骨架而成的交聯聚合物、矽氧烷鍵結之骨架與不具有矽氧烷鍵結的有機聚合物骨架鍵結而成的聚合物等。

本發明中的有機聚矽氧烷只要是可在400~650℃之溫度範圍內的玻璃基板或玻璃帶上熱分解而形成氧化矽者，即可使用前述有機聚矽氧烷之任一者。特別是，較佳為有機聚矽氧烷本身為液狀者、可溶解於液狀介質中而形成溶液者，或是可分散於液狀介質中而形成分散液者。

本發明中的有機聚矽氧烷，從含氧化鋁之氧化矽膜之

存在有2個的M單元亦可相異。若D單元相異則指 R^1 及 R^2 之至少1者相異。若M單元相異則指 R^3 、 R^4 、 R^5 之至少1者相異。

以式(1)表示的矽酮油係較佳為 $R^1 \sim R^5$ 全為甲基之矽酮油，或 $R^1 \sim R^5$ 之一部分為氫原子或除甲基之外的有機基團且其他為甲基之矽酮油。以下，當 $R^1 \sim R^5$ 全為甲基時，將該D單元稱作 D^1 單元，且將該M單元稱作 M^1 單元。另一方面，將 R^1 及 R^2 之一者為甲基且另一者為氫原子或除甲基之外的有機基團之D單元稱作 D^2 單元，且將 $R^3 \sim R^5$ 之2者為甲基且令另一者為氫原子或其他有機基團之M單元稱作 M^2 單元。如此一來， $R^1 \sim R^5$ 全為甲基之以式(1)表示的矽酮油即可以 $M^1(D^1)_n M^1$ 表示。當以式(1)表示的矽酮油具有鍵結於矽原子上的氫原子或除甲基之外之有機基團時，則較佳為以 $M^1(D^1)_p(D^2)_q M^1$ 表示的矽酮油、以 $M^2(D^1)_n M^2$ 表示的矽酮油、以 $M^2(D^1)_p(D^2)_q M^2$ 表示的矽酮油(但，p及q為1以上之整數，且 $p+q=n$)。甲基以外的有機基團係較佳為：碳數2以上之烷基(乙基等)、多氟烷基、苯基、具有雜原子(氧原子、氮原子等)之有機基團(特別是具有反應性基團(環氧基、胺基等)之有機基團)等。

$R^1 \sim R^5$ 全為甲基之矽酮油係稱為二甲基矽酮油。又， $R^1 \sim R^5$ 之一部分為苯基且其他為甲基之矽酮油稱為甲基苯基矽酮油； $R^1 \sim R^5$ 之一部分為氫原子且其他為甲基之矽酮油則稱為甲基氫矽酮油。此外， $R^1 \sim R^5$ 之一部分為長鏈烷基(以碳數6~22之直鏈烷基為佳。)、具有雜原子(氧原子、氮原子

等)之有機基團、具有鹵素原子(氟原子等)之有機基團等，並且其他為甲基之矽酮油則稱為改質矽酮油。於本發明中，矽酮油亦包含改質矽酮油。改質矽酮油係依甲基以外之有機基團的種類或具有該有機基團所具有的反應性基團之種類，而被稱為例如：環氧改質矽酮油、羧基改質矽酮油、長鏈烷基改質矽酮油、胺基改質矽酮油、聚醚改質矽酮油等。本發明中的矽酮油，從含氧化鋁之氧化矽膜之膜沈積效率的觀點來看，係以環氧改質矽酮油或長鏈烷基改質矽酮油為佳，且以長鏈烷基改質矽酮油特佳。

式(1)中的 n 係表示聚合度，以 $R^1 \sim R^5$ 相同的矽酮油間來作比較的話，通常 n 變得越大則其黏度會變得越高。因此，可藉由矽酮油的黏度來測量其 n 值(亦即分子量)，且該分子量係稱為黏度換算分子量。本發明中的矽酮油係以黏度換算分子量為3500~130000之矽酮油為佳，且以黏度換算分子量為3500~100000之矽酮油更佳，又以黏度換算分子量為6000~55000之矽酮油又更佳。

若矽酮油之黏度換算分子量在3500以上，在塗布液附著於玻璃基板或玻璃帶之前會較難氣化，而使得含氧化鋁之氧化矽膜之膜沈積效率變佳。當矽酮油之黏度換算分子量在130000以下時，可將霧度抑制得較低，而可將穿透率維持得較高。又，使矽酮油的黏度不過高，則操作性佳。

