

申請日期	90.10.26
案 號	90126563
類 別	C03C 17/34, 17/45

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 新 型 名 稱	中 文	太陽能控制之經塗覆玻璃
	英 文	SOLAR CONTROL COATED GLASS
二、發明人 創 作 人	姓 名	1.大維 A. 羅素 2.克蘭 S. 麥可恩 DAVID A. RUSSO CLEM S. MCKOWN 3.克里斯多夫 羅瑟 4.傑佛瑞 L. 史利克 CHRISTOPHE ROGER JEFFREY L. STRICKER
	國 籍	1.-4.均美國
	住、居所	1.美國賓州諾伊斯城市布蘭達巷22號 2.美國賓州格蘭摩爾市格林力吉路312號 3.美國賓州里摩力克市布頓林大道714號 4.美國賓州韋尼伍德市東韋尼伍德路250號
三、申請人	姓 名 (名 稱)	美商安托菲娜化學公司 ATOFINA CHEMICALS, INC.
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國賓州費城市市場街2000號
	代 表 人 姓 名	瑪莉 G. 費 MARY G. FAY

I228108

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

美國 2000 年 10 月 30 日 09/699,681 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

相關申請案參照

本申請案係美國專利申請案序號09/249,761(1999年2月16日提出申請)之接續申請案；該申請案併於此以供參考。

發明背景

本發明係關於用於住宅、建築物及車輛窗戶及需要太陽能控制及低發射率性質二者之其他用途之經塗覆玻璃。太陽能控制及低發射率之塗層含有具有各種摻雜劑之氧化錫。本發明避免使用抗虹彩底層之需要。玻璃物件可具任何形狀，但一般為平面或曲面。玻璃組成可變化很大，但一般係浮式法所製造的鈉鈣玻璃。其可經徐冷、熱增強或強化。

先前技藝說明

太陽能控制係一名詞，其描述調節容許太陽熱能通過玻璃物件進入封閉空間如建築物或車輛內部之量之性質。低發射率係一描述物件表面之性質之名詞，其中中程紅外線輻射之吸收及發射受抑制，使該表面變成中程紅外線反射器而因此藉由減弱傳送至及自低發射率表面(有時稱為低E)傳出之輻射成分而降低通過物件的熱通量(heat flux)。藉由抑制太陽能熱獲量(heat gain)，建築物或車輛內部即可保持較冷；讓空調需求及費用得以降低。有效之低發射率塗層會因提高窗戶的熱絕緣性能而在夏天或冬天時改進舒適感。

對擁有太陽能控制及低發射率性質之商業可接受經塗層玻璃很重要的當然是，製造物件之經濟方法以及相關性

五、發明說明 (2)

質如透光率、可視度、顏色、透明度及反射之耐久性及維護。

如上所解釋，各式各樣的技術曾被用來符合太陽能控制及低發射率玻璃之需求，但無一系統曾以經濟方式成功地符合全部的性能需求。

許多塗料及塗料系統都會在經塗覆之物件引起虹彩色產生。這可由塗料之化學組成、個別層之厚度或基板與塗層對入射光之交互反應所引起。此種虹彩，在某些情形，可藉由在玻璃基板與第一塗層之間置入抗虹彩層而減至最少或消除。玻璃與隨後功能層之間使用干擾層以抑制虹彩或色反射首先係由高登(Roy G. Gordon)證明，並為美國專利第4,187,336號(1980年2月5日頒予)之主題。高登技術一直是經塗覆太陽能控制玻璃之典範，此由最近頒予之美國專利第5,780,149號(McCurdy等人)可資證明，該專利在高登型干擾層上施塗二層以獲得太陽能控制。干擾層經常含有氧化矽。令人訝異的是，本發明代表戲劇性突破且不需要高登型底層來控制反射色。

美國專利第3,149,989號揭示可用於製造輻射反射(太陽能控制)玻璃之塗料組合物。至少使用二塗層，黏附在玻璃基板之第一塗層係由氧化矽摻雜相當高量之銻所構成。第二塗層也係由氧化矽所構成並摻雜相當低量之銻。二薄膜可相互疊置或可施塗於玻璃基板之相反兩面。在任一情形，這些太陽能控制塗層都不會提供玻璃物件顯著之低發射率性質。

