

發明專利說明書 200530423

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93134474

※申請日期：93.12.17

※IPC 分類：C23C16/00

一、發明名稱：(中文/英文)

玻璃基材上之氧化鐵塗層的沉積

DEPOSITION OF IRON OXIDE COATINGS ON A GLASS SUBSTRATE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

派基頓北美股份有限公司

PILKINGTON NORTH AMERICA, INC.

代表人：(中文/英文)

蕭 安東尼 R. / SHAW, ANTHONY R.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國俄亥俄州托雷度·麥迪遜街 811 號

811 Madison Avenue, Toledo, Ohio 43697, USA

國 籍：(中文/英文)

美國/ USA

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 維拉納西 斯里肯斯/VARANASI, SRIKANTH

2. 雷明頓 小麥可 P. / REMINGTON, JR. MICHAEL P.

國 籍：(中文/英文)

美國/ USA

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2004, 01, 26；10/765, 256

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係有關於一種製造經塗覆之玻璃物件，特別是
5 經塗覆之建築玻璃，之連續式化學蒸氣沈積(CVD)方法，及
如此製得之經塗覆之物件。特別地，本發明係有關於一種
製造以氧化鐵(Fe_xO_y)層塗覆之玻璃物件之改良方法，及藉
此形成之經塗覆之玻璃物件。

【先前技術】

10 相關技術概要

用於製造經塗覆之玻璃物件之已知方法可產生具變化
性質之經塗覆之玻璃物件。可經由選擇塗覆而控制之性質
之一係此經塗覆物件之外觀色。玻璃物件(特別是作為建築
玻璃之玻璃)之一美觀悅人之顏色係具金色外觀之玻璃。因
15 此，本發明之目的係提供一種具美觀悅人金色外觀之經塗
覆之玻璃物件。

【發明內容】

發明概要

一種於玻璃物件上製造氧化鐵塗層之方法被界定。此
20 物件較佳係用作建築玻璃。此方法包含提供一經加熱之玻
璃基材，其具有其上欲沈積此塗層之表面。二茂鐵及氧化
劑係被導向且沿著欲被塗覆之表面，二茂鐵及氧化劑係於
玻璃基材之表面處或其接近處反應形成氧化鐵塗層。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

依據本發明，提供一種於基材，特別是玻璃基材，上沈積氧化鐵層之方法。氧化鐵層，於此間定義時，係主要含有氧化鐵之塗層，且鐵典型上係以變化之價數存在，且可能含有微量之污染物，例如，碳。特別地，本發明係有關於自二茂鐵及氧化劑之混合物之大氣壓化學蒸氣沈積氧化鐵層。較佳地，惰性載體氣體係與二茂鐵及氧化劑混合。另外，於本發明範圍內，亦可使溶劑與其它先質結合使用。用於本發明之較佳氧化劑係元素氧氣體。

10 現發現連同本發明方法，使用二茂鐵能以對沈積之鐵的價數重大地控制而沈積氧化鐵層。產物層之價數控制以此層之性質而言係重大的，其不受限地包含此層之顏色。另外，連同本發明而使用二茂鐵造成增加之沈積速率，而能沈積較厚之氧化鐵塗層，再次造成控制形成之經塗覆玻璃物件之性質。

氧化鐵塗層可單獨或與塗敷至基材之另外塗層結合使用。較佳地，本發明可連同另外層使用以製造陽光控制之低輻射產物，且具有用於建築玻璃應用之美觀悅人之金色。最佳地，經沈積之氧化鐵層主要係 Fe_2O_3 型式。

20 本發明方法較佳係於此項技藝已知之線上浮法玻璃製造方法實行。此一方法之一例子可於美國專利第5,798,142號案發現，其在此係以如其被完全列示般被併入以供參考。

本發明之一較佳實施例中，經加熱之玻璃基材被提供，此基材具有其上欲沈積塗層之表面。二茂鐵、氧化劑

及，較佳地，惰性載體氣體被導向且沿著欲被塗覆之表面。混合物於玻璃基材之表面處或其接近處反應而形成氧化鐵塗層。其後，經塗覆之玻璃基材被冷卻至周圍溫度。較佳地，惰性載體氣體係氬或氮或其等之混合物。氧氣係用於本發明之較佳氧化劑，但於本發明範圍內可使用其它氧化劑。典型上，依據本發明， $\geq$ 約200 Å/秒之生長(沈積)速率可被達成。