矽酮油之黏度換算分子量係藉由下述程序來求出。

(I) 求出矽酮油之動力黏度 η (25°C 及 40°C)。

(II) 當動力黏度 η 在 100mm²/秒以上時，從下式(2)的

Barry式求出分子量M。而在動力黏度 η 小於100mm²/秒時，則從下式(3)的Warrik式求出分子量M。

$$\log \eta^{CS/25^{\circ}C} = 1.00 + 0.0123M^{0.5} \quad \cdot \cdot \cdot (2);$$

$$\log \eta^{P/40^{\circ}C} = 1.43 \log M - 5.54 \quad \cdot \cdot \cdot (3)。$$

於此，

$\eta^{CS/25^{\circ}C}$ ：於25°C之動力黏度、

$\eta^{P/40^{\circ}C}$ ：於40°C之黏度、

M：黏度換算分子量。

又，除了矽酮油之外，本發明中有機聚矽氧烷可使用可在400~650°C之溫度範圍下於玻璃基板或玻璃帶上熱分解而形成氧化矽之有機聚矽氧烷。該有機聚矽氧烷可舉例如：矽酮樹脂、矽酮橡膠、矽酮彈性體，以及其等之原料(即以矽氧烷鍵結作為骨架之化合物)。

矽酮樹脂係以稱為T單元之3官能性單元作為主要構成單元之硬化性有機聚矽氧烷，且該T單元係將1個有機基團與矽原子鍵結而成的以R⁶SiO_{3/2}表示的3官能性單元(但，R⁶表示與前述R¹~R⁵相同的有機基團)。矽酮樹脂除了T單元之外亦可具有前述D單元。此外，亦可具有稱為Q單元之4官能性單元(以SiO_{4/2}表示。)或前述M單元。可將硬化前之矽酮樹脂作為本發明中的有機聚矽氧烷使用。矽酮橡膠或矽酮彈性體係將交聯性有機聚矽氧烷(例如，具有交聯性有機基團(乙烯基等)之有機聚矽氧烷、具有鍵結有矽烷醇基或水解性基之矽原子的有機聚矽氧烷等。)進行交聯而得之聚合物，且可使用該經交聯的聚合物或其原料(即交聯性有機

聚矽氧烷)作為本發明中的有機聚矽氧烷。

在將包含有機聚矽氧烷之塗布液塗布於玻璃基板時，本發明中所使用的有機聚矽氧烷較佳為以昇溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加熱後的主要發熱尖峰在 300°C 以上且在小於塗布塗布液時之玻璃基板溫度之範圍之有機聚矽氧烷。又，在將包含有機聚矽氧烷之塗布液塗布於玻璃帶時，本發明中所使用的有機聚矽氧烷較佳為以昇溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加熱後的主要發熱尖峰在 300°C 以上且在小於塗布液塗布位置之玻璃帶溫度之範圍之有機聚矽氧烷。以下，將以昇溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加熱有機聚矽氧烷後的主要發熱尖峰所顯示之位置的溫度記為發熱尖峰溫度。

在該發熱尖峰溫度以上，有機聚矽氧烷會進行熱分解而形成氧化矽。因此，要使用具有比塗布液塗布時之玻璃基板溫度或塗布液塗布位置之玻璃帶溫度更低的發熱尖峰溫度之有機聚矽氧烷。反過來說，在使用具有某發熱尖峰溫度的有機聚矽氧烷時，要將擬塗布塗布液之玻璃基板溫度設為大於該發熱尖峰溫度之溫度，且令玻璃帶上塗布塗布液之位置為玻璃帶成為大於該發熱尖峰溫度之溫度的位置。

塗布塗布液時的玻璃基板溫度或塗布液塗布位置之玻璃帶溫度係 $400\sim 650^{\circ}\text{C}$ 。因此，本發明中所使用的有機聚矽氧烷，其發熱尖峰溫度係起碼要從小於 650°C 者來做選擇。

此外，若玻璃基板或玻璃帶之溫度，與有機聚矽氧烷之發熱尖峰溫度接近時，形成氧化矽之熱分解反應速度會

變慢，而會有殘存碳化物等副產物之虞，且亦會有生產性變得不足之虞。兩者之溫度差以在30°C以上為佳，且以在50°C以上更佳，而為了能得到充分的反應速度，則以在100°C以上又更佳。若考慮到該條件，本發明所使用的有機聚矽氧烷較佳係選自於下述者：發熱尖峰溫度在300°C以上且在小於塗布塗布液時之玻璃基板或塗布液塗布位置之玻璃帶的溫度之範圍的有機聚矽氧烷。