五、發明說明 (3)

美國專利第4,287,009號教示一種吸熱玻璃，其係為將入射太陽射線轉換成熱能、傳輸至工作流體以供熱傳送用而設計。因此，經塗覆之玻璃吸收太陽能波長範圍射線之至少85%且具有小於0.2之相當低發射率特徵。塗層係定位在玻璃之外面(亦即，面向太陽之一面)而用於熱傳送之流體則接觸玻璃之內表面。塗層包含沈積在平滑玻璃層上的第一金屬氧化物塗層，該氧化物係選自錫、銻、銦及鐵；及沈積在第一塗層上的第二金屬氧化物塗層，該氧化物係選自同一族金屬。如此設計之薄膜將具有極低可視光透過率且未提出對反射色控制之教示。

美國專利第4,601,917號教示用於藉由化學蒸氣沈積法製造高品質、高性能、經氟摻雜之氧化錫塗層之液體塗料組合物。此種塗料之用途之一為製造能源效率(energy-efficient)窗戶，在商業上又稱低-E或低-E窗戶。也說明製造經塗覆玻璃之方法。此一專利並未教示如何製造擁有太陽能控制及低發射率二者之經塗覆玻璃物件。

美國專利第4,504,109號(讓與Toyota Chou公司)說明塗覆紅外線蔽斷多層之玻璃，其包含可視光透明基板及由“至少一種紅外線遮蔽層及至少一種交替相互疊置之干擾反射層…”所組成之覆蓋組份層疊物。實例中使用以Sn摻雜之氧化銦作為紅外線遮蔽層並使用TiO₂作為干擾遮蔽層。為降低虹彩，紅外線遮蔽層及干擾反射層厚度必須具有 $1/4$ 蘭木大($\lambda/4$)之值，可容許偏差為 $\lambda/4$ 之75%至130%。雖然也揭示紅外線遮蔽層及干擾反射層之其他配

五、發明說明 (4)

方如具或不具摻雜物之 SnO_2 (請參見第6欄第12至27行), 然而既未揭示不需要 $\lambda/4$ 厚度限制即可達成太陽能控制、低發射率及抗虹彩之本發明經摻雜 SnO_2 層之特定組合, 也未例證可抑制虹彩或色反射。

美國專利第4,583,815號(也讓與Toyota Chou公司)說明由含有不同錫量之二層氧化銦錫覆蓋層所組成之熱波遮蔽層疊物。也說明在氧化銦錫之上或下之抗反射層。揭示紅外線遮蔽層及干擾反射層之其他配方, 如具有可變成價數為+5之正離子如Sb、P、As、Nb、Ta、W或Mo之摻雜劑或輕易可變成價數為-1之負離子之元素如F之 SnO_2 (請見第22欄第17至23行)。然而, 既未揭示也未例證可達成太陽能控制、低發射率及抗虹彩之本發明經摻雜 SnO_2 層之特定組合。說明書中既未對氧化錫層提出主張, 也未對此等層之組成有任何教示, 例如摻雜劑與氧化錫之比率。也應注意的是, 該教示教導在二層(氧化銦錫)使用相同之摻雜劑, 而在本專利申請案中, 一層必須含有與另一層不同之摻雜劑。

美國專利第4,828,880號(讓與Pilkington上市公司)說明阻擋層, 該阻擋層可用以抑制鹼金屬離子自表面遷移及/或可用作為覆蓋在紅外線反射或導電層之色抑制層。這些色抑制層之一些用在太陽能控制或低發射率玻璃構造。

美國專利第4,900,634號(讓與Glaverbel公司)揭示一種塗覆在玻璃上並賦予低發射率及比霧度降低因數至多1.5、含有氟及銻摻雜劑之混合物之氧化錫熱解塗層。

五、發明說明 (5)

美國專利第 5,168,003 號(讓與福特汽車公司)說明一種具有實質透明塗層之嵌裝物件，該塗層包含光學功能層(其可為低發射率或太陽能控制)及較薄之抗虹彩層(其為多梯階區層)。提及經銻摻雜之氧化錫為代表性低發射率層之可能替代或視情況可用成份。