用於本發明之先質混合物較佳可含有約0.1至約5.0%範圍之氣相濃度之二茂鐵。較佳地，二茂鐵濃度係約0.3至約3.0%之範圍，且最佳係約0.6至約2.5%。

氧較佳係，以氣相濃度表示，以約1至約50%之量存在。較佳地，氧係以約3至約40%且最佳係約5至約35%之範圍存在。

如前所述，選擇性之溶劑可被用以溶解二茂鐵，其係依精確之沈積方法而定。若溶劑被使用，溶劑之濃度會依用以產生所欲二茂鐵濃度所需之個別二茂鐵溶液之濃度及流速而定。

如上所述，較佳之遞送方法係經由於線上浮法玻璃製造方法中之化學蒸氣沈積方法。製造用於CVD方法之先質之某些可能方法可包含使用起始器及連同薄膜蒸發器之溶液遞送。美國專利第6,521,295號案(第3欄，第60行等)揭示此一方法，且其在此係如其全部列示般被併入以供參考。

自此間所述之本發明方法製得之產物較佳地於透射及反射(T及Rg)皆為金色。此一產物係先前未知，因為已知之

以矽為主之金色產物及甚至實際上噴金(即，噴元素金)之產物於透射係為綠色(即， $a^* < 0$)。

於此使用時，金色一辭係指： a^* 值 $\geq$ 約-5且 $\leq$ 約10，且 b^* 值 $\geq$ 約10且 $\leq$ 約40。美觀悅人之金色(其可為本發明實施例
5 中最佳)會具有 $\geq$ 約-1且 $\leq$ 約8之 a^* 值；及 $\geq$ 約18且 $\leq$ 約40之 b^* 值，其中， a^* 及 b^* 係以CIElab色階界定。

依據本發明沈積之氧化鐵塗層較佳係具有約300至約700 Å間之厚度，更佳係約400至約650 Å之間；且最佳係約500至約625 Å之間。

10 如上所示之沈積速率(大於約200 Å/秒)可產生大於此項技藝已知者之氧化鐵層厚度。此係有利的，因為氧化鐵層係高吸收(特別是於藍色範圍)，且較厚之層因而會吸收更多之光。此等比先前獲得者更厚之層因而可產生更美觀悅人之顏色，且亦可造成於反射及透射皆具金色之物件。

15 依據本發明製得之玻璃之另外優點係經塗覆之物件係比已知之氧化鐵物件相對上更能耐應力。特別地，此間所述之玻璃物件於鍛煉時或於彎曲或成形後可維持美觀悅人之顏色。

如上所述，連同本發明亦可具此間所探討之氧化鐵塗
20 層之額外塗層。塗層可被塗敷於氧化鐵塗層及基材之間，及/或於氧化鐵塗層上。需特別瞭解可製造連同其它適於形成"低E"塗層之層塗敷之依據本發明之氧化鐵塗層。可連同本發明使用之此一低E塗層之例子可於美國專利第5,698,262號案發現，其在此係如其被列示般被併入以供參

考。

實施例

下列實施例(其構成發明人至今考量到之用於實施本發明之最佳模式)被呈現僅係用於進一步例示及揭露本發明之用，且非被闡闡為限制本發明。

所示之所有實施例係描述實際實驗結果。沈積係於200 ipm(英吋/分鐘)之線速度之1170°F之實驗室輸送帶式加熱爐上實行。總流量對所有實施例係35及45 slm之間(標準公升/分鐘)。基材係以公稱200 Å厚之SiO₂膜塗覆之12" x 48" 10 鈉鈣浮法玻璃。

第1表提供其間二茂鐵係經由起泡器系統遞送之實施例。二茂鐵之起泡器係維持於374°F。於每一表中，厚度係以Å報告。O表示光學決定之厚度，而P表示藉由化學蝕刻及剖面測勘而建立之厚度。若厚度值未被列出，結果係未被獲得。反射係使用Minolta分光光度計CM-2002測量，且 15 數值係於10"寬之塗層上數次測量之平均值。