藉由使發熱尖峰溫度在300°C以上，在以噴霧法所產生的噴霧等來塗布塗布液時，會減少有機聚矽氧烷在到達玻璃基板或玻璃帶的表面即熱分解之可能性。若發熱尖峰溫度小於塗布液塗布時之玻璃基板或塗布液塗布位置的玻璃帶之溫度，有機聚矽氧烷在到達玻璃基板或玻璃帶表面後會迅速地產生膜形成反應，而可以良好的膜沈積效率在玻璃基板或玻璃帶上形成含氧化鋁之氧化矽膜。

(有機鋁錯合物)

本發明中的有機鋁錯合物，只要是可在前述溫度範圍之溫度下的玻璃基板或玻璃帶上進行熱分解而形成氧化鋁者即可。特別是，較佳為有機鋁錯合物呈液狀者、可溶解於液狀介質中而形成溶液者，或可分散於液狀介質中而形成分散液者。

本發明中的有機鋁錯合物可列舉：乙醯丙酮酸鋁、鋁雙乙基乙醯乙酸鹽單乙醯丙酮酸鹽、鋁-二-正丁氧基-單乙基乙醯乙酸鹽、鋁-二-異丙氧化物-單甲基乙醯乙酸鹽、二異丙氧基鋁乙基乙酸鹽等，且從含氧化鋁之氧化矽膜的膜

沈積效率佳的觀點來看，以乙醯丙酮酸鋁特佳。

(液狀介質)

使用於前驅物之溶液的液狀介質，可列舉可溶解前驅物之溶劑，且可舉例如烴類(例如，飽和脂肪族烴、芳香族烴等。)、不飽和烴、二氯乙烷、三氯乙烷、氯苯、二甲基甲醯胺、甲醇、乙醇、丙酮、環己酮、乙醯丙酮等。

前驅物之分散液(包含乳化液)所使用的液狀介質，可列舉無法溶解前驅物者，具體而言可列舉水。又，亦可依前驅物的種類來使用不溶解該前驅物的有機溶劑，且有機溶劑可列舉前述溶劑。

在藉由噴霧法所產生的噴霧等來塗布塗布液時，塗布液中的液狀介質亦可為在到達玻璃基板或玻璃帶的表面前即會蒸發去除者，且亦可為塗布液在到達高溫玻璃基板或玻璃帶的表面後才會蒸發去除者。為了在玻璃基板或玻璃帶上形成均勻的含氧化鋁之氧化矽膜，較佳在玻璃基板或玻璃帶上形成前驅物之膜後，前驅物才會進行熱分解者。為此，較佳係使用沸點較高的液狀介質，而在玻璃基板或玻璃帶上形成包含液狀介質的前驅物之膜後，使液狀介質蒸發。

液狀介質之沸點以在60℃以上為佳，且以在65℃以上更佳。若液狀介質之沸點在60℃以上，則塗布液會難以在附著於高溫玻璃基板或玻璃帶的表面前即氣化，而使得含氧化鋁之氧化矽膜之膜沈積效率變佳。液狀介質只要是具有比經塗布的玻璃基板或玻璃帶之表面的溫度更低的沸

點，其沸點上限即無限制。然而，通常係使用具有小於300℃之沸點的液狀介質。為了在玻璃基板或玻璃帶上迅速地蒸發去除，液狀介質之沸點以在250℃以下為佳。液狀介質更佳的沸點為80~200℃。

(塗布液)

塗布液係包含有機聚矽氧烷及有機鋁錯合物者，且從含氧化鋁之氧化矽膜之膜沈積效率及塗布液之黏度(操作性)的觀點來看，較佳更包含有液狀介質。但，若有機聚矽氧烷之黏度已夠低的話，並不一定必須要包含液狀介質。

塗布液之膜成分濃度(塗布液中的膜成分之前驅物的濃度)，從含氧化鋁之氧化矽膜之膜沈積效率及塗布液之黏度(操作性)的觀點來看，以5~90質量%為佳，且以10~80質量%更佳。

在塗布液之膜成分(塗布液中的膜成分之前驅物)的100質量%中，有機聚矽氧烷之比例以5~90質量%為佳，且以10~80質量%更佳。若有機聚矽氧烷之比例在5質量%以上，則可將含氧化鋁之氧化矽膜之折射率抑制得很低。若有機聚矽氧烷之比例在90質量%以下，則可使附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板的耐濕性良好。

有機鋁錯合物相對於有機聚矽氧烷含量之含量，用質量比計以0.005~0.25為佳，且以0.005~0.1更佳。若有機鋁錯合物相對於有機聚矽氧烷含量之含量用質量比計在0.005以上，則可使附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板的耐濕性良好。又，若有機鋁錯合物相對於有機聚矽氧烷含量之

含量用質量比計在0.25以下，則可將含氧化鋁之氧化矽膜之折射率抑制得很低。

(塗布液之塗布)