美國專利第 5,780,149 號(讓與 Libbey-Owens-Ford 公司)說明太陽能控制之經塗覆玻璃，其中有至少三塗層存在，第一及第二透明層及在玻璃基板與透明上層之間的虹彩抑制層。該發明依賴近紅外線區之折射率差大於可視光區折射率差之透明層。此一差異使太陽熱能在近IR區被反射而非被吸收。具有低發射率性質之經摻雜金屬氧化物如經氟摻雜之氧化錫係用作為第一透明層。金屬氧化物如未經摻雜之氧化錫則用作為第二層。

EP 0-546-302-B1，1997年7月16日頒予並讓與旭硝子公司。該專利說明用於包含以金屬氮化物為主之保護層之太陽能控制、經熱處理(強化或彎曲)玻璃之塗料系統。作為太陽能控制層，提供了包括以銻或氟摻雜之氧化錫之許多實例。然而，既未揭示也未例證不需遵循高登教示即可達致太陽能控制、低發射率及抗虹彩之本發明經摻雜 SnO_2 層之特定組合。

EP 0-735-009-A1係在1996年2月公告之專利申請案並讓與中央(Central)硝子公司。該專利申請案說明包含玻璃及二層之多層塗層熱反射玻璃片。第一層為以Cr、Mn、Fe、Co、Ni或Cu為基之高折射率金屬氧化物，第二層為以金

五、發明說明 (6)

屬氧化物如氧化錫為基之低折射率膜。未揭示經摻雜之層與低發射率或NIR吸收之組合。

WO 98/11031此一專利申請案係在1998年3月公告並讓與Pilkington上市公司。該申請案說明一種高性能太陽能控制玻璃，其包含玻璃基板及包含金屬氧化物之吸熱層及低發射率層。吸熱層可為金屬氧化物層。此層可為經摻雜之氧化鎢、鈷、鉻、鈿、鐵、鋱或釩或其混合物。低發射率層可為經摻雜之氧化錫。在該發明之較佳方面，在包含吸熱層及低發射率層之塗層下加入虹彩抑制層。此一申請案並未揭示或建議不需要“高登”型底層來抑制虹彩或色反射即可達成太陽能控制、低發射率及抗虹彩之本發明經摻雜之 SnO_2 層之特定組合。

加拿大專利第2,193,158號揭示玻璃上經銻摻雜之氧化錫層，其錫與銻莫耳比為1：0.2至1：0.5，可降低玻璃透光率。

E. Shanthi、A. Banerjee及K.L. Chopra之Dopant Effects in Sprayed Tin Oxide Films (Thin Solid Films, Vol 88, 1981, 93-100頁)討論了銻、氟及銻-氟摻雜劑對氧化錫膜之電氣性質之影響。該文並未揭示銻-氟膜之任何光學性質，也未揭示對透過或反射色的影響。

英國專利申請案第2,302,101 A號(讓與Glaverbel公司)說明一種以含有Sb/Sn莫耳比自0.05至0.5之至少400毫微米之銻/氧化錫膜塗覆之玻璃物件，其可視光透過率小於35%。膜係藉含水噴霧CVD法施塗且欲用於私密性玻璃用

五、發明說明 (7)

途。也教示霧度降低底塗層及具低Sb/Sn比之厚層，其具有低發射率性質及高太陽能吸收率。該申請案也教示可提供一或更多額外塗層以達到某些所要光學性質。除了霧度外並未提及這些性質之任何一種。該申請案並未教示有關更薄層、一種以上摻雜劑之使用或膜顏色之控制之任何事情。

英國專利申請案第GB 2,302,102 A號(亦讓與Glaverbel公司)說明一種以含有莫耳比為0.01至0.5之錫及銻之Sn/Sb氧化物層塗覆之玻璃基板；該層已藉CVD法沈積，因而經塗覆之基板具有太陽能因數(太陽熱獲係數)為小於0.7。該塗層欲用於窗戶用途且具有光透過率介於40與65%之間及厚度自100至500毫微米。申請霧度降低底塗層之專利，及藉審慎選擇Sb/Sn比即可賦予塗層低發射率。與先前申請案一樣，提及提供一或更多額外層以達到某些所要光學性質。同時，經氟摻雜之氧化錫低發射率層也可沈積於Sb/Sn層上，或氟組份可加至Sb/Sn反應物中以獲得含有F、Sb及Sn之低發射率膜。最後二種方法不利，因為增加第三層之時間及費用增加以及Sb/F膜之發射率上升而非降低。未發現提及色控制或色中性。

