



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I594961 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：100127659 (22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 05 日

(51)Int. Cl. : C03B27/03 (2006.01) A61L2/16 (2006.01)

(30)優先權：2010/08/06 美國 61/371,364
2011/07/21 美國 61/510,245

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

(72)發明人：包銳里 尼可法西 BORRELLI, NICHOLAS FRANCIS (US)；莫斯 大位拉普
MORSE, DAVID LATHROP (US)；希那拉 瓦基沙 SENARATNE, WAGEESHA
(LK)；魏立 服倫司 VERRIER, FLORENCE (US)；魏穎 WEI, YING (US)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

(56)參考文獻：
US 2007/0003603A1

審查人員：鐘文宏

申請專利範圍項數：44 項 圖式數：8 共 62 頁

(54)名稱

經塗覆之抗微生物的化學強化玻璃及其製造方法

COATED, ANTIMICROBIAL, CHEMICALLY STRENGTHENED GLASS AND METHOD OF MAKING

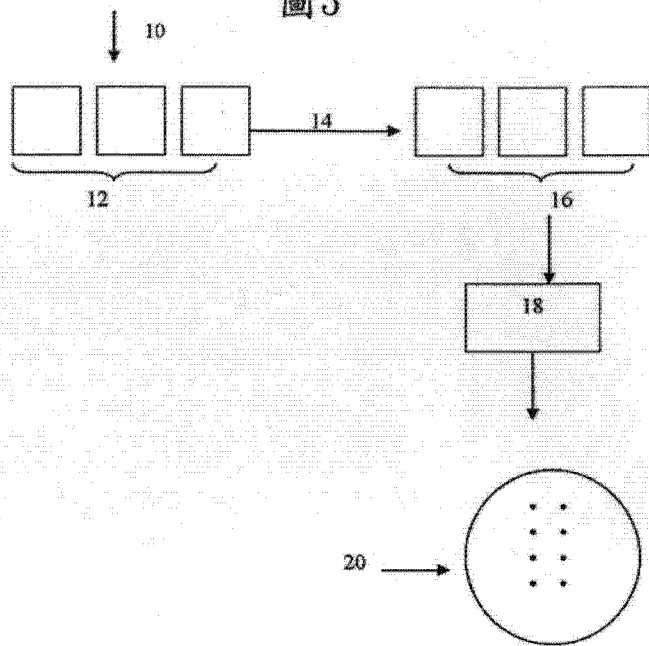
(57)摘要

本發明揭示內容係關於具有抗微生物特性之化學強化玻璃以及關於製造此種玻璃的方法。尤其，本發明揭示內容係關於具有抗微生物特性之化學強化玻璃以及玻璃上的低表面能量塗層不會和玻璃的抗微生物特性起干擾。在玻璃表面上抗微生物 Ag 離子濃度範圍從大於 0 至 $0.047\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。玻璃具有特別的應用例如作為抗微生物棚架，工作檯面以及用在實驗室、醫院和其他處理生物物質設施之其他應用，其中玻璃顏色並非考慮因素。

The disclosure is directed to a chemically strengthened glass having antimicrobial properties and to a method of making such glass. In particular, the disclosure is directed to a chemically strengthened glass with antimicrobial properties and with a low surface energy coating on the glass that does not interfere with the antimicrobial properties of the glass. The antimicrobial has an Ag ion concentration on the surface in the range of greater than zero to $0.047\mu\text{g}/\text{cm}^2$. The glass has particular applications as antimicrobial shelving, table tops and other applications in hospitals, laboratories and other institutions handling biological substances, where color in the glass is not a consideration.

指定代表圖：

圖3



符號簡單說明：

10 . . . 加入濃度為

1×10^6 細胞/ml 的

400 μ l 細菌懸浮液

12 . . . 樣本片

14 . . . 以

PARAFILM[®] 覆蓋其
上有細菌懸浮液的玻
璃片

16 . . . 以

PARAFILM[®] 覆蓋的
玻璃片

18 . . . 在 37°C 培養
6 小時

20 . . . 計算菌落數

申請案號：100127659

申請日：2011 年 08 月 05 日

IPC 分類：C03B-027/03

A61L-002/16

公告本

【發明摘要】

【中文發明名稱】經塗覆之抗微生物的化學強化玻璃及其製造方法

【英文發明名稱】COATED, ANTIMICROBIAL, CHEMICALLY

STRENGTHENED GLASS AND METHOD OF MAKING

【中文】本發明揭示內容係關於具有抗微生物特性之化學強化玻璃以及關於製造此種玻璃的方法。尤其，本發明揭示內容係關於具有抗微生物特性之化學強化玻璃以及玻璃上的低表面能量塗層不會和玻璃的抗微生物特性起干擾。在玻璃表面上抗微生物 Ag 離子濃度範圍從大於 0 至 $0.047 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。玻璃具有特別的應用例如作為抗微生物棚架，工作檯面以及用在實驗室、醫院和其他處理生物物質設施之其他應用，其中玻璃顏色並非考慮因素。

【英文】The disclosure is directed to a chemically strengthened glass having antimicrobial properties and to a method of making such glass. In particular, the disclosure is directed to a chemically strengthened glass with antimicrobial properties and with a low surface energy coating on the glass that does not interfere with the antimicrobial properties of the glass. The antimicrobial has an Ag ion concentration on the surface in the range of greater than zero to $0.047 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. The glass has particular applications as antimicrobial shelving, table tops and other applications in hospitals, laboratories and other institutions handling biological substances, where color in the glass is not a consideration.

申請案號：100127659

申請日：2011 年 08 月 05 日

IPC 分類：C03B-027/03

A61L-002/16

【指定代表圖】第（ 3 ）圖。

【代表圖之符號簡單說明】

- 1 0 加入 濃 度 爲 1×10^6 細 胞 / m l 的 $400 \mu l$ 細 菌
懸 浮 液
- 1 2 樣 本 片
- 1 4 以 P A R A F I L M[®] 覆 蓋 其 上 有 細 菌 懸 浮 液 的 玻
璃 片
- 1 6 以 P A R A F I L M[®] 覆 蓋 的 玻 璃 片
- 1 8 在 37°C 培 養 6 小 時
- 2 0 計 算 菌 落 數

【特徵化學式】

【發明說明書】

【中文發明名稱】經塗覆之抗微生物的化學強化玻璃及其製造方法

【英文發明名稱】COATED, ANTIMICROBIAL, CHEMICALLY

STRENGTHENED GLASS AND METHOD OF MAKING

【技術領域】

【0001】 本案揭示是關於具有抗微生物特性的化學強化玻璃，以及製造此種玻璃的方法。尤其，本案揭示是關於具有抗微生物特性，以及玻璃上的功能塗層不會和玻璃的抗微生物特性起干擾作用的無色透明化學強化玻璃。

【先前技術】

【0002】 幾個世紀以來，甚至在還不知道細菌、病毒和微生物存在之前，人類就已經知道金屬銀的「健康特性」（也就是說，其抗腐蝕、抗菌、抗病毒、抗微生物的效果）。在古代，一直到中古世紀，照顧病人或受傷者時會使用銀器。例如，E. Bradford在「*The Great Siege* [Malta, 1565]」（New York, Harcourt, Brace & World Inc., 1961, pp.190-191）中描述在馬爾他島教會慈善團體之團員的工作：「雖然他們的手術很簡單，雖然他們在很多方面是無知的，但他們至少了解衛生的基本原理。在醫院中，在一般正常條件下，有錢人和窮人，武士和平民，都是使用銀盤，以增加醫院的禮儀和病人的清潔，即使在圍城期間，也做了這些嘗試，以適度照顧好病人」

[Internal quotation from Francisco Balbi de Correggio, 「*La verdadera relación de todo lo que el año de MDLXV ha sucedido en la Isla de Malta*」, (Barcelona, 1568)]。

【0003】 後來我們發現真正的殺菌劑並不是金屬銀，而是整個金屬銀表面上的銀離子。因此，使用銀器的效用可歸因於銀離子從整個銀器遷移到消耗的食物和飲品中。知道了銀離子是真正「抗菌的」，多年以來我們就使用可溶於水的某種銀鹽(銀硝酸鹽)溶液，作為防腐劑和殺菌劑。直到1980年，我們都使用稀釋的銀硝酸鹽眼滴液在新生兒上，以防止新生兒出生後可能發生的結膜炎，會導致新生兒失明。(這種方式直到使用紅黴素軟膏後才中斷)。

【0004】 近來，使用金屬銀粒子和銀鹽作為提供譬如紗線、織布、玻璃和其他各式材料抗微生物特性的方式，已在專利和技術文獻上描述。Yahoo Lv等人(Polymers for Advanced Technologies, Vol. 19 (1008), pages 1455-1460)說明玻璃片上塗的銀(Ag^0)奈米粒子具有抗菌/抗病毒特性，是因為奈米粒子和細菌細胞的緊密附著。銀(0)粒的主要活動是由於含細菌的水介質內銀離子的產生。Di Nunzio等人在WO 2006/058906說明包括由玻璃、玻璃陶瓷或陶瓷材料製成的至少一個表面層或其一部分的義肢裝置或植入物(也就是說，義肢裝置或植入物的元件)，這些材料包含可和銀離子交換的離子，以及經由「含水溶液銀離子的離子交換處理」的裝置。

Di Nunzio 等人在 J. European Ceramic Society Vol. 24 (2004), pages 2935-2942 討論了表面上含銀的生物活性玻璃，是從稀釋的硝酸銀熔化物藉由離子交換而產生。Verne 等人在 J. Material Science ; Materials Medicine Vol. 20 (2009), pages 733-740 提出了表面塗料生物相容的玻璃測試結果，其說明於 WO 2006/058906。美國專利申請第 7,232,777 號描述了具有抗微生物特性銀粒子表面處理的紗線和織布。

【0005】 銀離子並沒有單一模式的動作。他們在微生物內和廣泛的各種分子處理交互作用，產生抑制成長和感染力耗損的各種效應，造成細胞死亡(細胞毒殺作用)。此種機制是根據所呈現的銀離子濃度，和微生物種類對銀離子的敏感度而定。接觸時間、溫度、pH 值和游離水的呈現都會影響抗微生物活性的速率和程度。然而，活性的範圍非常廣，抵抗性的發展相當低，尤其是在臨床的情況。我們知道銀離子對於 650 種細菌是有效的。

【0006】 現代社會中「觸控螢幕」的興起產生了很多可以躲藏微生物、細菌和病毒的表面，這些微生物可以在人與人之間傳輸。本案揭示是針對玻璃表面，以及玻璃上具有抗微生物特性銀離子的應用，譬如使用在很多種現代裝置，像是 ATM、觸控螢幕電腦、手機、電子書讀取器和類似裝置的護罩玻璃。

【發明內容】

【0007】 本案揭示是關於製造具有抗微生物特性的化學強化玻璃，以及製造此種玻璃的方法。在一項實施例，本案揭示是關於具有抗微生物特性，以及玻璃上的功能塗層不會和玻璃的抗微生物特性起干擾作用的無色透明化學強化玻璃。使用功能塗層可以很容易清潔表面，一般是疏水性的塗層。由於護罩玻璃必須維持很多必需的特性，同時再試著納入抗菌的特性，因而要生產具有抗微生物特性，以及玻璃上具有功能塗層的化學強化玻璃並不是這麼簡單的任務。也應該要了解， Ag 離子和細菌的交互作用是限制在玻璃表面，所以濃度的相關特徵必須以每單位面積來表示。有關離表面譬如 $>5\text{ nm}$ 某些內部點體積濃度的報告並不太重要，這是由於 Ag^{+1} 在室溫下的移動性是可忽略的。

【0008】 本案揭示的另一實施例是關於製造在玻璃表面具有銀離子(Ag^{+1})化學強化玻璃的方法。已提出利用一個步驟(1-步驟)的方法，在包含銀化合物和離子交換鹼金屬化合物的浴池中進行離子交換，其中要被交換的離子比物件中的鹼金屬離子大，在一個步驟中使用這種浴池交換 Ag 離子和較大的離子到玻璃內，形成化學強化、具有壓應力的含銀玻璃。例如，除了銀離子之外，可被交換到玻璃內的鹼金屬離子是鉀離子(K^{+1})。先前技術和我們的實驗顯示，由包含 $0.01\text{ wt}\%$ 到 $5\text{ wt}\%$ 範圍硝酸銀量的硝酸鉀所構成的1-步驟離子交換浴池顯示出明顯的缺