塗布液之塗布係藉由將由液狀的前驅物所構成之塗布液，或是由前驅物之溶液或分散液所構成的塗布液塗布於玻璃基板或玻璃帶上來進行。

從可以良好的生產效率來生產具有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板的觀點來看，塗布液之塗布方法以使用噴嘴(例如噴槍等)將包含前驅物及液狀介質之塗布液噴霧之噴霧法為佳。

藉由噴霧法之具體塗布方法可列舉下述方法(i)、(ii)等，而從步驟數較少而可以良好的生產效率來生產具有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板的觀點來看，以方法(ii)為佳。

(i)一邊在經固定的玻璃基板上方便噴嘴移動，且一邊從噴嘴對玻璃基板噴霧塗布液的方法。

(ii)從設置在於一方向上移動的玻璃帶處在後述溫度範圍之位置上的噴嘴，對玻璃帶噴霧塗布液的方法。特別是，對於在浮浴中成形熔融玻璃而得到的玻璃帶，以在浮浴與徐冷步驟之間或是在徐冷步驟中噴霧塗布液為佳。

塗布塗布液時的玻璃基板或玻璃帶之溫度係400~650℃，於處在該溫度範圍之玻璃基板或玻璃帶上，前驅物會進行熱分解而形成氧化物。塗布塗布液時的玻璃基板或玻璃帶之溫度以500~650℃更佳。當玻璃基板或玻璃帶之溫度

小於400℃，由於要將玻璃基板上的前驅物熱分解成氧化物會耗費很多時間，故生產性低。若玻璃基板或玻璃帶之溫度在650℃以下，係會成為在玻璃帶從浮浴搬出的地點(而非在浮浴內)進行的塗布液噴霧，因此，噴霧中汙染浮浴內的環境氣體的可能性會較少。

於此，玻璃基板或玻璃帶之溫度係指塗布塗布液之側的表面溫度。

於玻璃帶上塗布塗布液時，係於玻璃帶處在400~650℃之溫度範圍內的位置上，對玻璃帶塗布塗布液。塗布塗布液的位置，係以玻璃帶處在500~650℃之溫度範圍內的位置上更佳。當以浮法製造玻璃基板時，剛進行完浮浴後的位置之玻璃帶溫度，雖取決於玻璃基板之玻璃組成，但通常在鈉鈣玻璃的情況下為650℃左右，因此塗布塗布液的位置之玻璃帶溫度在現實上不會大於650℃。移出浮浴後的玻璃帶係於徐冷步驟進行徐冷，於徐冷步驟中冷卻至400℃以下。

前驅物會在玻璃基板或玻璃帶上進行熱分解而形成氧化物。此時，於熱分解環境氣體必須有氧的存在。在無氧之環境氣體下，有機聚矽氧烷會容易解聚成低分子量的有機聚矽氧烷，且由於低分子量的有機聚矽氧烷係低沸點的化合物故容易氣化。因此，在無氧之環境氣體下，有機聚矽氧烷並不會形成氧化矽而會容易氣化而逸失。因此，前驅物之熱分解係在含氧環境氣體(例如空氣、大氣等環境氣體)下進行。當對以浮法進行成形的玻璃帶塗布塗布液時，

其塗布位置係設在浮浴出口以後的位置。浮浴內由於通常保持有還原環境氣體，因此即使對浮浴內部的玻璃帶塗布塗布液仍難以生成含氧化鋁之氧化矽膜。而在浮浴出口以後，即便從浮浴逸出的還原性氣體混入到空氣中，通常仍處在存在有足以生成氧化物的氧之環境氣體中。又，浮浴出口以後的玻璃帶係轉移至徐冷裝置(徐冷爐等)，該徐冷裝置之內部環境氣體亦通常為加熱空氣環境氣體。因此，對玻璃帶塗布塗布液的位置係以設置在浮浴與徐冷步驟之間的位置(亦即，浮浴與徐冷爐之間的位置)，或是在徐冷步驟中的位置為佳。

塗布液之塗布量以可使含氧化鋁之氧化矽膜之最薄層部分厚度成為10~300nm之量為佳。

含氧化鋁之氧化矽膜之厚度以10~300nm為佳。此厚度在該範圍內的含氧化鋁之氧化矽膜作為抗反射膜係十分有用。

再者，如此厚度的含氧化鋁之氧化矽膜具有300nm以上的凸部分亦無妨。然而，在形成以抗反射以外者作為目的的含氧化鋁之氧化矽膜時，含氧化鋁之氧化矽膜之厚度並不限定於上述範圍內。

(作用效果)