第1表

實施例#	二茂鐵%	% O ₂	可見反射%	厚度(O 或 P)
1	0.26	2.67	45	
2	0.26	1.33	38	
3	0.26	10.81	51	
4	0.30	14.36	50	554 (O), 600 (P)
5	0.56	13.83	27	
6	0.34	14.02	47	
7	0.26	21.62	51	
8	0.26	43.25	42	

第2表證明以使用乙酸乙酯(EtOAc)作為溶劑之溶液遞送二茂鐵之方法。薄膜蒸發器維持於500°F。

第2表

實施例 #	二茂鐵%	O ₂ %	EtOAc %	可見反射%	厚度(O 或 P)
9	0.38	16.00	8.98	29	
10	0.66	14.78	15.56	24	198 (O), 190 (P)

相似地，第3表例示遞送溶於溶劑THF(四氫呋喃)內之二茂鐵之功效。薄膜蒸發器係維持於500°F。

第3表

實施例#	二茂鐵%	O ₂ %	THF %	可見反射%	厚度(O 或 P)
11	0.45	6.22	6.22	44	
12	0.40	16.60	5.54	46	
13	0.58	16.12	8.06	43	
14	0.75	15.67	10.45	47	602 (O), 716 (P)

5 第4表顯示此方法之可重複性。另外十七個樣品係以41.5 slm之總流量獲得，其包含0.2% 二茂鐵及14.4%氧。

第4表

性質	數值	標準偏差
膜測之反射(Rf)	45.5	1.5
玻璃側之反射(Rg)	40.1	1.5
玻璃側之 a* (Rg a*)	3.7	1.5
玻璃側之 b* (Rg b*)	21.5	0.9

如前所述，本發明之塗層可連同另外之層使用而提供最後產物附加之功能。此已藉由使依據本發明之氧化鐵沈積於Pilkington Energy Advantage™上而證實。形成之整體性質係綜述於第5表。

10

第5表

透射				膜側			玻璃側			
可見	陽光	a*	b*	R	a*	b*	R	a*	b*	Eh
47.6	52.4	6.90	30.34	30.4	-0.23	1.80	20.6	4.39	18.15	0.178

為計算6mm樣品之陽光及熱之性質，於3mm玻璃基材

上生長之氧化鐵膜之性質被推延至6mm之基材。此6 mm之整體樣品提供0.54之陽光熱得係數(SHGC)及0.65之 $U_{\text{冬天}}$ 值。當置於使用6mm淨內側光之IG單元內，且塗層位於編號二之表面上且空氣作為絕緣氣體，可獲得0.47之SHGC及

5 0.34之 $U_{\text{冬天}}$ 值。

如此間於上所使用，U-因子測量產品避免熱散逸之良好度。熱損失速率係以窗組件之U-因子指示。U-因子之分級一般係落於0.20及1.20之間。U-因子愈低，窗之耐熱流動性愈大且絕緣值愈佳。U-因子被包含於國家窗戶分級顧問委員會(National Fenestration Rating Council (NFRC))提供之能量性能分級(標示)內。

如此間於前所述，陽光熱得係數(SHGC)係測量產物阻絕陽光照成之熱之良好度。SHGC係經由窗戶允許進入(直接透射及吸收)及其後向內釋放之入射太陽輻射之分率。

15 SHGC係以0及1間之數值表示。窗之SHGC愈低，愈少之太陽能被透射。

依據專利法規之規定，本發明已以認為呈現其較佳實施例而描述。但是，需注意本發明可在未偏離其精神或範圍下以不同於特別例示及描述者實施。

20 【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

五、中文發明摘要：

一種於玻璃基材上製造氧化鐵塗層之方法被界定。此物件較佳係用作建築玻璃。此方法包含提供一經加熱之玻璃基材，其具有一其上欲被沈積此塗層之表面。二茂鐵及氧化劑被導向且沿著欲被塗覆之表面，且二茂鐵及氧化劑係於玻璃基材處或其接近處反應形成氧化鐵塗層。

六、英文發明摘要：

A method is defined for producing an oxide coating on a glass article. The article is preferably for use as an architectural glazing. The method includes providing a heated glass substrate having a surface on which the coating is to be deposited. Ferrocene and an oxidant are directed toward and along the surface to be coated, and the ferrocene and the oxidant are reacted at or near the surface of the glass substrate to form an iron oxide coating.