點，其離子交換溫度一般是在 $300-500^{\circ}\text{C}$ ，離子交換時間 >3 小時。最明顯的缺點是，爲了提升殺死細菌和其他微生物的速率，必須在表面上有更高的 Ag 離子濃度，這無法經由一個步驟的處理就完成；更者，當使用1-步驟的方法時，結果會產生明顯的顏色。藉著改變其顯示，例如藉著使其較不清晰或改變顏色，此種顏色會使玻璃不適合用在電子裝置。

【0009】 本文揭示兩個步驟(2-步驟)的方法，以避免1-步驟方法的缺點。2-步驟的方法使用包含離子交換鹼金屬化合物的第一離子交換浴池，其中要被交換的離子比物件中的鹼金屬離子大(化學強化標準的強化方式)，接著使用含銀的第二離子交換浴池進行離子交換，使用含銀的第二離子交換浴池的時間要比第一浴池更短。第二離子交換浴池包含高濃度的銀離子和離子交換鹼金屬化合物，其離子比要被交換物件中的鹼金屬離子大，第二浴池中的銀離子濃度比1-步驟方法的含銀浴池濃度還高。在第一步驟中，較大的鹼金屬離子交換到玻璃中，以形成具有壓應力的玻璃物件，通常在 $300-500^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍離子交換3個小時以上的時間；譬如在 420°C 離子交換5-6個小時。在第二步驟中，更高濃度的銀離子交換到玻璃表面，取代玻璃內的鹼金屬離子到足夠的深度，而不會有明顯的壓應力耗損。在2-步驟方法的一項實施例中，可以在第一和第二離子交換浴池中使用同樣的鹼金屬化合物。在2-步驟方法的特定實施例中，離子交換浴池使用的銀化合物和

鹼金屬化合物都是由硝酸鹽所組成。更者，鉀離子一般也可以和玻璃內的鈉和鋰鹼金屬離子進行離子交換。

【0010】 一般而言，2-步驟方法包括了提供含有離子交換鹼金屬離子的玻璃物件，提供含離子交換鹼金屬化合物的第一離子交換浴池，其離子大於物件中的鹼金屬離子，而且作為第一步驟，玻璃中的鹼金屬離子會和離子交換浴池中的鹼金屬離子進行離子交換。作為第二步驟，此方法進一步包括了提供含1-10 wt%範圍量的硝酸銀第二離子交換浴池，浴池的其餘部分是鹼金屬離子的硝酸鹽，其離子大於至少和第一離子交換浴池的鹼金屬離子一樣大的鹼金屬離子。在一項實施例，第二浴池的暴露期間，也就是說，使用第二浴池的離子交換時間小於30分鐘，以產生小於 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的淺層深度交換。在另一實施例，離子交換時間大於零且小於或等於20分鐘。又在其他實施例，離子交換時間大於零且小於或等於10分鐘。在所有實施例，執行離子交換的溫度範圍在 370°C 到 450°C ，使用其中說明選擇的離子交換時間。在一項實施例，執行離子交換的溫度範圍在 400°C 到 440°C ，使用其中說明選擇的離子交換時間。2-步驟方法明顯的優點是，由於只有表面的 Ag^{+1} 濃度對於抗微生物的效果是重要的，如1-步驟方法所做的，讓銀穿透到較深的深度，並不會對抗微生物或抗菌的效果加分，這是因為銀離子在電子裝置使用的溫度下，並不會移動或遷移到玻璃內部；一般的溫度範圍是從 0°C 到 45°C 或更高。因而2-步驟方法可讓我們在玻

璃表面得到明顯較高的 Ag^{+1} 濃度，導致殺菌時間(達到對數3減少的时间)相稱的減少，一方面不會產生任何令人討厭的黃顏色，因而達到所需的透光特性，如圖1所示。

【0011】圖1比較使用2-步驟方法離子交換20分鐘的抗微生物玻璃和使用1-步驟方法在同樣的離子交換浴池5小時所準備的抗微生物玻璃在400-750 nm範圍的透射度。2-步驟方法的玻璃在整個範圍有大於88%之未經反射損耗校正的透射度，而1-步驟方法準備的玻璃，在400 nm到約560 nm範圍有小於88%的透射度，只有在約560 nm到750 nm範圍有等於或大於88%的透射度。

【0012】如上所述，2-步驟方法藉由限制第二步驟到<30分鐘非常短的時間，就可以在表面上產生高濃度的 Ag^{+1} ，而不會出現任何的顏色。事實上，2-步驟方法較短的IOX(ion-exchange)時間和1-步驟方法較長的IOX時間(一般是4-6小時)比起來，表面上的銀離子濃度較大。可以利用x-光線光致發光的光譜(XPS)來判斷玻璃最表面的5 nm的Ag離子體積濃度。表1和2顯示玻璃最表面的5 nm的Ag離子濃度的XPS結果。

表1和2的比較顯示，IOX時間為20分鐘的第二浴池的2-步驟方法準備的玻璃，在最表面的5 nm的Ag離子濃度，相對於單一浴池處理的1-步驟方法所產生玻璃的Ag離子濃度增加了40%，兩種處理都使用5% AgNO_3 / 95% KNO_3 浴池。

表1：1-步驟離子交換

樣本編號	Ag濃度，原子%
1	1.85
2	1.55
3	1.86
4	1.94
平均	1.80
95%不確定性	0.28
所有樣本使用1-步驟方法進行離子交換以及於5wt% AgNO ₃ /95wt% KNO ₃ 浴池在420℃歷時5.5小時	

表 2 2 - 步驟離子交換

樣本編號	Ag濃度，原子%
1	2.68
2	1.97
3	2.22
4	3.22
平均	2.52
95%不確定性	0.90
所有樣本使用2-步驟方法進行離子交換以及第二步驟為於5wt% AgNO ₃ /95wt% KNO ₃ 浴池在420℃歷時20分鐘	

【0013】 本案揭示的另一特性方面是產生抗微生物表面的玻璃，該抗微生物表面可以很容易清洗，而不會損耗

抗微生物的活性。施加「低表面能量」塗層到化學強化抗微生物玻璃的含銀表面，提供玻璃表面容易清洗的特性。低表面能量塗層為疏水性塗層，使表面清潔變得容易。在一項實施例，低表面能量塗層的厚度範圍從0.5 nm到20 nm。在另一實施例，低表面能量塗層是連續的塗層，厚度範圍從0.5 nm到10 nm。在更進一步的實施例，薄膜是連續的，厚度範圍從0.5 nm到5 nm。在其他實施例，厚度範圍是從1 nm到5 nm。在其他實施例，薄膜是連續的，厚度範圍是從1 nm到5 nm。在另一實施例，低表面能量塗層可以在表面形成一種圖案或區域，例如但不是加以限制，「海中之島(islands-in-the-sea)」，其中含銀、化學強化的玻璃表面是海，而低表面能量塗層形成島。以另一種方式來說明，低表面能量塗層是不連續的，不會覆蓋玻璃的每一部分，但會覆蓋表面的足夠部分，使得塗層在用在抗微生物上是有效的，也容易清洗。這種不連續的塗層厚度範圍的變化可從0.5 nm到20 nm。在一項實施例，不連續塗層的厚度範圍從0.5 nm到10 nm。在其他實施例，不連續塗層的厚度範圍從1 nm到5 nm。又在更進一步的實施例，塗層可以是連續的「峰到谷」(PV)塗層，其中「峰」塗層比「谷」塗層還厚。例如，以範圍從0.5 nm到20 nm的塗層而言，「峰」內的塗層可以在15 nm到20 nm的範圍，而「谷」內的塗層可以在1 nm到5 nm的範圍。沉積的 Ag^{+1} 離子選擇的深度變

化可根據IOX浴池中的銀濃度、浴池的溫度，和所執行銀離子和玻璃的離子交換時間。

【0014】 在一項實施例，其中說明的玻璃表面是沒有細胞毒的，具有抗微生物活性，顯示大於零到 $0.05 \mu\text{g Ag/cm}^2$ 的表面Ag離子濃度。在另一實施例，無細胞毒的玻璃表面Ag離子濃度範圍從 $0.005 \mu\text{g Ag/cm}^2$ 到 $0.047 \mu\text{g Ag/cm}^2$ 。在其他實施例，無細胞毒的玻璃表面Ag離子濃度範圍從 $0.005 \mu\text{g Ag/cm}^2$ 到 $0.035 \mu\text{g Ag/cm}^2$ 。在更進一步的實施例，無細胞毒的玻璃顯示表面濃度範圍從 $0.01 \mu\text{g/cm}^2$ 到 $0.030 \mu\text{g/cm}^2$ 。在其他實施例，無細胞毒的玻璃表面濃度範圍從 $0.015 \mu\text{g/cm}^2$ 到 $0.03 \mu\text{g/cm}^2$ 。

【圖式簡單說明】

【0015】 圖1是光學透射度圖(未經反射損耗校正)，比較將Ag離子併入到玻璃的1-步驟處理(5 wt% AgNO_3 於 KNO_3 中，5.5小時， 420°C)和將Ag離子併入到玻璃的2-步驟處理(100 wt% KNO_3 ， 420°C ，5.5小時，接著是5 wt% AgNO_3 於 KNO_3 中，95 wt% KNO_3 ，20分鐘， 420°C)之結果。

【0016】 圖2是以低表面能量塗層塗覆之化學強化含銀離子的抗微生物玻璃表面的SEM顯微照片。顯微照片顯示塗層材料的區域在玻璃表面上各種大小的點。

【0017】 圖3是修正的JIS Z 2801：2000方法的示意圖，用來評估表面上具有疏水性塗層的含銀玻璃的抗微生物特性。

【0018】 圖4顯示出在第二浴池使用不同 AgNO_3 濃度的2-步驟方法準備的玻璃樣本的深度對實際銀離子濃度、計算的 Ag_2O 的EMP結果圖。

【0019】 圖5是EMP結果圖，說明從玻璃中央到玻璃表面的 Ag 離子濃度減少。

【0020】 圖6A是說明以離子/ $\text{cm}^2 \times 10^{14}$ 為單位的 Ag 離子表面濃度對wt% Ag_2O 的圖。

【0021】 圖6B是說明以 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 為單位的 Ag 離子表面濃度對wt% Ag_2O 的圖。

【0022】 圖7是以對數下降值對時間來比較抗微生物活性的圖，使用包含0.15wt% Ag 的第二IOX浴池的2-步驟方法所準備的含銀離子玻璃。

【0023】 圖8是「殺死」細菌的時間對表面 Ag 離子濃度的圖。

【實施方式】

【0024】 如其中使用的，「抗微生物」一詞是指劑或材料，或含劑或材料的表面，可殺死或抑制至少兩種由細菌、病毒或菌類構成的族群的微生物成長。其中使用的詞並不是只會殺死或抑制這種族群內所有種類的微生物成長，而是殺死或抑制這種族群內的一種或以上種類的微生

物成長。除非另外指出，所有適合離子交換的玻璃組成都是以重量百分比 (wt%) 的氧化物來表示。抗微生物銀離子的表面濃度是以 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 為單位，是指玻璃表面上的濃度，而不是靠近或接近表面的銀離子濃度。又如其中「2-步驟方法」一詞不只包括其中提到的玻璃組成，也包括來自任何來源，適合藉由離子交換來進行化學強化的任何玻璃組成，以提供玻璃壓應力，或任何為了其他目的化學強化的玻璃，依據2-步驟方法的第二步驟，用來準備抗微生物玻璃。

【0025】如其中使用的「對數減少」(「Log Reduction」或「LR」)一詞是指 $\text{Log}(C_a/C_0)$ ，其中 C_a = 含銀離子抗微生物表面的菌落形成單元(CFU)數，而 C_0 = 不含銀離子的對照組玻璃表面菌落形成單元。也就是說：

$$\text{LR} = -\text{Log}(C_a/C_0)$$

舉例而言，4的對數減少=殺死99.9%的細菌或病毒，而6的對數減少=殺死99.999%的細菌或病毒。

【0026】其中使用的「低表面能量塗層」一詞是指疏水性塗層，例如，但不是用來限制，

(a)