以上所說明的本發明附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板的製造方法中，由於係將包含有機聚矽氧烷及有機鋁錯合物的塗布液塗布於業經加熱的玻璃基板或玻璃帶上，因此可以比濺鍍法或CVD法更佳的生產效率形成含氧化鋁

之氧化矽膜。又，由於將有機聚矽氧烷作為前驅物使用，如專利文獻1所記載般，可在不使用用來提高有機聚矽氧烷之反應性的特定有機金屬化合物(例如：有機鈦化合物、有機鋇化合物或有機錫化合物)的情況下，形成以氧化矽作為主成分的薄膜。又，該以氧化矽作為主成分的膜由於包含有氧化鋁，因此耐濕性優異。又，由於氧化鋁之折射率比特定金屬氧化物(氧化鈦、氧化鋇、氧化錫)更低，因此含氧化鋁之氧化矽膜之折射率，相較於包含特定金屬氧化物之氧化矽膜可抑制得更低。藉此，可以良好的生產效率製造光反射率低、折射率低，且耐濕性優異的具有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板。

又，藉由本發明的製造方法而得到的附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板中，由於玻璃基板表面被無機氧化物薄膜所覆蓋，因此可抑制在玻璃基板之表面上的燒傷之發生。

實施例

以下，雖藉由實施例更詳細地說明本發明，但本發明當不為該等實施例所限定。

例1~5係實施例。

(發熱尖峰溫度)

使用TG-DTA(BRUKER axs公司製，ASC 7000S)對矽酮油測量使其以昇溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 從 25°C 升溫至 700°C 時所呈現的發熱尖峰，且令該發熱尖峰中最高的峰值的溫度為發熱尖峰溫度。

(動力黏度)

矽酮油之動力黏度(25℃及40℃)係藉由依據JIS Z8803(1991年)之烏氏黏度計(Ubbelohde viscometer)來測量。

(反射率)

使用分光光度計(日立高科技公司製，U4100)，測量於波長300~1200nm之光中的玻璃基板之單面反射率。在塗布有塗布液時，測量經塗布面的玻璃基板之單面反射率。使用積分球來進行反射光的檢測，而測量亦包括擴散反射光之反射率。

(反射率減低量)

從未形成含氧化鋁之氧化矽膜的玻璃基板在波長500~550nm中的反射率之平均值，減去形成有含氧化鋁之氧化矽膜的玻璃基板在波長500~550nm中的反射率之平均值，而求得反射率之差(反射率減低量)。

(穿透率)

使用分光光度計(日立高科技公司製，U4100)，測量於波長300~1200nm之光中的玻璃基板之穿透率。使用積分球來進行穿透光之檢測，測量亦包含擴散穿透光之穿透率。

(穿透率增加量)

從形成有氧化矽膜或含氧化鋁之氧化矽膜的玻璃基板在波長500~550nm中的穿透率之平均值，減去未形成氧化矽膜及含氧化鋁之氧化矽膜的玻璃基板在波長500~550nm中的穿透率之平均值，而求得穿透率之差(穿透率增加量)。

(暴露試驗)

於高度加速壽命試驗裝置(ESPEC公司製，EHS-211M)內，放入形成有氧化矽膜或含氧化鋁之氧化矽膜的玻璃基板，且以溫度：110℃、相對濕度：85%RH、暴露時間：48時間的條件進行暴露試驗。

(耐濕性)

從前述暴露試驗前的形成有氧化矽膜或含氧化鋁之氧化矽膜的玻璃基板之穿透率增加量a，減去暴露試驗後的形成有氧化矽膜或含氧化鋁之氧化矽膜的玻璃基板之穿透率增加量b，而求得數值(a-b)。該數值越小則耐濕性越優異。

(折射率)

準備形成有含氧化鋁之氧化矽膜的玻璃基板，使用反射分光膜厚計(大塚電子公司製，Photol FE-3000)，測量於波長633nm中的從膜表面起算膜厚70~100nm之部分的5點，並令其平均值為折射率。

[例1~4]

將長鏈烷基改質矽酮油(信越矽酮公司製，X-22-7322；發熱尖峰溫度：480℃；黏度換算分子量：6000)及乙醯丙酮酸鋁(純正化學公司製)之甲苯(純正化學公司製，沸點：110.7℃)溶液(乙醯丙酮酸鋁：50質量%；甲苯：50質量%)溶解於正癸烷(關東化學公司製，沸點：174.1℃)中，而得到以表1所示膜成分濃度及表1所示比例含有的有機聚矽氧烷及有機鋁錯合物的塗布液。又，於上述塗布液中相對於矽酮油含量之乙醯丙酮酸鋁含量，於例1中係設為0.007，