十、申請專利範圍：

1.一種於玻璃基材上製造氧化鐵塗層之方法，包含：

提供一經加熱之玻璃基材，其具有一欲於其上沈積該塗層之表面；

5 使二茂鐵及氧化劑導向且沿著該欲被塗覆之表面；及
 使該二茂鐵及該氧化劑於該玻璃基材之該表面處或其接近處反應形成氧化鐵塗層。

2.如申請專利範圍第1項之方法，進一步包含提供一具該二茂鐵及氧化劑之惰性載體氣體。

10 3.如申請專利範圍第1項之方法，其中，該氧化劑係氧氣。

4.如申請專利範圍第1項之方法，進一步包含使該經塗覆之玻璃物件冷卻至周圍溫度。

5.如申請專利範圍第2項之方法，其中，該惰性載體氣體包含氦及氮之至少一者。

15 6.如申請專利範圍第1項之方法，其中，該氧化鐵層係以大於或等於約200 Å/秒之速率沈積。

7.如申請專利範圍第2項之方法，其中，該氣相二茂鐵濃度係約0.1至約5.0%之範圍。

20 8.如申請專利範圍第2項之方法，其中，該氣相二茂鐵濃度係約0.3至約3.0%之範圍。

9.如申請專利範圍第2項之方法，其中，該氣相二茂鐵濃度係約0.6至約2.5%之範圍。

10.如申請專利範圍第2項之方法，其中，該氣相氧化劑濃度係約1至約50%。

- 11.如申請專利範圍第2項之方法，其中，該氣相氧化劑濃度係約3至約40%。
- 12.如申請專利範圍第2項之方法，其中，該氣相氧化劑濃度係約5至約35%。
- 5 13.如申請專利範圍第1項之方法，其中，該經沈積之氧化鐵塗層具有約300及約700 Å間之厚度。
14. 如申請專利範圍第2項之方法，進一步包含使該二茂鐵溶於溶劑內。
- 15.如申請專利範圍第1項之方法，其中，該方法係發生於
10 線上浮法玻璃製造方法。
- 16.一種於化學蒸氣沈積方法中利用二茂鐵而於基材上形成氧化鐵之方法。
- 17.如申請專利範圍第16項之方法，包含以大於或等於約200 Å/秒之速率使氧化鐵層沈積於該基材上。
- 15 18.如申請專利範圍第16項之方法，其中，該氧化鐵層具有約300及約700 Å間之厚度。
- 19.如申請專利範圍第16項之方法，其中，該經沈積之氧化鐵層具有約400及約650 Å間之厚度。
- 20.如申請專利範圍第16項之方法，其中，該經沈積之氧化
20 鐵層具有約500及約625 Å間之厚度。
- 21.一種經塗覆之玻璃物件，包含：
- 一玻璃基材；及
 - 一沈積於其上之氧化鐵塗層，該氧化鐵塗層主要包含呈Fe₂O₃型式之氧化鐵；其中，

該經塗覆之玻璃物件對於透射及反射之光係具有約-5及約10間之 a^* 值，及約10及約40間之 b^* 值。

22.如申請專利範圍第21項之經塗覆之玻璃物件，其中，該氧化鐵塗層之厚度係約300及約700 Å之間。

5 23.如申請專利範圍第21項之經塗覆之玻璃物件，其中，該氧化鐵塗層之厚度係約400及約650 Å之間。

24.如申請專利範圍第21項之經塗覆之玻璃物件，其中，該氧化鐵塗層之厚度係約500及約625 Å之間。

10 25.如申請專利範圍第21項之經塗覆之玻璃物件，其中，對於透射及反射之光，該 a^* 值係約-1及約8之間，及該 b^* 值係約18及約40之間。

26.一種經塗覆之玻璃物件，其係依據申請專利範圍第1項之方法製造。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)