英國專利申請案第GB 2,200,139號(讓與Glaverbel公司)教示一種沈積塗層之方法，其法係將含錫前驅物、含氟化合物及至少一種自銻、砷、釩、鈷、鋅、鎘、鎢、碲或錳之族群中所選出之其他摻雜劑之溶液噴霧施塗。

先前，玻璃製造廠曾藉由利用吸收及/或反射塗層、玻

五、發明說明 (8)

璃顏料及後施塗膜控制通過窗戶之熱傳輸。大多數這些塗層及膜係僅為控制一部份之太陽熱光譜NIR，即具波長在750-2500毫微米範圍內之電磁光譜之近紅色組份，或具有波長在2.5-25微米範圍內之電磁光譜之中IR組份而設計。已設計一種控制整個熱光譜之產品，然而濺鍍金屬/介電膜推疊雖然有效，但耐久性有限，必須受保護並密封在多層絕緣玻璃組(IGU)之中間部份內。所需要者為一種在玻璃製造作業時可藉熱解沈積法輕易施塗之總太陽能控制膜或各種膜之組合，其所產生之物件具有可接受可視光透過率、可反射或吸收NIR、可反射中-IR及為中性或接近中性顏色。

以上參考資料或單獨或合併並未教示或建議不需要“高登”型底層即可達成太陽能控制、低發射率及抗虹彩之本發明經摻雜之 SnO_2 層之特定組合。

發明概述

本發明提供一種經改良之太陽能控制玻璃，其具有可接受可視光透過率、可吸收近紅外波長光(NIR)及反射中程紅外線光(低發射率或低E)；以及在反射光可視光譜內之預選顏色，其可控制至特定顏色或作成基本上無色(下稱“中性”)。也提供者為一種製造經改良、經塗覆之太陽能控制玻璃之方法。改良之玻璃塗層為在塗層之特定層中含有各種摻雜劑及霧度改良劑之氧化錫塗層。一層為包含具有摻雜劑如銻之氧化錫之太陽能(NIR)吸收層。氧化錫塗層之另一層為可反射中程紅外光且包含具有氟及/或磷摻

五、發明說明 (9)

雜劑之氧化錫之低發射率控制層。一般並不需要先前技藝所述之另外虹彩色抑制層如“高登”層，自經塗覆玻璃反射之光即可達到中性(無色)外觀，然而虹彩抑制層或其他層可和本發明提供之多層氧化錫塗層合併使用。若有需要，可利用多層太陽能控制及/或多層低發射率塗層。NIR層及低發射率層係單一氧化錫膜之分開部份，因為二層係由經摻雜之氧化錫所構成。也提供一種製造經塗覆之太陽能控制玻璃之方法。此外，本發明係經由在NIR層中添加色添加劑控制或改變透過光之顏色。出人意外的是，製造非有色氧化錫膜之摻雜劑氟可在以額外摻雜劑添加至NIR層時用作為色添加劑並改變透過NIR層之光之顏色。也提供者為氧化錫塗層中特定層之霧度降低摻雜劑。

附圖之簡單說明

圖1至4及8至15顯示經塗覆玻璃之剖面圖；玻璃基板上具有不同數量及不同推疊順序之氧化錫層或膜。圖5及6圖解顯示窗玻璃片，亦即，單一玻璃片，或為至少二玻璃片之複合物之絕緣玻璃組(IGU)上，各種摻雜劑濃度及各種膜厚度之經摻雜膜所達成之太陽能控制情形。圖7顯示各種摻雜劑濃度各種膜厚度可達成之國際照明委員會(Commission Internationale de L'Éclairage, C.I.E.)x及y座標之色譜及特定顏色。C.I.E.之英文翻譯為International Commission on Illuminations(國際照明委員會)。圖15顯示本發明氧化錫塗層在NIR層28中有及無霧度降低添加劑之霧度降低值。圖16、17、18及19圖解顯示實例中所產生

五、發明說明 (10)