於例2中係設為0.021，於例3中係設為0.071，且於例4中係設為0.214。

塗布裝置係使用KM-100(SPD研究所公司製)。玻璃基板係使用10cm×10cm×3mm之鈉鈣玻璃(旭硝子公司製)。於此，於波長633nm中的玻璃基板之折射率為1.51。

將玻璃基板載置於載台上，載台裡面側係以不與載台接觸的方式設置加熱器。藉由加熱器之輻射熱，藉著載台將玻璃基板加熱至600℃。玻璃基板之溫度係藉由使熱電偶與玻璃基板之一側面接觸來進行測量。由於在以噴槍噴霧塗布液前已以充分時間加熱玻璃基板，因此於此所測量的溫度可視為與玻璃基板的表面溫度大致相同。

將玻璃基板昇溫至600℃後，如第1圖所示，一邊使噴槍12於玻璃基板10之上方以S1~S3三個階段移動，一邊從噴槍12對玻璃基板10上噴霧塗布液。將S1~S3三個階段作為1循環，而以5循環進行塗布。又，從噴槍12噴霧塗布液時，調節對噴槍12的送液壓力以使得送液速度成為0.4~0.6mL/秒，而令噴霧壓力為0.1MPa。各階段中的塗布時間係設為10秒。再者，係在藉由防爆裝置圍繞載台、玻璃基板、噴槍的狀態下進行噴霧，且環境氣體溫度則並未進行調整。

測量形成有含氧化鋁之氧化矽膜的玻璃基板之反射率減低量、穿透率增加量。又，評定耐濕性。將結果示於表1。

【表 1】

例	塗布液			評定				
	塗布液之膜成分濃度 [質量%]	塗布液中 有機聚矽氧烷 之比例 [質量%]	塗布液中之 有機鉛錯合物 之比例 [質量%]	反射率 減低量 [%]	暴露試驗前 透率 增加量a [%]	暴露試驗後 透率 增加量b [%]	耐濕性 (a-b)	折射率 (n)
1	70.5	70	0.5	1.99	1.91	1.73	0.18	1.38
2	71.5	70	1.5	2.07	1.76	1.38	0.38	1.41
3	75.0	70	5.0	1.99	1.64	1.30	0.34	1.41
4	85.0	70	15.0	1.32	1.07	0.74	0.34	1.42

從表1可知，藉由本發明製造方法製得之附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板的折射率係低至1.38~1.42。如上述所述，作為高穿透玻璃知玻璃基板的折射率一般為1.51~1.53。因此，藉由本發明的製造方法製得之附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板的折射率比作為一般高穿透玻璃之玻璃基板的折射率更低。據此，若藉由本發明附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板的製造方法，可提供充分具有低反射性的附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板。

此外，從表1可知，藉由本發明製造方法製得之附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板的耐濕性試驗結果之數值係低至0.18~0.38，耐濕性亦優異。因此，藉由本發明的製造方法製得之附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板可在高濕度下長期使用。據此，藉由本發明附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板的製造方法，可提供信賴性高的附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板。

[例5]

使用第2圖所示的玻璃製造裝置來製造形成有含氧化鋁之氧化矽膜的玻璃基板。玻璃製造裝置20係具有：熔解窯22，其係熔解玻璃原料而作成熔融玻璃30；浮浴26，其藉由使從熔解窯22供給的熔融玻璃30浮在熔融錫24表面上，以將熔融玻璃30成形為擬成為玻璃基板的玻璃帶32；徐冷爐28，其係將該玻璃帶32進行徐冷；空氣式噴槍34，其係設置於浮浴26之出口與徐冷爐28之入口間，且以在玻璃帶32上方570mm的高度來設置。從徐冷爐28移出的玻璃

帶32係藉由圖未顯示的切斷裝置切斷而作成玻璃基板。

將長鏈烷基改質矽酮油(信越矽酮公司製，X-22-7322、發熱尖峰溫度：480℃；黏度換算分子量：6000)及乙醯丙酮酸鋁(純正化學公司製)之甲苯(純正化學公司製，沸點：110.7℃)溶液(乙醯丙酮酸鋁：50質量%；甲苯：50質量%)溶解於正癸烷(關東化學公司製，沸點：174.1℃)中，而製備固狀部分濃度：70.5質量%，固狀部分中乙醯丙酮酸鋁之比例：0.5質量%，乙醯丙酮酸鋁相對於長鏈烷基改質矽酮油之質量比：0.007的塗布液。