$(\text{RO})_{4-z}-\text{Si}-[(\text{CH}_2)_3-\text{OCF}_2-\text{CF}_2-[\text{OCF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2]_n-\text{F}]_z$ ，其中 $z=1$ 或 2 ， n 是足以提供 $[(\text{CH}_2)_3-\text{OCF}_2-\text{CF}_2-[\text{OCF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2]_n-\text{F}]$ 長度範

圍 1 nm 到 20 nm 的一個整數，而 $\text{RO}=\text{CH}_3\text{O}-$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ，及

(b) $(\text{RO})_{4-z}-\text{Si}-[(\text{CH}_2)_x-(\text{CF}_2)_y-\text{CF}_3]_z$ ，其中 $x+y$ 是整數， $x+y$ 的和足以提供 $[(\text{CH}_2)_x-(\text{CF}_2)_y-\text{CF}_3]$ 長度範圍由 1 nm 到 20 nm，規定 $y \geq x$ ， z 是 1 或 2，而 $\text{RO}=\text{CH}_3\text{O}-$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 。

【0027】 以上兩個化學式中 n 、 x 和 y 的值，可使用碳和氧的共價半徑 0.077 nm 和 0.073 nm 來決定。塗層必須有夠長的間隔，例如在 Si 原子和譬如 CF_3 的終端氟化碳基之間的多個 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{O}-$ (CH_2 和 / 或 CF_2) $_n$ 官能基 (moiety) 或此類官能基的組合，使得水可以接觸到玻璃表面，並從玻璃傳輸銀離子到微生物。在一項實施例，間隔或骨架鏈從矽原子到鏈的終端官能基，譬如 CF_3 ，的總長度是在 1 到 20 nm 的範圍。在另一實施例，總長度是在 2 到 10 nm 的範圍。又在另一實施例，總長度是在 1 到 10 nm 的範圍。矽烷塗層材料藉由 2 或 3 個 Si-O 鏈結加到含銀的玻璃表面。

【0028】 可以使用其中說明的方法製造任何厚度的抗微生物樣本。例如，在一項實施例，使用在觸控螢幕或觸控螢幕蓋板玻璃的電子裝置，譬如但不是用來限制，手機、電腦 (包括膝上型和平板) 和 ATM，一般玻璃的厚度範圍是從 0.2 mm 到 3 mm。在一項實施例，玻璃的厚度範圍是從 0.2 mm 到 2.0 mm。在更進一步實施例，玻璃的厚度範圍是從 0.3 mm 到 0.7 mm。除非特別註明，其

中說明和用來測試的範例玻璃樣本是 0.5 mm 厚。其他應用包括用在實驗室、醫院和其他需要抗微生物特性的設施，作為用來保護冰箱或儲存櫃的桌面或蓋板面。應該要注意的是，玻璃可能根據使用目的而較厚。例如，醫院的工作檯面或工作檯蓋板，可能需要大於 3 mm 的玻璃厚度。

【0029】 依據本案揭示，可使用可被離子交換的任何玻璃組成。這種玻璃組成份通常包含較小的鹼金屬離子，一般是 Na 和 Li 離子，可以交換譬如 K，Rb 和 Cs 離子和銀離子的較大型離子。此外，來自任何來源，適合藉由離子交換來進行化學強化的任何玻璃組成份，提供玻璃壓應力，或任何為了其他目的被化學強化的玻璃組成份，依據 2-步驟方法的第二步驟，都可用來準備抗微生物玻璃。

【0030】 在執行本案揭示所用的玻璃組成，包括但不是用來限制，鈉鈣玻璃、鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃和鹼金屬鋁硼矽酸鹽玻璃。使用的玻璃範例說明於共同讓渡的美國專利申請案公開號第 2010/0035038、2010/0028607、2010/0009154、2009/0220761 及 2009/0142568 號，其內容也在其中併入參考。範例的鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃組成份，尤其是適合用在含銀離子的離子交換浴池進行離子交換的基底玻璃組成份包括：

(a) 60-70 mol% SiO_2 ；6-14 mol% Al_2O_3 ；0-15 mol% B_2O_3 ；0-20 mol% Na_2O ；0-10 mol% K_2O ；0-8 mol% MgO ；0-10 mol% CaO ；0-5 mol% ZrO_2 ；0-1 mol% SnO_2 ；0-1 mol% CeO_2 ；小於 50

ppm As_2O_3 ; 及小於 50 ppm Sb_2O_3 ; 其中 $12 \text{ mol}\% \leq \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 20 \text{ mol}\%$ 及 $0 \text{ mol}\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} \leq 10 \text{ mol}\%$;

(b) $64 \text{ mol}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 68 \text{ mol}\%$; $12 \text{ mol}\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 16 \text{ mol}\%$; $8 \text{ mol}\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 12 \text{ mol}\%$; $0 \text{ mol}\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 3 \text{ mol}\%$; $2 \text{ mol}\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 5 \text{ mol}\%$; $4 \text{ mol}\% \leq \text{MgO} \leq 6 \text{ mol}\%$; 及 $0 \text{ mol}\% \leq \text{CaO} \leq 5 \text{ mol}\%$, 及其中 $66 \text{ mol}\% \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \leq 69 \text{ mol}\%$; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} > 10 \text{ mol}\%$; $5 \text{ mol}\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} \leq 8 \text{ mol}\%$; $(\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2 \text{ mol}\%$; $2 \text{ mol}\% \leq \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 6 \text{ mol}\%$; 及 $4 \text{ mol}\% \leq (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 10 \text{ mol}\%$;

(c) $61 \text{ mol}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 75 \text{ mol}\%$; $9 \text{ mol}\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 21 \text{ mol}\%$; $7 \text{ mol}\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 15 \text{ mol}\%$; $0 \text{ mol}\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 12 \text{ mol}\%$; $0 \text{ mol}\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 4 \text{ mol}\%$; $0 \text{ mol}\% \leq \text{MgO} \leq 7 \text{ mol}\%$; 及 $0 \text{ mol}\% \leq \text{CaO} \leq \text{mol}\%$;

(d) $50 \text{ mol}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 70 \text{ mol}\%$; $8 \text{ mol}\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 16 \text{ mol}\%$; $9 \text{ mol}\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 17 \text{ mol}\%$; $2 \text{ mol}\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 12 \text{ mol}\%$; $0 \text{ mol}\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 4 \text{ mol}\%$; $0 \text{ mol}\% \leq \text{MgO} \leq 4 \text{ mol}\%$; 及 $0 \text{ mol}\% \leq \text{CaO} \leq 0.2 \text{ mol}\%$, 其中鹼金屬氧化物及鹼土金屬氧化物為改良劑及比值 : $[(\text{mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{mol}\% \text{B}_2\text{O}_3) / \Sigma \text{mol}\% \text{改良劑}]$ 為大於 1 ; 以及

(e) $\text{SiO}_2 > 50 \text{ mol}\%$; $11 \text{ mol}\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 25 \text{ mol}\%$;
 $7 \text{ mol}\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 26 \text{ mol}\%$; $0 \text{ mol}\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 9$
 $\text{mol}\%$; $0 \text{ mol}\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 2.5 \text{ mol}\%$; $0 \text{ mol}\% \leq \text{MgO}$
 $\leq 8.5 \text{ mol}\%$; 及 $0 \text{ mol}\% \leq \text{CaO} \leq 1.52 \text{ mol}\%$ 。

鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃和鹼金屬鋁硼矽酸鹽玻璃實質上不含鋰，這意指任何鋰的呈現都是污染物，然而在其他實施例，鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃實質上不含砷、銻和鋇中的至少一種。在其他實施例，鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃的液相黏度至少130千泊，可藉由此項技術已知的方式向下抽拉，譬如但不是限定，熔融抽拉處理、槽孔抽拉處理和再抽拉處理。在其他實施例，玻璃可藉由浮置處理製成。

【0031】 本案揭示所用的鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃更進一步範例說明於共同讓渡的美國專利申請案公開號第2010/0009154號，組成份是： $66 \text{ mol}\% \text{ SiO}_2$ ， $14 \text{ mol}\% \text{ Na}_2\text{O}$ ； $10 \text{ mol}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ ； $0.6 \text{ mol}\% \text{ B}_2\text{O}_3$ ； $2.5 \text{ mol}\% \text{ K}_2\text{O}$ ； $5.7 \text{ mol}\% \text{ MgO}$ ；及 $0.6 \text{ mol}\% \text{ CaO}$ ； $0.2 \text{ mol}\% \text{ SnO}_2$ ；及 $0.02 \text{ mol}\% \text{ ZrO}_2$ 。此種玻璃和其他範例玻璃內的鈉，除了銀離子之外，還可以和鉀、銣或銻交換，在接近表面產生高壓應力的區域以及在玻璃內部或中央區域的中央伸拉力區域。除非特別註明，應該要了解其中使用的「鋰」、「鈉」、「鉀」、「銻」、「銣」是指這些鹼金屬的單價陽離子。假使離子交換浴池中使用的是銣和銻，也可以交換玻璃內的鉀離子，以及鈉和/或鋰離子。在一項實施例，剛製成的玻璃組成份中的一些或

所有鈉和/或鉀可以被玻璃中的鋰取代。接著，鋰可以和銀、鈉、鉀、銣或銇離子交換，以得到較高的表面壓應力，和伸拉力下的內部體積。爲了產生表面壓應力(相對於伸拉力)，必須以具有較高原子數鹽溶液中的離子取代玻璃中一種或以上的離子；譬如銀和鈉取代玻璃中的鋰，以及銀和鉀取代玻璃中的鈉和/或鋰。

【0032】 在本案揭示的範例中作爲範例蓋板玻璃物件是在2-步驟離子交換處理的第一步驟完成玻璃的化學強化，在其中譬如 K^{+1} (來自 KNO_3)的較大離子交換玻璃內的較小離子，例如 Na^{+1} 或 Li^{+1} 。用來準備抗微生物玻璃樣本物件的基底玻璃，在任何離子交換之前，包括的組成份百分比是在 $66 \pm 2 \text{ wt\% SiO}_2$ 、 $13 \pm 1.5 \text{ wt\% Al}_2\text{O}_3$ 、 $13 \pm 3 \text{ wt\% Na}_2\text{O}$ 、 $1.5 \pm 0.5 \text{ wt\% K}_2\text{O}$ 、 $4 \pm 1 \text{ wt\% MgO}$ 、 $0.5 \pm 0.2 \text{ wt\% CaO}$ 、小於 $1 \text{ wt\% SnO}_2$ 、小於 $0.8 \text{ wt\% ZrO}_2$ 及小於 $0.5 \text{ wt\% Fe}_2\text{O}_3$ ；及分析使用來配製樣本之特定主要玻璃組成份爲 $66.02 \text{ wt\% SiO}_2$ 、 $13.6 \text{ wt\% Al}_2\text{O}_3$ 、 $13.7 \text{ wt\% Na}_2\text{O}$ 、 $1.7 \text{ wt\% K}_2\text{O}$ 、 $3.9 \text{ wt\% MgO}$ 、 $0.45 \text{ wt\% CaO}$ 、 $0.44 \text{ wt\% SnO}_2$ 、 $0.04 \text{ wt\% ZrO}$ 及 $0.017 \text{ wt\% Fe}_2\text{O}_3$ 。第一步驟也可以獨自藉著使用已經離子交換的化學強化玻璃完成，即使這種強化是爲了不同的目的，例如只是提供化學強化，而不是抗微生物的玻璃。因此，其中說明的2-步驟方法的第一步驟，可由任何一種方式完成。在其中說明的2-步驟方法的第二步驟，是利用以硝酸鹽方式呈現的

含銀和鉀離子浴池，讓銀離子交換到玻璃，其中 AgNO_3 濃度範圍是 0.1 - 10 wt%，離子交換的溫度是在 370 °C 到 450 °C 的範圍，執行時間是在 1 分鐘到小於 30 分鐘的範圍。

【0033】在其中說明的範例中，使用 KNO_3 作為離子交換浴池中的鹼金屬，而使用 AgNO_3 作為銀離子的來源。在所有的範例中，除非特別註明，離子交換的溫度是在 420 °C，時間則如其中說明樣本的指示。