之數據。

發明之目的

本發明之目的為製備一種具有控制之反射色(甚至是此處所定義之中性顏色)之透明物件，其可吸收太陽能近紅外線(NIR)波長輻射及反射中程紅外線熱(低發射率)，且包含具有由含有經摻雜 SnO_2 之二薄膜層及其中至少一層含有霧度降低添加劑或摻雜劑所構成之氧化錫塗層之玻璃。另一目的為藉大氣壓化學蒸氣沈積(CVD)技術或藉其他方法施加各層，如可利用溶液噴霧或蒸發/昇華之液體/固體。本發明之較佳施塗方法為利用蒸發之液體前驅物之大氣壓CVD法。另一目的為提供多層太陽能控制層及/或低發射率層以及與太陽能控制層及/或低發射率層配合之其他層。另一目的為提供一種太陽能控制膜或膜之組合，其可在玻璃製造作業時藉由熱解沈積輕易施塗，所產生之物件具有可接受可視光透過率、可反射或吸收NIR、可反射中-IR(低-E)且為中性或接近中性顏色，該物件之製造即為本發明之目的。本發明之另一目的為藉由在NIR層添加色添加劑以分別控制透過光之顏色及反射光之顏色。

本發明及較佳具體例之詳細說明

太陽能控制及低發射率之經塗覆玻璃係由在加熱之透明基板上沈積至少二層而製成；一低發射率層包含具有氟及/或磷摻雜劑之 SnO_2 膜及一NIR吸收層包含具有銻、鎢、釩、鐵、鉻、鈿、鋇、鎳或其混合物作為摻雜劑之 SnO_2 膜。此一組合據發現可有效控制電磁光譜之太陽及

五、發明說明 (11)

輻射熱部份，使得經這些膜塗覆之玻璃窗將具有大為加強之性質。

太陽能控制性質一般係以太陽熱獲係數(SHGC)與 U-值表。SHGC 係相對於入射太陽輻射透過窗戶系統之總太陽熱獲量之量度，而 U-值(U)係窗戶之總熱傳輸係數。經塗覆玻璃之 SHGC 主要係視 NIR 吸收膜之厚度及銻含量而定(見圖 5 及 6)，而 U 值則係主要視膜之發射率及窗戶構造而定。在玻璃中央測得之 SHGC 可自約 0.40 至 0.80，而在玻璃中央測得之 U-值，就經較佳具體膜塗覆之單片玻璃而言，可自約 0.7-1.2 不等。在絕緣玻璃組(IGU)時，SHGC's 降至~0.30，而 U-值低至~0.28。

本發明之經塗覆玻璃之反射及透過顏色二者均可控制。此外，透過經塗覆玻璃之可視光之量可藉控制 NIR 及低發射率膜之厚度及 NIR 膜中之摻雜劑之濃度予以控制在約 25-80%之間。透過之顏色，亦即，透過經塗覆玻璃之光之顏色，可藉添加顏色有效量之色添加劑至塗層之 NIR 層中而與反射色分開控制。反射色可自幾乎中性色至紅、黃、藍或綠色且可藉改變各層之膜厚度及摻雜劑含量加以控制。出人意外地，此處所定義之色中性不必使用抗虹彩層即可在反射色實現。雖然 NIR 及低發射率膜之折射率不同，但反射色並不視高登(美國專利第 4,187,336 號)原先發現之典型干擾現象而定。觀察到的反射色出人意外地係受 NIR 層(吸收)所達成之吸收及反射之組合及低發射率層所達成之反射所控制。NIR 層之吸收可藉改變其

五、發明說明 (12)

SnO₂ 層及 NIR 層中摻雜劑(通常為銻)之濃度加以控制。低發射率層之反射率可藉改變其 SnO₂ 層及低發射率層中摻雜劑(通常為氟)之濃度加以控制。由含氟或磷摻雜劑之 SnO₂ 所構成之低發射率層在此處有時縮寫為 TOF 或 TOP，而 SnO₂ 之 NIR 層，當其含有銻摻雜劑時，在此處有時縮寫為 TOSb。