搬送速度：對以4.2m/分鐘移動的玻璃帶32，於浮浴26及徐冷爐28之間玻璃帶32之表面溫度為600℃的位置上，以送液速度：36kg/小時、噴霧壓力：4.5kg/cm²的條件，從噴槍34噴霧塗布液，而在玻璃帶32上形成矽酮油之膜，其後，使矽酮油熱分解而在玻璃帶32上形成含氧化鋁之氧化矽膜。於此，在波長633nm中的玻璃帶32之折射率為1.51。

產業上之可利用性

若藉由本發明的製造方法，特別是可製造耐濕性優異、光穿透率高、折射率低的附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板，且藉由該方法製得之附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板作為太陽電池用覆蓋玻璃、顯示器用保護板、汽車用玻璃、鐵路車輛用玻璃、船舶用玻璃、建材用玻璃等係十分有用。

再者，將於2010年6月11日提申之日本專利申請案2010-134186號之說明書、申請專利範圍、圖式及摘要之全

內容引用至此，而作為本發明之揭示內容併入。

【圖式簡單說明】

【第1圖】顯示實施例中塗布方法之一例的斜視圖。

【第2圖】顯示實施本發明製造方法的玻璃製造裝置之一例的概略圖。

【主要元件符號說明】

10：玻璃基板

12：噴槍

20：玻璃製造裝置

22：熔解窯

24：熔融錫

26：浮浴

28：徐冷爐

30：熔融玻璃

32：玻璃帶

34：空氣式噴槍

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：100120361

C03C 17/30 (2006.01)

※ 申請日：※IPC分類：

C03B 18/02 (2006.01)

100.6.10

一、發明名稱：(中文/英文)

附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板的製造方法

二、中文發明摘要：

本發明係提供一種製造附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板的方法，其可在高溫玻璃基板或玻璃帶上直接形成耐濕性優異的含氧化鋁之氧化矽膜，而可以良好生產效率製造折射率低、光穿透率高的附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板。

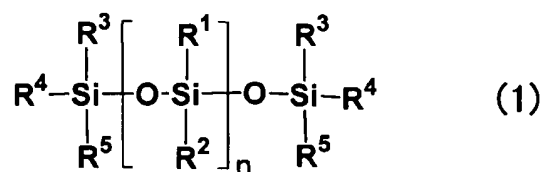
本發明係(1)將包含有機聚矽氧烷及有機鋁錯合物之塗布液塗布在處於400~650°C之溫度範圍內的玻璃基板上，而在玻璃基板上形成含氧化鋁之氧化矽膜；或是(2)在將熔融玻璃形成玻璃帶，且將玻璃帶進行徐冷，隨後將其切斷而製造玻璃基板之玻璃基板的製造方法中，於玻璃帶處在400~650°C之溫度範圍內的位置，將包含有機聚矽氧烷及有機鋁錯合物之塗布液塗布在玻璃帶上，而在玻璃帶上形成含氧化鋁之氧化矽膜。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板的製造方法，其特徵在於：將包含有機聚矽氧烷及有機鋁錯合物之塗布液塗布在處於 $400\sim 650^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內的玻璃基板上，而在玻璃基板上形成含氧化鋁之氧化矽膜。
2. 如申請專利範圍第 1 項之製造方法，係使用下述者來作為有機聚矽氧烷：以昇溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加熱後的主要發熱尖峰在 300°C 以上且在小於塗布塗布液時之玻璃基板溫度之範圍內者。
3. 如申請專利範圍第 2 項之製造方法，其中有機聚矽氧烷以昇溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加熱後的主要發熱尖峰溫度與塗布塗布液時之玻璃基板溫度之差在 30°C 以上。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之製造方法，其中塗布液更包含液狀介質。
5. 如申請專利範圍第 4 項之製造方法，其中液狀介質之沸點在 60°C 以上。
6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之製造方法，其中有機聚矽氧烷係矽酮油(silicone oil)。
7. 如申請專利範圍第 6 項之製造方法，其中前述矽酮油係以下式(1)表示的矽酮油：

【化 3】



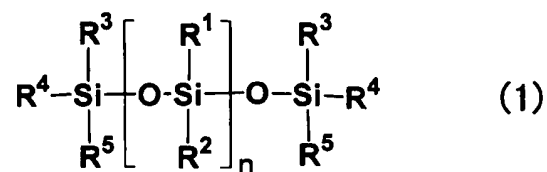
(於式(1)中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 表示有機基團或氫原子， n 表示 1 以上的整數，當 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 為有機基團時，該等有機基團可相同亦可不同)。