【0034】定量表面 Ag^+ 濃度之方法：銀離子產生的抗菌作用是一種表面效果。換句話說，重要的是微生物和玻璃含銀表面接觸的本質和程度。因此在確認抗微生物作用的效果時，知道是以 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 或離子 $/\text{cm}^2$ 為單位的表面 Ag^+ 濃度量化數據是很重要的。在目前以離子交換處理加入 Ag 的例子中，這甚至更為恰當。可使用電子微探針 (EMP) 和 x-光線光致發光的光譜術 (XPS) 和二次離子質譜儀 (SIMS) 的分析技術，取得 Ag^+ 輪廓圖，但其產生的體積濃度值，儘管接近表面，然而重要的還是表面離子濃度。EMP 和 XPS 可以量化決定 10 - 20 nm 內的 Ag^+ 濃度。飛逝時間二次離子質譜儀 (TOF-SIMS) 可以判斷到接近表面處，但是未量化的。當 Ag^+ 濃度接近表面時，實際上的 Ag^+ 濃度會降低，這使得表面濃度的估計更加困難，如圖 4 的 EMP 測量所示。圖 4 的 EMP 結果顯示出計算 Ag_2O 的實際銀離子濃度對 2-步驟方法中在第二浴池使用不同的 AgNO_3 濃度所準備的玻璃樣本的深度的圖，

其中第一IOX浴池是100 wt% KNO₃，而第二IOX浴池是分別包含1 wt%(◆)、2 wt%(■)或5 wt%(▲) AgNO₃的KNO₃浴池，第二浴池的離子交換時間和溫度分別是20分鐘和420℃。

【0035】 以下的表3是數種不同離子交換的Ag離子浴池濃度、離子交換時間和以wt% Ag₂O為單位的EMP測量結果。除了離子交換300分鐘的樣本，表3的樣本都是使用2-步驟方法來準備。離子交換時間300分鐘的樣本是以1-步驟方法來準備，使用和2-步驟處理的第二浴池相同成份的相同離子交換浴池。表3所有玻璃物件的壓應力至少是250 MPa。在一項實施例，壓應力至少是500 MPa。在另一實施例，壓應力至少是600 MPa。「EMP(15 nm)」一詞是指接近此方法加速電位所允許的深度。表3中所有1-步驟樣本和2-步驟樣本的離子交換都是在420℃執行。在2-步驟處理中，是只使用KNO₃進行5.5小時的第一離子交換，而第二離子交換是使用AgNO₃/KNO₃浴池完成。Ag/K浴池組成顯示於表3。

表 3

在浴池中Ag wt%	IOX時間，分	EMP (15nm)，wt%
0.15*	20	0.82
0.15‡	330(5.5小時)	1.0
0.25*	20	1.0
0.5*	20	2.2
1.0*	20	5-7

2.0 *	20	7.1-8.1
5.0 *	20	12.3-15.3
10.0 *	10	23-25
wt%以氧化物，Ag ₂ O計算		
* = 使用2-步驟方法製造		
‡=使用1-步驟方法製造		

【0036】 使用EMP方法是改變加速電位以得到玻璃樣本中不同的深度。圖5的玻璃是wt% Ag₂O對深度的測量值，作為上述2-步驟處理第二步驟中AgNO₃浴池濃度的函數。

【0037】 我們也使用x-光線光致發光的光譜術(XPS)來估計Ag濃度。雖然XPS通常是作為表面測量，但其真正可測量到5-10nm的深度，大約95%的訊號來自≤5nm的表面。因此XPS數據應該也可以和用來解釋EMP的類似方式來解釋，雖然數據資料認定XPS數據是來自接近玻璃表面的區域。顯示的XPS結果是以玻璃基板表面的原子百分比為單位，如表4所示。表4也包括以XPS分析的相同樣本的EMP結果。表4中，顯示使用1-步驟方法所準備的樣本，離子交換5.5小時的時間。使用2-步驟方法在第二步驟執行Ag IOX所準備的樣本，離子交換20分鐘的時間。

表4 由XPS及EMP推估的Ag濃度比較

在浴池中	IOX時間於	Ag ⁺¹ wt%	Ag ₂ O wt%	Ag ₂ O wt%	N/cm ³
Ag wt%	420°C	XPS	XPS (計算)	EMP	

0.1‡	5.5時	0.98	2	2	2×10^{20}
5%*	20分	9.2	19	19	2.28×10^{21}
5%‡	5.5時	12.6	26	24	3.00×10^{21}
* = 2步驟方法					
‡ = 1步驟方法					

【0038】 Ag_2O 的量相當一致，因而指出兩種方式都測出相同的體積濃度。

【0039】 雖然以上呈現的資料提供了體積濃度的估計值，但由於其確切的數字攸關於抗微生物的行爲，因而下列將說明如何判斷真正的表面濃度。由於不能接觸到表面的細菌，因而表面下方玻璃主體內的銀無法扮演抗微生物的角色。

【0040】 我們也可以使用統計方法來決定表面濃度。這種關係只是源自於沿著一條定義為 N/cm 的線的粒子 N 陣列的概念。延伸此陣列到平面會產生 N^2/cm^2 表面濃度，而類似地延伸到立方體就產生 N^3/cm^3 體積濃度。陣列混亂的事實並不是一種限制，只要我們可以定義出平均。換句話說，粒子的等向均質陣列允許每單位尺寸粒子的平均數被定義。這種方式可讓我們定義表面濃度和體積濃度之間的關係，如以下的式子 1 所示。

$$N/\text{cm}^2 = [N/\text{cm}^3]^{2/3} \quad \text{式子 1}$$

利用各種 I O X 時程的 EMP 體積濃度估計值，可以畫出圖 6 A 和 6 B 所示的圖。圖 6 A 的圖是顯示以離子 $/\text{cm}^2 \times 10^{14}$ 為單位和以 wt % Ag_2O 濃度為單位的 Ag 離子表面濃度。

我們也可以計算出以 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 為單位的表面濃度值。上述的表面濃度估計值轉換成 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 單位，可以方便我們和某些文獻資料做比較。

【0041】 式子1的估計值，我們必須利用 N/cm^2 轉換成 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，如式子2所示。

$$\mu\text{g}/\text{cm}^2 = (\text{N}/\text{cm}^2)(1/\text{A})\text{Mw Ag} = (\text{N}/\text{cm}^2)(1.8 \times 10^{-22}) \quad \text{式子 2}$$

圖6B的表面濃度是以 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 對玻璃內的 wt% Ag_2O 濃度來表示。

【0042】 2-步驟方法允許達到更高的 Ag^{+1} 表面濃度，而不會有其他令人討厭的效應。較高表面濃度非常重要且獨特的優點是「殺死」細菌時間的減少。也就是產生如下所述明顯的 ≥ 2 對數減少所需的時間。圖8顯示以2-步驟方法準備的樣本，包括各種如其中描述的表面濃度，其「殺死」細菌時間作為表面濃度函數的相依關係。「殺死」細菌時間的值是所有應用中，包括手持式裝置的應用，最顯著的特徵。只有藉由使用2-步驟方法，我們才可以產生如以下所示的任何實際設施的殺菌時間，尤其是電子裝置的彩色蓋板或觸控螢幕，會損害使用者的視覺經驗。

【0043】 進一步要注意的是，當從表面進一步深入到玻璃內時，銀離子濃度會增加。雖然這種現象的原因是不確定的，但可藉著比較圖7所示，銀離子交換玻璃的細菌對數減少值的比較來證實。圖7是比較以2-步驟方法，使用含 0.15 wt% Ag 的第二 IOX 浴池，所準備的含銀離子玻

璃的抗微生物活性，作為對數減少對時間的圖。樣本 A (菱形 ◆) 表示使用 0.15 wt% Ag 浴池所準備的抗微生物玻璃，而樣本 A-R (正方形 ■) 表示移除 1 μ m 玻璃表面的同樣玻璃。圖 7 的資料顯示，雖然樣本 A 和 A-R 在首先約 100 分鐘的期間，都達到相同的對數減少值，但在大約 250 分鐘之後，頂端移除 1 μ m 玻璃的樣本 A-R 則顯示有較高的對數減少值。這顯示 Ag 含量會隨著離表面的距離增加而增加，以及儘可能有較高的表面濃度，以最大化抗微生物的活性。

【0044】 抗微生物測試： 使用培養的革蘭氏陰性大腸桿菌： DH5alpha Invitrogen Catalog No. I8258012， Lot No. 7672225， 經由 Puc19 (Invitrogen) 質體轉形產生康黴素 (Kanamycin) 抗藥性，來執行抗微生物測試。使用 LB Kan Broth (Teknova #L8145) 或 Tryptic Soy Broth (Teknova # T1550) 開始細菌培養。大約 2 μ l 的液體細菌懸浮液或充滿細菌的移液管尖端在瓊脂片形成條紋，並分散在含 2-3 ml 培養液的有加蓋管中，在搖動的培養箱中以 37°C 培養一整夜。第二天從培養箱移出細菌培養，以 PBS 沖洗兩次。測量光學密度 (OD) 並稀釋細胞培養到大約 1×10^6 CFU/ml 的最終細菌濃度。將細胞放置在 37°C 的溫度下抗微生物或沒有抗微生物 (對照組) 的所選玻璃表面 6 小時。從每個培養孔 (well) 收集緩衝液，以冰冷的 PBS 沖洗培養盤 (plate) 兩次。合併每個

培養孔的緩衝液與沖洗液，並使用表面塗盤法(surface spread-plate method)來計數菌落。使用1-步驟和2-步驟方法準備的玻璃樣本顯示抗微生物特性。所有例子的對照組樣本是不含銀的離子交換玻璃。每種玻璃樣本切成1 x 1平方英吋(2.54 cm x 2.54 cm平方)的玻璃片，放在培養皿中。使用三個玻璃片作為陰性對照組。革蘭氏陰性大腸桿菌懸浮在1/500的LB的培養基中，濃度為 1×10^6 細胞/ml。將156 μ l的大腸桿菌細胞懸浮液放到每個樣本表面，並使用滅菌的實驗室PARAFILM[®]固定並緊密接觸，以37℃的飽和溼度(>95%相對溼度)培養6小時。每個樣本製作3份。在6小時的培養後，加入2 ml的PBS緩衝液到每個培養皿。搖動以沖洗玻璃片和PARAFILM[®]兩者，並收集每個培養皿的所有溶液，放置到LB瓊脂片上。在以37℃進一步培養16-24小時後，檢查瓊脂片上菌落的形成。結果以細菌生長反應顯示：對數減少 = $-\log(C_a/C_0)$ ，其中 C_a 是暴露到抗微生物表面後的細菌(或病毒或真菌)濃度，而 C_0 是細菌不和抗微生物表面接觸的對照組樣本細菌濃度。舉例而言，3的對數減少 = 殺死99.9%的細菌或病毒，而5的對數減少 = 殺死99.999%的細菌或病毒。下列的表5顯示對數減少對表面Ag濃度。

【0045】 為了測試的目的，並確保測試開始前，玻璃上就沒有呈現細菌污染，所有離子交換玻璃樣本，不管有沒有含銀，都要以70 Vol.%乙醇沖洗1分鐘來加以消毒，並

使用蒸餾水擦拭。表 5 的結果顯示以 Ag_2O 計算的具有表面銀離子濃度的抗微生物玻璃，於 6 小時後的玻璃樣本抗菌測試結果，說明於表 5。表 5 的玻璃都是以 2 - 步驟方法準備的。使用 100 wt% KNO_3 浴池，在大約 420°C 的溫度，執行第一步驟 IOX 約 5 - 6 小時範圍的時間，使用 $\text{AgNO}_3/\text{KNO}_3$ 浴池執行第二步驟 IOX。表面 Ag^{+1} 濃度以 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 計算，是如其中描述的來決定。

【0046】 表 5 細菌測試：2 - 步驟抗微生物玻璃在 6 小時後顯示出 $\text{LR} > 5$

樣本， Ag^{+1} ， $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	第二步驟 IOX 條件	對數減少
0.0155	420°C ，5 分鐘	>5
0.0155	420°C ，10 分鐘	>5
0.016	420°C ，20 分鐘	>5
0.03	420°C ，5 分鐘	>5
0.0325	420°C ，10 分鐘	>5
0.036	420°C ，20 分鐘	>5

【0047】 表 6 顯示細菌減少率，當和 1 - 步驟方法比起來，使用 2 - 步驟方法準備的樣本比較快。

表 6 細菌測試結果

時間，分	1-步驟方法	2-步驟方法
0	0	0
45	0.23	0.34
90	2.95	3.7
180	>5	>5

270	>5	>5
360	>5	>5

【0048】 抗病毒測試： 使用具有 $0.03\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 表面離子濃度的Ag離子交換玻璃執行抗病毒測試，以HIV作為測試病毒。在1小時後得到2.22的對數減少。

【0049】 細胞毒素測試： 使用培養的NIH3T3小鼠纖維母細胞執行細胞毒素的研究。將1 x 1平方英吋(25.4mm x 2.54mm)的玻璃片加到96-培養孔的Holey培養盤的底部。為了測試的目的，並確保細胞毒素測試開始前，玻璃上就沒有呈現細菌污染，所有離子交換玻璃樣本，不管有沒有含銀，都要以UV光線幅照滅菌10-30分鐘，浸漬在70V o 1.%乙醇15分鐘，然後使用蒸餾水擦拭。每個玻璃片培養4個培養孔。每個培養孔的播種密度大約是每個培養孔 2×10^4 細胞。在播種的培養孔以37℃培養3天後，利用活/死細胞染色和螢光顯微鏡目視檢查來計算死的細胞或菌落。在樣本C1，C2，C3和C4(表7)中沒有觀察到死的細胞。

表 7

樣本	Ag $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	細胞毒素
C0	0	0 = 未觀察到細胞毒性
C1	0.015	0
C2	0.005	0
C3	0.065	0
C4	0.08	0

C0 = 對照組，離子交換的鋁矽酸鹽玻璃，無 Ag

C1-C4 = 利用如所說明 2-步驟方法配製；以 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 表示

【0050】 使用在會發生哺乳類動物細胞受到細菌、病毒或真菌感染的醫院和實驗室，以及不考慮玻璃的顏色時，使用其中說明的方法可以得到較高的銀離子濃度。

【0051】 塗層： 本案揭示的另一個重要特性方面是選擇放置在抗微生物、化學強化玻璃表面的功能塗層(包括薄膜)時，一方面要維持抗微生物的行為。例如，在很多觸控螢幕應用(手機、電腦、ATM等)中，玻璃作為蓋板玻璃，會在玻璃表面上放置一層塗層或薄膜，以使指紋可以相對容易清洗。容易清洗的塗層是低表面能量塗層，例如通式是 $\text{A}_x - \text{Si} - \text{B}_{4-x}$ 的「氟烷基矽烷」類別的塗層，其中 A 是選自由過氟化烷基 $\text{R}_F -$ 、過氟化烷基終端的過氟化聚醚、過氟化烷基-烷基、氟烯烴矽烷和烯烴矽烷的共聚物，以及氟烷基矽烷和親水性矽烷的混合物所構成的族群，B 是 C1、乙醯氧基 $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-\text{O}-]$ 或烷氧基[例如 $\text{CH}_3\text{O}-$ 或 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$]，而 $x=1$ 或 2。上述型態的低表面能量塗層可從業界不同的製造商取得，例如 Dow Corning [DC2634 - 一種過氟化聚醚矽烷，其中功能性的過氟官能基是聚[氧基(1,1,2,2,3,3-六氟-1,3-丙烷二基)], α -(七氟丙基)- ω -[1,1,2,2-四氟-3-(2-丙烯氧基)丙氧基]]；Gelest [SIT8174.0，十三氟四氫辛基三氯矽烷；SIT8371.0，三氟丙基三氯矽烷；SIH5841.0，十七氟四氫癸基三氯矽烷；和 SIH5841.0，(十七氟

-1,1,2,2-四氫癸基)三氯矽烷；SIH5841.5，(十七氟-1,1,2,2-四氫癸基)三甲氧基矽烷；和SIH5841.2，(十七氟-1,1,2,2-四氫癸基)三乙氧基矽烷；Cytunix [FSM 1200 過氟化聚醚單矽烷；FSD 2500 中間分子量過氟化聚醚二矽烷；FSD 4500 高分子量過氟化聚醚聚矽烷]。低表面能量塗層的間隔或骨架鏈長度是在1 nm到20 nm的範圍。在過氟化聚醚的例子，骨架鏈是碳原子或碳和氧原子的混合物。在一項實施例，鏈長度是在2 nm到20 nm的範圍。在進一步的實施例，鏈長度是在1 nm到10 nm的範圍。其他範例是(a)氟烯烴矽烷和烯烴矽烷的共聚物；和(b)氟烷基矽烷和親水性矽烷的混合物。

假使不會防止玻璃表面的水汽蒸發，使得銀離子可以從玻璃表面運送到微生物，以殺死微生物或抑制其增長，也可以使用上述之外的矽烷。

【0052】 一般而言，上述的含氟塗層具有1或2個加到矽的含氟碳官能基，每個官能基個別的鏈長度是在1 nm到20 nm的範圍，而且這些鏈可以包括沿著鏈的氧原子或硫原子。在一項實施例，鏈長度是在2 nm到20 nm的範圍。在進一步的實施例，鏈長度是在1 nm到10 nm的範圍。關於塗層最重要的是，氟碳官能基的至少一部份要離表面夠遠，使得水分子得以接觸表面，取得表面上的銀離子，運送銀離子到微生物，可被吸收到微生物中，因而殺死微生物或降低其再生長的速率。因此，最好1或2個氟碳官能基可加到矽原子，矽原子再以2或3個Si-O鏈結連

結到玻璃。例如，上述作為含銀玻璃表面和氟碳官能基之間的間隔或骨架鏈烷基(a)太短，那麼疏水的氟碳官能基會阻礙到達玻璃表面的水分子，因而銀離子無法從表面輸送並進入到微生物中。在其他例子中，不想被固定在任何特定的理論，我們認為被連結到抗微生物玻璃表面的過氟化聚醚烷氧基矽烷中的氧原子，可藉由氧原子沿著鏈到表面，促進水分子的移動，在其中水分子可以協調銀離子，促使離子移動到微生物。範例的過氟化聚醚烷氧基矽烷是 Dow Corning[®] 2634，作為氟化溶劑中0.02-1 wt%的溶液。在如其中所描述，將塗層材料施加到抗微生物玻璃物件之後，固化塗層使其黏著到玻璃物件表面，最後在氟化溶劑(例如 Novec[™] HFE7200，3M Company)浴池中，以聲波處理3分鐘，移除任何未反應的塗層材料。完成加熱固化可藉由在爐中加熱塗層，譬如50℃，50% RH，固化時間則按照製造商所建議，或是以紅外線加熱塗層的物件。接著在爐中加熱塗層物件一段時間，譬如30分鐘到2小時，以使塗層材料固化到玻璃表面。

【0053】 沉積這些塗層的方法和處理可以控制玻璃表面上塗層的厚度和型態。可利用處理方法和步驟使塗層的沉積樣式可以是不連續或類似不連續的。這些處理方法包括但不限定是蒸氣沉積或噴濺塗層，藉由預定的覆蓋遮罩、噴墨印染、利用可使氟矽烷塗在特定區域的原版(master)執行微接觸印染，溼度固化以使氟矽烷相位分離。當塗層夠薄時，就可以是連續的。可藉由譬如浸漬、

噴濺和蒸氣沉積方式來沉積塗層，接著藉由固化黏著到矽烷，再接著以超音波清洗，以移除未反應但物理性吸附的矽烷。以上的程序可在空白未塗層的區域，或塗層很薄的區域，或表面沒有塗層的區域，持續保持抗微生物活性，同時維持著塗層所需的功效。圖2是如其中描述的化學強化玻璃的原子力顯微鏡圖(AFM)，顯示在含銀離子表面所需的矽烷沉積型態，局部化領域(海中之島)的形式。圖2中，玻璃(或海)是黑色背景，而塗層領域或島100是顯示為各種大小的卵形白色或灰色點，分散在背景中。假使塗層是連續的，那麼塗層會相當薄，在一項實施例，厚度範圍在0.5 nm到20 nm，使玻璃表面的抗微生物活性維持有效。在另一實施例，塗層的厚度範圍在0.5 nm到5 nm。在更進一步實施例，厚度範圍在1 nm到3 nm。在薄塗層的情況，可以在表面上使用兩種矽烷準備混合的自組單層，其中一種矽烷是氟烷基矽烷，而另一種矽烷是親水性矽烷(例如含矽烷的聚乙烯乙二醇)，其中親水性或愛水的矽烷領域可藉著擷取水分子輔助抗微生物行動，呈現在表面，使得水可以帶走銀離子運送到微生物。在一項實施例，也可以使用氟-寡乙烯乙二醇矽烷，其中矽烷的寡乙烯乙二醇部分可幫忙捕捉介面處的自由水分。

【0054】 用來判斷具有疏水性塗層的含銀玻璃抗微生物特性的測試方法是JIS Z-2801：2000方法修正的版本，這是一種日本工業標準，用來測量疏水性材料的抗菌活性，尤其是包含銀離子的聚合物。抗菌活性的量化測量

是藉著判斷被認為是抗菌緊密接觸表面，並且在35℃培養24小時的存活細菌細胞量。過了這段時間後，計算細胞數並和未經處理的表面比較。修正的測試是將培養時間改成在37℃培養6小時。在6小時之後，將樣本從培養箱中移出，以PBS徹底沖洗整個測試表面，以確保移除所有的細菌。接著將細胞與PBS沖洗液運送到培養液瓊脂片上，培養一整晚。在16-24小時後，計算瓊脂片上的細菌菌落。圖3的示意圖顯示所使用的修正方法。在圖3中，元件符號10表示加入濃度為 1×10^6 細胞/ml的400 μ l細菌懸浮液到含Ag玻璃片或對照組玻璃片(不含Ag)的樣本片12，以PARAFILM[®]覆蓋其上有細菌懸浮液的玻璃片14，產生以PARAFILM[®]覆蓋的玻璃片16，之後如元件符號18所示在37℃培養6小時，最後再如元件符號20所示計算菌落數。樣本使用革蘭氏陰性(Gram negative)大腸桿菌進行測試。

【0055】 表8呈現大腸桿菌抗菌結果，該結果得自使用具有不同表面濃度的2-步驟Ag離子交換接著沉積塗層的玻璃。對照組樣本是使用100% KNO₃浴池(不含AgNO₃)離子交換。塗層材料是氟矽烷，施加的厚度範圍在0.5nm到5nm，在整個玻璃表面是均勻的。在固化塗層樣本讓矽烷黏著到玻璃物件表面後，最後在氟化溶劑浴池以超音波清洗，移除未反應的矽烷。

表 8

樣本	IOX 浴	%減少	時間，小時
----	-------	-----	-------

S10-NC	對照組，100% KNO ₃	0	NA
S10-C	對照組，100% KNO ₃	0	NA
S12-NC	0.015 μg/cm ²	99.9	≥3
S13-C	0.015 μg/cm ²	99.9	≥3
S14-NC	0.033 μg/cm ²	99.9	≤2
S14-C	0.033 μg/cm ²	99.9	≤2
S10 為對照組樣本 NC = 無塗層 C = 塗層 細菌懸浮液為以先前所述方法配製之大腸桿菌。 塗層為厚度小於 20nm 的疏水性塗層材料。 測試從開始重複兩次以及產生相同的結果。			

【0056】 由於在第二步驟中 Ag 離子交換到玻璃的深度很淺，使用 2 - 步驟對於壓應力有最小的衝擊，玻璃的壓應力是在第一步驟藉由較大型離子的離子交換來進行玻璃強化，譬如以鉀或較大的鹼金屬離子，交換所準備玻璃內的較小離子，一般是鈉或鋰離子，因此玻璃的壓應力沒有測得到的影響。更者，要注意的是銀和鉀離子的離子半徑實質上相同的，銀和鉀的鮑林(Pauling)離子半徑分別是 1.26 和 1.33 埃(Angstroms)。因此，在第一步驟離子交換之後，銀離子和已經在玻璃內的鉀離子進行離子交換對於玻璃的壓應力有最小的衝擊。表 9 比較在只有交換 KNO₃ 的第一離子交換步驟之後，以及在使用含 AgNO₃ 和 KNO₃ 兩者浴池的第二離子交換步驟之後，玻璃樣本的

壓應力。在磨損前後，使用環上環測試來測樣本本。表中的值是 3 - 4 個測樣本本的平均值和標準差。樣本是使用其中說明的 2 - 步驟離子交換方法所準備的。第一離子交換步驟是使用 100 % KNO_3 浴池，在 420 °C 執行 5.5 小時。在完成第一離子交換步驟之後，將複數個樣本暫時擱置。其餘的樣本接著使用 5 wt % AgNO_3 / 95 wt % KNO_3 ，在 420 °C 執行第二離子交換步驟 20 分鐘。