8. 如申請專利範圍第 6 或 7 項之製造方法，其中矽酮油之黏度換算分子量為 3500~130000。
9. 如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之製造方法，其中相對於塗布液中之有機聚矽氧烷之含量，有機鋁錯合物之含量以質量比計係 0.005~0.25。
10. 一種附有含氧化鋁之氧化矽膜之玻璃基板的製造方法，係將熔融玻璃成形成玻璃帶，且將玻璃帶進行徐冷，隨後將其切斷而製造玻璃基板者，其特徵在於：於玻璃帶處在 400~650°C 之溫度範圍內的位置，將包含有機聚矽氧烷及有機鋁錯合物之塗布液塗布在玻璃帶上，而在玻璃帶上形成含氧化鋁之氧化矽膜。
11. 如申請專利範圍第 10 項之製造方法，其係於浮浴(float bath)中將熔融玻璃成形成玻璃帶，並在浮浴與徐冷步驟間或在徐冷步驟中塗布塗布液。
12. 如申請專利範圍第 10 或 11 項之製造方法，係使用下述者來作為有機聚矽氧烷：以昇溫速度 10°C/min 加熱後的主要發熱尖峰在 300°C 以上且在小於塗布液塗布位置

之玻璃帶溫度之範圍者。

13. 如申請專利範圍第 12 項之製造方法，其中有機聚矽氧烷以昇溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加熱後的主要發熱尖峰溫度與塗布液塗布位置之玻璃帶溫度之差在 30°C 以上。
14. 如申請專利範圍第 10 至 13 項中任一項之製造方法，其中塗布液更包含液狀介質。
15. 如申請專利範圍第 14 項之製造方法，其中液狀介質之沸點在 60°C 以上。
16. 如申請專利範圍第 10 至 15 項中任一項之製造方法，其中有機聚矽氧烷係矽酮油(silicone oil)。
17. 如申請專利範圍第 16 項之製造方法，其中前述矽酮油係以下式(1)表示的矽酮油：

【化 4】



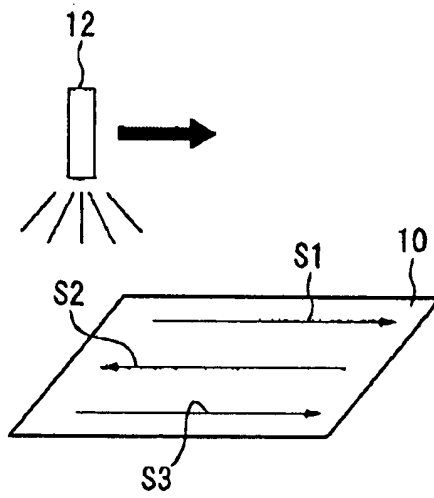
(於式(1)中， $\text{R}^1\sim\text{R}^5$ 表示有機基團或氫原子， n 表示 1 以上的整數，當 $\text{R}^1\sim\text{R}^5$ 為有機基團時，該等有機基團可相同亦可不同)。

18. 如申請專利範圍第 16 或 17 項之製造方法，其中矽酮油之黏度換算分子量為 3500~130000。
19. 如申請專利範圍第 10 至 18 項中任一項之製造方法，其中相對於塗布液中之有機聚矽氧烷之含量，有機鋁錯

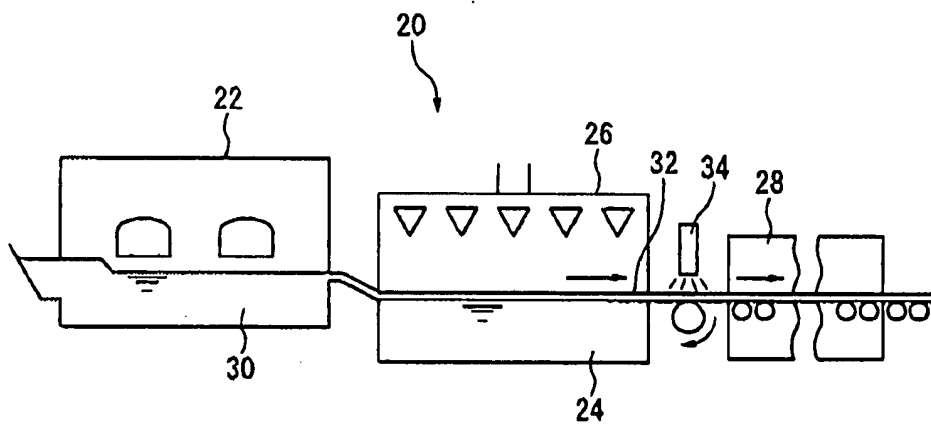
合物之含量以質量比計係 0.005~0.25。

，
，
，
，

第1圖



第2圖



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

20：玻璃製造裝置

22：熔解窯

24：熔融錫

26：浮浴

28：徐冷爐

30：熔融玻璃

32：玻璃帶

34：空氣式噴槍

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無