表 9

樣本	步驟 1 KNO_3	步驟 2 $\text{AgNO}_3/\text{KNO}_3$	磨損前 MPa	SD MPa	磨損後 MPa	SD MPa
1	有	無	970	±90		
2	有	有	800	±260	---	---
1A	有	無	---	---	380	±40
2A	有	有	---	---	400	±40
樣本 1 及 2 之結果為剛製成及磨損前樣本之結果。						
樣本 1A 及 2A 之結果為磨損後樣本之結果。						
SD = 標準偏差						

表 9 顯示的結果指出以， $\text{AgNO}_3/\text{KNO}_3$ 執行的第二離子交換步驟對於壓應力有最小的衝擊。

【0057】 在其他實施例，本案揭示是關於製造抗微生物、化學強化玻璃物件的方法，此方法包含提供玻璃物件以及玻璃內的鹼金屬離子，該玻璃物件具有第一表面、第二表面和這些表面之間選定的厚度；提供第一離子交換浴池，該第一離子交換浴池由至少一種比所提供的玻璃內的

鹼金屬離子還大的鹼金屬離子所組成，以賦予玻璃大於 500 MPa 的壓應力；提供第二離子交換浴池，該第二離子交換浴池基本上是由 0.005 wt% 到 5.0 wt% 的硝酸銀所組成，浴池的其餘部份則是由至少一種第一浴池的鹼金屬離子所組成；以第二浴池進行離子交換，因而在至少一個表面併入銀和鹼金屬離子，以形成壓應力大於 250 MPa 以及至少有一個抗微生物化學強化表面的玻璃物件；以及玻璃表面上的銀離子濃度範圍從大於零到小於 $0.047 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

【0058】 因此，在一項實施例，本案揭示是關於抗微生物、化學強化的玻璃，包含玻璃物件，該玻璃物件具有從玻璃表面延伸到玻璃內一選定深度的壓應力層；抗微生物 Ag 區域，是玻璃物件壓應力層的一部分；其中玻璃內的壓應力至少 250 MPa，而 Ag^{+1} 離子的表面濃度範圍從大於零到小於或等於 $0.047 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。玻璃進一步包括玻璃表面上的低表面能量塗層，具有使水分子到達玻璃內 Ag^{+1} 離子的特性。玻璃可以在 1 小時內抑制至少兩種微生物種類的對數減少大於 1。在一項實施例，玻璃在 6 小時後的抗菌對數減少大於 4。在另一實施例，玻璃在 6 小時後的抗菌對數減少大於 5。在更進一步的實施例，玻璃的 Ag^{+1} 離子表面濃度範圍從 $0.005 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 到 $0.035 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，而且是沒有細胞毒的。在另一個實施例，玻璃的 Ag^{+1} 離子表面濃度範圍從 $0.01 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 到 $0.035 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，而且是沒有細胞毒的。在一項實施例，玻璃的

Ag^{+1} 離子表面濃度範圍從 $0.015 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 到 $0.030 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，而且是沒有細胞毒的。在另一實施例，壓應力至少是 500 MPa 。在其他實施例，壓應力至少是 600 MPa 。

低表面能量功能塗層有一個終端過氟官能基，選自由通式為 $\text{A}_x - \text{Si} - \text{B}_{4-x}$ 的矽烷所組成的族群，其中 A 是過氟化烷基 R_F -、過氟化烷基終端的過氟化聚醚、過氟化烷基-烷基、氟烯烴矽烷和烯烴矽烷的共聚物，以及氟烷基矽烷和親水性矽烷的混合物，B 是 C1、乙醯氧基 $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-\text{O}-]$ 或烷氧基，而 $x=1$ 或 2 ；塗層的厚度範圍從 0.5 nm 到 20 nm ，以至少一個在塗層矽原子和玻璃氧原子之間的 SiO 鏈結連結到玻璃表面。塗層的骨架鏈長度是在 2 nm 到 20 nm 的範圍，從矽原子到其終端，譬如最後的 CF_3 官能基，骨架鏈是由至少一種下列物質所組成：選自由 (a) 碳原子和 (b) 在聚醚的例子是碳和氧原子之組合所組成的群組。在一項實施例，塗層是化學式為 $(\text{R}_{F1})_x - \text{Si}(\text{OR})_{4-x}$ 的過氟化烷基烷氧基矽烷，其中 $x=1$ 或 2 ， R_{F1} 官能基是具有碳鏈長度範圍 2 nm 到 20 nm 的過氟化烷基，OR 是乙醯氧基 $-\text{OCH}_3$ 或 OCH_2H_3 。在另一實施例，塗層是 $(\text{RO})_{4-z} - \text{Si} - [(\text{CH}_2)_3 - \text{OCF}_2 - \text{CF}_2 - [\text{OCF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CF}_2]_n - \text{F}]_z$ ，其中 $z=1$ 或 2 ， n 是足以提供 $[(\text{CH}_2)_3 - \text{OCF}_2 - \text{CF}_2 - [\text{OCF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CF}_2]_n - \text{F}]$ 鏈長度範圍從 2 nm 到 20 nm 的整數，而 $\text{RO} = \text{CH}_3\text{O}-$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 。在更進一步的實施例，塗層是化學式為 $(\text{RO})_{4-z} - \text{Si} - [(\text{CH}_2)_x - (\text{CF}_2)_y - \text{CF}_3]_z$

的過氟化烷基烷基烷氧基矽烷，其中 $x + y$ 是整數， $x + y$ 的和足以提供 $[(CH_2)_x - (CF_2)_y - CF_3]$ 範圍從 2 nm 到 20 nm 的鏈長度，並規定 $y \geq x$ ， z 是 1 或 2，而 $RO = CH_3O-$ 、 CH_3-CH_2O- 或 $CH_3C(O)O-$ 。

【0059】 在一項實施例，抗微生物、化學強化的玻璃是選自由抗微生物化學強化的鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃和鹼金屬鋁硼矽酸鹽玻璃所組成的群組，玻璃的銀離子表面濃度範圍從 $0.01 \mu g/cm^2$ 到 $0.035 \mu g/cm^2$ ，而且玻璃表面是沒有細胞毒的。在一項實施例，玻璃未經反射損耗校正的透射度，在 400 nm 到 750 nm 的波長範圍，至少是 88%。在另一實施例，在 428 nm/650 nm 的透射度比率至少是 99%。

【0060】 除此之外，本案揭示進一步是關於製造抗微生物、化學強化玻璃物件的方法，此方法包含提供玻璃物件以及玻璃內的鹼金屬離子，該玻璃物件具有第一表面、第二表面，和這些表面之間選定的厚度；提供第一離子交換浴池，該第一離子交換浴池由至少一種比所提供的玻璃內的鹼金屬離子還大的鹼金屬離子所組成，以賦予玻璃內大於 250 MPa 的壓應力；提供第二離子交換浴池，該第二離子交換浴池基本上是由 0.005 wt% 到 5.0 wt% 的硝酸銀所組成，浴池的其餘部份則是由至少一種第一浴池的鹼金屬離子所組成；以第二浴池進行離子交換，因而在至少一個表面併入銀和此種鹼金屬離子，以形成壓應力大於 250 MPa 以及至少有一個抗微生物化學強化表面的玻璃

物件；其中玻璃表面的銀離子濃度範圍從大於零到小於 $0.047 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，第二浴池的離子交換時間是小於30分鐘。在一項實施例，壓應力是大於500 MPa。第二離子交換浴池是由0.15 wt%到10.0 wt%的硝酸銀所組成，浴池的其餘部份則是硝酸鉀。在一項實施例，第二浴池的離子交換時間是小於或等於20分鐘。在另一實施例，第二浴池的離子交換時間是小於或等於10分鐘。提供的玻璃物件是選自由鈉鈣玻璃、鹼金屬鋁矽酸鹽和鹼金屬鋁硼矽酸鹽玻璃物件組成的群組。在一項實施例，所提供的玻璃是選自具有下列組成份的玻璃：

(a) 60-70 mol% SiO_2 ；6-14 mol% Al_2O_3 ；0-15 mol% B_2O_3 ；0-15 mol% Li_2O ；0-20 mol% Na_2O ；0-10 mol% K_2O ；0-8 mol% MgO ；0-10 mol% CaO ；0-5 mol% ZrO_2 ；0-1 mol% SnO_2 ；0-1 mol% CeO_2 ；小於50 ppm As_2O_3 ；及小於50 ppm Sb_2O_3 ；其中 $12 \text{ mol}\% \leq \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 20 \text{ mol}\%$ 及 $0 \text{ mol}\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} \leq 10 \text{ mol}\%$ ；

(b) $64 \text{ mol}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 68 \text{ mol}\%$ ； $12 \text{ mol}\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 16 \text{ mol}\%$ ； $8 \text{ mol}\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 12 \text{ mol}\%$ ； $0 \text{ mol}\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 3 \text{ mol}\%$ ； $2 \text{ mol}\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 5 \text{ mol}\%$ ； $4 \text{ mol}\% \leq \text{MgO} \leq 6 \text{ mol}\%$ ；及 $0 \text{ mol}\% \leq \text{CaO} \leq 5 \text{ mol}\%$ ，及其中 $66 \text{ mol}\% \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \leq 69 \text{ mol}\%$ ； $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} > 10 \text{ mol}\%$ ； $5 \text{ mol}\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} \leq 8 \text{ mol}\%$ ；

$(\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2 \text{ mol}\%$; $2 \text{ mol}\% \leq \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 6 \text{ mol}\%$; 及 $4 \text{ mol}\% \leq (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 10 \text{ mol}\%$;

(c) $61 \text{ mol}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 75 \text{ mol}\%$; $9 \text{ mol}\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 21 \text{ mol}\%$; $7 \text{ mol}\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 15 \text{ mol}\%$; $0 \text{ mol}\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 12 \text{ mol}\%$; $0 \text{ mol}\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 4 \text{ mol}\%$; $0 \text{ mol}\% \leq \text{MgO} \leq 7 \text{ mol}\%$; 及 $0 \text{ mol}\% \leq \text{CaO} \leq \text{mol}\%$;

(d) $50 \text{ mol}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 70 \text{ mol}\%$; $8 \text{ mol}\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 16 \text{ mol}\%$; $9 \text{ mol}\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 17 \text{ mol}\%$; $2 \text{ mol}\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 12 \text{ mol}\%$; $0 \text{ mol}\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 4 \text{ mol}\%$; $0 \text{ mol}\% \leq \text{MgO} \leq 4 \text{ mol}\%$; 及 $0 \text{ mol}\% \leq \text{CaO} \leq 0.2 \text{ mol}\%$, 其中鹼金屬氧化物及鹼土金屬氧化物為改良劑及比值： $[(\text{mol}\% \text{ Al}_2\text{O}_3 + \text{mol}\% \text{ B}_2\text{O}_3) / \Sigma \text{mol}\% \text{ 改良劑}]$ 為大於 1 ; 以及

(e) $\text{SiO}_2 > 50 \text{ mol}\%$; $11 \text{ mol}\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 25 \text{ mol}\%$; $7 \text{ mol}\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 26 \text{ mol}\%$; $0 \text{ mol}\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 9 \text{ mol}\%$; $0 \text{ mol}\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 2.5 \text{ mol}\%$; $0 \text{ mol}\% \leq \text{MgO} \leq 8.5 \text{ mol}\%$; 及 $0 \text{ mol}\% \leq \text{CaO} \leq 1.52 \text{ mol}\%$; 其中前述的組成份實質上不含鋰。

【0061】 本項方法進一步包括施加低表面能量塗層到至少一個抗微生物化學強化玻璃表面的步驟，塗層選自由氟化烷基矽烷、過氟化聚醚烷氧基矽烷、過氟化烷基烷氧基矽烷、氟化烷基矽烷-(非氟化烷基矽烷)共聚物，以及氟烷基矽烷和親水性矽烷的混合物所組成的群組；以及包

括固化施加的塗層的步驟，因而藉著塗層和玻璃之間的 Si-O 鏈結讓塗層連結到玻璃；其中功能塗層厚度範圍從 0.5 nm 到 20 nm。在一項實施例，低表面能量塗層是化學式為 $(R_{F1})_x - Si(OR)_{4-x}$ 的過氟化烷基烷氧基矽烷，其中 $x=1$ 或 2， R_{F1} 官能基是具有碳鏈長度範圍為 16-130 碳原子的過氟化烷基族群，OR 是乙醯氧基、 $-OCH_3$ 或 OCH_2H_3 。在另一個實施例中，連結到抗微生物化學強化玻璃的低表面能量塗層是化學式為 $[CF_3 - (CF_2CF_2O)_a]_x - Si(OR)_{4-x}$ 的全氟聚醚烷氧基矽烷，其中 a 的範圍是 5-10， $x=1$ 或 1，以及 OR 為乙醯氧基、 $-OCH_3$ 或 OCH_2CH_3 ，其中從矽原子到該鏈之最大長度的尾端之總全氟醚的鏈長範圍是 1 nm 到 10 nm，以及 16 到 130 個原子。在更進一步的實施例，連結到抗微生物化學強化玻璃的低表面能量功能塗層是化學式為 $[R_{F2} - (CH_2)_b]_x - Si(OR)_{4-x}$ 的過氟化烷基烷基烷氧基矽烷，其中 R_{F2} 是具有碳鏈長度範圍 10-16 個碳原子的過氟化烷基族群，b 的範圍是 14-20，x 是 2 或 3，OR 是乙醯氧基、 $-OCH_3$ 或 OCH_2CH_3 。在一項實施例，施加低表面能量塗層，以形成玻璃表面上的領域和沒有塗層的非領域區。在另一實施例，在整個玻璃表面均勻/連續地施加的低表面能量塗層的厚度範圍是在 0.5 nm 到 10 nm。在一項實施例，厚度範圍是在 1 nm 到 3 nm。此種方法生產的玻璃，玻璃未經反射損耗校正的透射度，在 400 nm 到

750 nm 的波長範圍，至少是 88%，而在 428 nm / 650 nm 的透射度比率是 99%。

【0062】 爲了使用在醫院、實驗室和其他處理生物物質的機構，抗微生物的櫃子、桌面和其他應用上，玻璃的銀離子表面濃度範圍大於 $0.035 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 是較合適的，在其中玻璃的顏色就不那麼重要。使用其中說明的方法可以準備銀離子表面濃度範圍 0.5 或以上的玻璃。

【0063】 雖然一般實施例已揭示出作爲列舉目的，先前說明並不視爲對本發明範圍或申請專利範圍作限制。因而業界熟知此技術者對本發明作各種變化，修改及替代，其並不會脫離本發明之精神及範圍或下列申請專利範圍。

【符號說明】

【0064】

- 10 加入濃度爲 $1 \times 10^6 \text{ cells/ml}$ 的 400 μ
- 1 細菌懸浮液
- 12 樣本片
- 14 以 PARAFILM[®] 覆蓋其上有細菌懸浮液的玻璃片
- 16 以 PARAFILM[®] 覆蓋的玻璃片
- 18 在 37°C 培養 6 小時
- 20 計算菌落數

【生物材料寄存】

【0065】 國內寄存資訊(請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【 0 0 6 6 】 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

年	月	日	修正	替換頁
105	9	06		

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】 一種抗微生物化學強化玻璃，包含：

一玻璃物件，具有從該玻璃表面延伸到該玻璃內一選定深度的一壓應力層；

一抗微生物 Ag^+ 區域，是該玻璃物件的該壓應力層的一部分；其中

該玻璃內的壓應力為至少 250 MPa；以及

該玻璃表面上的 Ag^{+1} 離子濃度的範圍從大於零到小於或等於 $0.047 \mu g/cm^2$ 。

【第 2 項】 依據申請專利範圍第 1 項之抗微生物化學強化玻璃，其中該玻璃包含一低表面能量塗層於該玻璃表面上，並具有能讓水分子到達該玻璃表面上的 Ag^{+1} 離子的特性。

【第 3 項】 依據申請專利範圍第 1 項之抗微生物化學強化玻璃，其中該玻璃可在 1 小時內將至少兩種微生物種類抑制至對數減少 (Log Reduction) 大於 1。

【第 4 項】 依據申請專利範圍第 1 項之抗微生物化學強化玻璃，其中該玻璃具有在 6 小時後抗細菌的對數減少大於 4。

【第 5 項】 依據申請專利範圍第 1 項之抗微生物化學強化玻璃，其中該玻璃具有在 6 小時後抗細菌的對數減少大於 5。

【第6項】 依據申請專利範圍第 1 項之抗微生物化學強化玻璃，其中該玻璃在表面上具有 Ag^{+1} 離子濃度範圍從 $0.005 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 到 $0.035 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以及為非細胞毒的。

【第7項】 依據申請專利範圍第 1 項之抗微生物化學強化玻璃，其中該玻璃在表面上具有 Ag^{+1} 離子濃度範圍從 $0.01 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 到 $0.035 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以及為非細胞毒的。

【第8項】 依據申請專利範圍第 1 項之抗微生物化學強化玻璃，其中該玻璃在該表面上具有 Ag^{+1} 離子濃度範圍從 $0.015 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 到 $0.030 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以及為非細胞毒的。

【第9項】 依據申請專利範圍第 1 項之抗微生物化學強化玻璃，其中壓應力至少 500 MPa 。

【第10項】 依據申請專利範圍第 1 項之抗微生物化學強化玻璃，其中壓應力至少 600 MPa 。

【第11項】 依據申請專利範圍第 2 項之抗微生物化學強化玻璃，其中該低表面能量塗層具有一終端過氟官能基以及選自由通式為 $\text{A}_x - \text{Si} - \text{B}_{4-x}$ 的矽烷所組成的族群，其中 A 是過氟化烷基 $\text{R}_F -$ 、過氟化烷基結束的過氟化聚醚、過氟化烷基-烷基、氟烯烴矽烷和烯烴矽烷的共聚物、以及氟烷基矽烷和親水性矽烷的混合

物，B 是 Cl、乙醯氧基 $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-\text{O}-]$ 或烷氧基，以及 $x=1$ 或 2 ；以及該塗層的厚度範圍從 0.5 nm 到 20 nm 。

【第 12 項】 依據申請專利範圍第 11 項之抗微生物化學強化玻璃，其中鏈結到該抗微生物化學強化玻璃之該低表面能量塗層具有一骨架鏈長度，該骨架鏈長度從矽原子到其終端，是在 1 nm 到 20 nm 的範圍，該骨架鏈是選自由 (a) 碳原子和 (b) 碳和氧原子的組合所組成的群組。

【第 13 項】 依據申請專利範圍第 2 項之抗微生物化學強化玻璃，其中鏈結到該抗微生物化學強化玻璃之該低表面能量塗層為化學式是 $(\text{R}_{\text{F1}})_x-\text{Si}(\text{OR})_{4-x}$ 的過氟化烷基烷氧基矽烷，其中 $x=1$ 或 2 ， R_{F1} 官能基是具有碳鏈長度範圍 1 nm 到 10 nm 的過氟化烷基群組，以及 OR 是乙醯氧基、 $-\text{OCH}_3$ 或 OCH_2H_3 。

【第 14 項】 依據申請專利範圍第 2 項之抗微生物化學強化玻璃，其中該鏈結到抗微生物化學強化玻璃之該低表面能量塗層為化學式是 $(\text{RO})_{4-z}-\text{Si}-[(\text{CH}_2)_3-\text{OCF}_2-\text{CF}_2-[\text{OCF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2]_n-\text{F}]_z$ 的過氟化聚醚烷氧基矽烷，其中 $z=1$ 或 2 ， n 是足以提供 $[(\text{CH}_2)_3-\text{OCF}_2-\text{CF}_2-[\text{OCF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2]_n-\text{F}]$ 鏈長的度範圍 2 nm 到 20 nm 的整數，以及 $\text{RO}=\text{CH}_3\text{O}-$ 、

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{O} -$ 或 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O} -$ 。

【第15項】 依據申請專利範圍第2項之抗微生物化學強化玻璃，其中鏈結到該抗微生物化學強化玻璃之該低表面能量塗層為化學式是 $(\text{RO})_{4-z} - \text{Si} - [(\text{CH}_2)_x - (\text{CF}_2)_y - \text{CF}_3]_z$ 的過氟化烷基烷基烷氧基矽烷，其中 $x+y$ 是整數，該 $x+y$ 的和足以提供 $[(\text{CH}_2)_x - (\text{CF}_2)_y - \text{CF}_3]$ 範圍從 2 nm 到 20 nm 的鏈長度，並規定 $y \geq x$ ， z 是 1 或 2，以及 $\text{RO} = \text{CH}_3\text{O} -$ 、 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{O} -$ 或 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O} -$ 。

【第16項】 依據申請專利範圍第11項之抗微生物化學強化玻璃，其中在該玻璃上的該低表面能量塗層為一種在該玻璃表面上的塗層領域形式，該塗層領域的厚度範圍從 0.5 nm 到 10 nm，以及該玻璃在該塗層領域中存在抗微生物活性。

【第17項】 依據申請專利範圍第11項之抗微生物化學強化玻璃，其中該低表面能量塗層為一連續性塗層以及在該玻璃表面上呈現從 0.5 nm 到 10 nm 的厚度，以及該玻璃在該塗層存在的情況下而保有功能的同時，該玻璃存在抗微生物活性。

【第18項】 依據申請專利範圍第11項之抗微生物化學強化玻璃，其中該低表面能量塗層的厚度為從 1 nm 到 5 nm。

【第19項】 依據申請專利範圍第 11 項之抗微生物化學強化玻璃，其中該低表面能量塗層的厚度為從 1 nm 到 3 nm。

【第20項】 依據申請專利範圍第 1 項之抗微生物化學強化玻璃，其中該玻璃選自由鈉鈣玻璃、鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃和鹼金屬鋁硼矽酸鹽玻璃所組成的群組。

【第21項】 依據申請專利範圍第 20 項之抗微生物化學強化玻璃，其中該玻璃的組成份由下列群組選取出：

(a) 60-70 mol% SiO_2 ; 6-14 mol% Al_2O_3 ; 0-15 mol% B_2O_3 ; 0-15 mol% Li_2O ; 0-20 mol% Na_2O ; 0-10 mol% K_2O ; 0-8 mol% MgO ; 0-10 mol% CaO ; 0-5 mol% ZrO_2 ; 0-1 mol% SnO_2 ; 0-1 mol% CeO_2 ; 小於 50 ppm As_2O_3 ; 以及小於 50 ppm Sb_2O_3 ; 其中 $12 \text{ mol}\% \leq \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 20 \text{ mol}\%$ 以及 $0 \text{ mol}\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} \leq 10 \text{ mol}\%$; 及

(b) $64 \text{ mol}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 68 \text{ mol}\%$; $12 \text{ mol}\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 16 \text{ mol}\%$; $8 \text{ mol}\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 12 \text{ mol}\%$; $0 \text{ mol}\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 3 \text{ mol}\%$; $2 \text{ mol}\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 5 \text{ mol}\%$; $4 \text{ mol}\% \leq \text{MgO} \leq 6 \text{ mol}\%$; 以及 $0 \text{ mol}\% \leq \text{CaO} \leq 5 \text{ mol}\%$, 以及其中 $66 \text{ mol}\% \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \leq 69 \text{ mol}\%$; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} > 10 \text{ mol}\%$; $5 \text{ mol}\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} \leq 8 \text{ mol}\%$; $(\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2 \text{ mol}\%$; $2 \text{ mol}\% \leq \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 6 \text{ mol}\%$; 以及 $4 \text{ mol}\% \leq$

$(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})-\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 10 \text{ mol}\%$;

- (c) $61 \text{ mol}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 75 \text{ mol}\%$; $9 \text{ mol}\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 21 \text{ mol}\%$;
 $7 \text{ mol}\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 15 \text{ mol}\%$; $0 \text{ mol}\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 12 \text{ mol}\%$;
 $0 \text{ mol}\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 4 \text{ mol}\%$; $0 \text{ mol}\% \leq \text{MgO} \leq 7 \text{ mol}\%$; 以
 及 $0 \text{ mol}\% \leq \text{CaO}$;
- (d) $50 \text{ mol}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 70 \text{ mol}\%$; $8 \text{ mol}\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 16 \text{ mol}\%$;
 $9 \text{ mol}\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 17 \text{ mol}\%$; $2 \text{ mol}\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 12 \text{ mol}\%$;
 $0 \text{ mol}\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 4 \text{ mol}\%$; $0 \text{ mol}\% \leq \text{MgO} \leq 4 \text{ mol}\%$; 以
 及 $0 \text{ mol}\% \leq \text{CaO} \leq 0.2 \text{ mol}\%$, 其中鹼金屬氧化物及鹼土
 金屬氧化物為改良劑及比值 : $[(\text{mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{mol}\% \text{B}_2\text{O}_3) /$
 $\Sigma \text{mol}\% \text{改良劑}]$ 為大於 1 ; 以及
- (e) $\text{SiO}_2 > 50 \text{ mol}\%$; $11 \text{ mol}\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 25 \text{ mol}\%$; $7 \text{ mol}\% \leq$
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 26 \text{ mol}\%$; $0 \text{ mol}\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 9 \text{ mol}\%$; $0 \text{ mol}\% \leq$
 $\text{K}_2\text{O} \leq 2.5 \text{ mol}\%$; $0 \text{ mol}\% \leq \text{MgO} \leq 8.5 \text{ mol}\%$; 以及 0
 $\text{mol}\% \leq \text{CaO} \leq 1.52 \text{ mol}\%$ 。

【第 22 項】 依據申請專利範圍第 21 項之抗微生物化學強化玻璃，其中該玻璃實質上不含鋰。

【第 23 項】 依據申請專利範圍第 1 項之抗微生物化學強化玻璃，其中該抗微生物化學強化玻璃選自由鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃和鹼金屬鋁硼矽酸鹽玻璃所成的群組，該玻璃具有範圍從 $0.01 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 到 $0.035 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的銀離子表面濃度，以及該玻璃表面為非細胞

毒的。

【第24項】 依據申請專利範圍第1項之抗微生物化學強化玻璃，其中該玻璃在400 nm到約750 nm範圍未經反射損耗校正的透射度為至少88%。

【第25項】 依據申請專利範圍第1項之抗微生物化學強化玻璃，其中該透射度在428 nm/650 nm的比值為至少99%。

【第26項】 一種製造抗微生物化學強化玻璃物件的方法，該方法包含：

提供一玻璃物件，該玻璃物件具有一第一表面、一第二表面以及在該些表面之間一選定的厚度，以及在該玻璃內的鹼金屬離子；

提供一第一離子交換浴池，該第一離子交換浴池由比所提供的該玻璃內的該鹼金屬離子還大的至少一種鹼金屬離子所組成，以賦予該玻璃一大於250 MPa的壓應力；

提供一第二離子交換浴池，該第二離子交換浴池基本上是由0.005 wt%到10 wt%的硝酸銀所組成，該浴池的其餘部份是由該第一浴池中的至少一種鹼金屬離子所組成；

以該第二浴池進行離子交換而在至少一個該表面併入銀和該鹼金屬離子，以形成一壓應力大於250 MPa

與至少有一個抗微生物化學強化表面的玻璃物件；以及

其中該玻璃表面上的銀離子濃度範圍從大於零到小於 $0.047 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

【第27項】 依據申請專利範圍第26項之方法，其中該壓應力為大於 500 MPa 。

【第28項】 依據申請專利範圍第26項之方法，其中該第二離子交換浴池由範圍從 $0.15 \text{ wt}\%$ 到 $10 \text{ wt}\%$ 範圍的硝酸銀所組成，以及該浴池的其餘部份是硝酸鉀。

【第29項】 依據申請專利範圍第26項之方法，其中該第二浴池的離子交換時間為小於或等於 30 分鐘。

【第30項】 依據申請專利範圍第26項之方法，其中該第二浴池的離子交換時間為小於或等於 20 分鐘。

【第31項】 依據申請專利範圍第26項之方法，其中該第二浴池的離子交換時間為小於或等於 10 分鐘。

【第32項】 依據申請專利範圍第26項之方法，其中所提供的該玻璃物件選自由鈉鈣玻璃、鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃和鹼金屬鋁硼矽酸鹽玻璃物件所組成的群組。

【第33項】 依據申請專利範圍第32項之方法，其中所提供玻璃組成份由下列群組選取出：

(a) $60\text{-}70 \text{ mol}\% \text{ SiO}_2$; $6\text{-}14 \text{ mol}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$; $0\text{-}15 \text{ mol}\% \text{ B}_2\text{O}_3$;
 $0\text{-}20 \text{ mol}\% \text{ Na}_2\text{O}$; $0\text{-}10 \text{ mol}\% \text{ K}_2\text{O}$; $0\text{-}8 \text{ mol}\% \text{ MgO}$;

- 0-10 mol% CaO ; 0-5 mol% ZrO₂ ; 0-1 mol% SnO₂ ; 0-1 mol% CeO₂ ; 小於 50 ppm As₂O₃ ; 以及小於 50 ppm Sb₂O₃ ; 其中 $12 \text{ mol}\% \leq \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 20 \text{ mol}\%$ 以及 $0 \text{ mol}\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} \leq 10 \text{ mol}\%$; 及
- (b) $64 \text{ mol}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 68 \text{ mol}\%$; $12 \text{ mol}\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 16 \text{ mol}\%$; $8 \text{ mol}\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 12 \text{ mol}\%$; $0 \text{ mol}\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 3 \text{ mol}\%$; $2 \text{ mol}\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 5 \text{ mol}\%$; $4 \text{ mol}\% \leq \text{MgO} \leq 6 \text{ mol}\%$; 以及 $0 \text{ mol}\% \leq \text{CaO} \leq 5 \text{ mol}\%$, 以及其中 $66 \text{ mol}\% \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \leq 69 \text{ mol}\%$; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} > 10 \text{ mol}\%$; $5 \text{ mol}\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} \leq 8 \text{ mol}\%$; $(\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2 \text{ mol}\%$; $2 \text{ mol}\% \leq \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 6 \text{ mol}\%$; 以及 $4 \text{ mol}\% \leq (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 10 \text{ mol}\%$;
- (c) $61 \text{ mol}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 75 \text{ mol}\%$; $9 \text{ mol}\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 21 \text{ mol}\%$; $7 \text{ mol}\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 15 \text{ mol}\%$; $0 \text{ mol}\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 12 \text{ mol}\%$; $0 \text{ mol}\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 4 \text{ mol}\%$; $0 \text{ mol}\% \leq \text{MgO} \leq 7 \text{ mol}\%$; 以及 $0 \text{ mol}\% \leq \text{CaO}$;
- (d) $50 \text{ mol}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 70 \text{ mol}\%$; $8 \text{ mol}\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 16 \text{ mol}\%$; $9 \text{ mol}\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 17 \text{ mol}\%$; $2 \text{ mol}\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 12 \text{ mol}\%$; $0 \text{ mol}\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 4 \text{ mol}\%$; $0 \text{ mol}\% \leq \text{MgO} \leq 4 \text{ mol}\%$; 以及 $0 \text{ mol}\% \leq \text{CaO} \leq 0.2 \text{ mol}\%$, 其中鹼金屬氧化物及鹼土金屬氧化物為改良劑及比值 : $[(\text{mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{mol}\% \text{B}_2\text{O}_3) /$

$\Sigma \text{mol\%改良劑}]$ 為大於 1；以及

(e) $\text{SiO}_2 > 50 \text{ mol\%}$ ； $11 \text{ mol\%} \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 25 \text{ mol\%}$ ； $7 \text{ mol\%} \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 26 \text{ mol\%}$ ； $0 \text{ mol\%} \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 9 \text{ mol\%}$ ； $0 \text{ mol\%} \leq \text{K}_2\text{O} \leq 2.5 \text{ mol\%}$ ； $0 \text{ mol\%} \leq \text{MgO} \leq 8.5 \text{ mol\%}$ ；以及 $0 \text{ mol\%} \leq \text{CaO} \leq 1.52 \text{ mol\%}$ 。

【第 34 項】 依據申請專利範圍第 33 項之方法，其中該玻璃實質上不含鋰。

【第 35 項】 依據申請專利範圍第 26 項之方法，更進一步包含以下步驟：

施加一低表面能量塗層到至少一個抗微生物化學強化玻璃表面，該塗層選自由下列物質所組成的群組：包括氟化烷基矽烷、過氟化聚醚烷氧基矽烷、過氟化烷基烷氧基矽烷、氟化烷基矽烷-(非氟化烷基矽烷)共聚物，以及氟烷基矽烷和親水性矽烷的混合物；以及

固化所施加的該塗層，而藉由該塗層和該玻璃之間的 Si-O 鏈結讓該塗層連結到該玻璃；

其中該低表面能量塗層的厚度範圍從 0.5 nm 到 20 nm。

【第 36 項】 依據申請專利範圍第 35 項之方法，其中該低表面能量塗層為化學式是 $(\text{R}_{\text{F}1})_x - \text{Si}(\text{OR})_{4-x}$ 的過氟化烷基烷氧基矽烷，其中 $x=1$ 或 2， $\text{R}_{\text{F}1}$ 官能基是

具有碳鏈長度範圍從 1 nm 到 10 nm 碳原子的過氟化烷基群組，以及 OR 是乙醯氧基、 $-\text{OCH}_3$ 或 OCH_2CH_3 。

【第 37 項】 依據申請專利範圍第 35 項之方法，其中鏈結到該抗微生物化學強化玻璃之該低表面能量功能塗層為化學式是 $[\text{CF}_3 - (\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a]_x - \text{Si}(\text{OR})_{4-x}$ 的過氟化聚醚烷氧基矽烷，其中 a 在 5 - 10 範圍內， $x = 1$ 或 2，以及 OR 為乙醯氧基、 $-\text{OCH}_3$ 或 OCH_2CH_3 ，其中從矽原子到過氟化醚鏈長的鏈終端最大長度的總過氟化醚鏈長範圍是 1 nm 到 10 nm。

【第 38 項】 依據申請專利範圍第 35 項之方法，其中鏈結到該抗微生物化學強化玻璃之該低表面能量功能塗層為化學式是 $[\text{R}_{\text{F}2} - (\text{CH}_2)_b]_x - \text{Si}(\text{OR})_{4-x}$ 的過氟化烷基烷基烷氧基矽烷，其中 $\text{R}_{\text{F}2}$ 是具有碳鏈長度範圍 10 - 16 個碳原子的過氟化烷基族群，b 的範圍是 14 - 20，x 是 2 或 3，以及 OR 是乙醯氧基、 $-\text{OCH}_3$ 或 OCH_2CH_3 。

【第 39 項】 依據申請專利範圍第 35 項之方法，其中施加一低表面能量塗層係指施加該塗層以在該玻璃表面上形成領域和一沒有塗層的非領域區域。

【第 40 項】 依據申請專利範圍第 35 項之方法，其中施加一低表面能量塗層係指均勻地施加該塗層於整個該

玻璃表面，施加的該塗層厚度的範圍在 0.5 nm 至 10 nm 內。

【第 41 項】 依據申請專利範圍第 35 項之方法，其中功能塗層厚度在 1 nm 至 3 nm 範圍內。

【第 42 項】 一種抗微生物化學強化玻璃，包含：

一玻璃物件，具有一壓應力層從該玻璃表面延伸到該玻璃內一選定的深度；

一抗微生物 Ag^+ 區域，是該玻璃物件的該壓應力層的一部分；其中

該玻璃內的壓應力為至少 250 MPa；以及

該玻璃表面的 Ag^{+1} 離子濃度的範圍從大於零到小於或等於 $0.08 \mu g/cm^2$ 。

【第 43 項】 依據申請專利範圍第 42 項之抗微生物化學強化玻璃，其中以 x-光線光致發光的光譜術(XPS)或電子微探針(EMP)分析技術所量測，由該玻璃物件的該表面至 20 nm 內的複數個 Ag^{+1} 離子濃度的範圍為大於或等於 $0.015 \mu g/cm^2$ 至小於或等於 $0.08 \mu g/cm^2$ 。

【第 44 項】 依據申請專利範圍第 42 項之抗微生物化學強化玻璃，其中以 x-光線光致發光的光譜術(XPS)或電子微探針(EMP)分析技術所量測，由該玻璃物件的該表面至 20 nm 內的複數個 Ag^{+1} 離子濃度的範圍

為大於或等於 $0.015 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 至小於或等於 $0.08 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，以及其中該抗微生物 Ag^+ 區域包含由該玻璃物件的該表面高達約 25 wt% 的一 Ag_2O 濃度。