本發明之較佳具體例係利用氧化錫塗層，其具有經氟摻雜之氧化錫(TOF)作為低發射率層，而經銻摻雜之氧化錫(TOSb)作為 NIR 層及其中至少一層(較佳為直接沈積於玻璃上之層)具有霧度降低添加劑。TOF 膜及其在玻璃上之沈積方法已為本技藝所知並稱為低發射率膜。NIR 吸收膜也為 SnO₂ 膜，但含有不同於低發射率層之摻雜劑。NIR 層中之摻雜劑較佳為銻，雖然該摻雜劑可為自銻、鎢、釩、鐵、鉻、鈿、鈮、鈷、鎳及其混合物所組成之族群中所選出之元素。NIR 層可使用一或多種摻雜劑之混合物，然而低發射率層必須含有形賦予層顯著傳導度之低發射率摻雜劑如氟或磷，雖然其他摻雜劑可和低發射率摻雜劑合併使用。由於本發明之低發射率及 NIR 層均利用 SnO₂ 作為含摻雜劑之金屬氧化物基質，故 NIR 及低發射率層較佳為具有摻雜劑梯度之單一膜或具不同摻雜劑之各層之一部份。利用摻雜劑梯度之單一膜在圖 3 顯示為膜 16。在膜 16 中，有一摻雜劑梯度，其 NIR 摻雜劑之濃度較膜之一面不論是表面 18 或 22 之其他摻雜劑為高，而低發射率摻雜劑之濃度則較膜之另一面之其他摻雜劑為高。這將

五、發明說明 (13)

在表面 18 與表面 22 之間的 NIR 及低發射率摻雜劑之濃度造成變化或產生梯度。在表面 18 與表面 22 之間的某一中間點，NIR 摻雜劑之濃度會自點 22 一面之最高濃度摻雜劑變化至點 22 另一面之不再是最高濃度摻雜劑。圖 8 顯示低 e 膜 10 在 NIR 膜 12 之上。圖 8 中之 NIR 膜 12 在氧化錫膜中具有 NIR 摻雜劑之濃度梯度，而較低之摻雜劑濃度更靠近低 e 膜 10。圖 9 之經塗覆玻璃與圖 8 所示之結構類似，但 NIR 摻雜劑(通常為銻)之濃度梯度靠近低 e 膜 10 較高而愈靠近基板愈低。膜 12 與圖 3 所示膜 16 不同，因為膜 12 為 NIR 膜，而膜 16 具有 NIR 及低 e 兩種性質且含有低 e 摻雜劑及 NIR 摻雜劑二者，低 e 摻雜劑有濃度梯度，NIR 摻雜劑也有濃度梯度。圖 10、11、12 及 13 顯示 NIR 層為二不同膜 28 及 30。膜 28 顯示為較膜 30 厚，而 NIR 層之總厚度為膜 28 及 30 之厚度之和且應在以上所述 NIR 層之厚度範圍內，較佳為 80 至 300 毫微米。在圖 10 及 11 中，膜 28 及 30 係相互毗鄰，而在圖 12 及 13 中，膜 28 及 30 係在低 e 膜 10 相反兩面上。膜 28 中摻雜劑之濃度較佳與膜 30 中摻雜劑之濃度不同。

圖 14 顯示直接沈積於玻璃基板 14 上之雙層氧化錫膜，下層 32 為具霧度降低添加劑之一部份 34 及無霧度降低添加劑之另一部份 36，而上層 10 為低發射率層如經氟摻雜之氧化錫。

圖 15 顯示在 NIR 層 32 中有及無霧度降低添加劑之本發明氧化錫塗層之霧度降低值。所示為四種玻璃基板，各在

五、發明說明 (14)

約 3000 埃厚之經氟摻雜之低 e 層 10 下面具有約 2400 埃厚之經銻摻雜之氧化錫 NIR 塗層 32。在左邊之經塗覆玻璃中，霧度為 1.13% 對左二所示當 TFA 加至 NIR 層時之 0.72%。繼續看圖 15 之右邊，雙層塗層 32 及 10 之霧度為 0.84，當在前 550(約)埃之 NIR 塗層 32 沈積時不給予水時；而最右雙塗覆之玻璃所示之霧度為 0.70，其中在沈積前 550 埃 NIR 塗層 32 之前驅物中有 TFA 但無水之存在。

本發明之較佳具體例使用經銻摻雜之膜作為 NIR 膜。此種膜可藉若干技術包括噴霧熱解、PVD 及 CVD 法沈積。噴霧熱解已為吾人所知並揭示於諸如加拿大專利第 2,193,158 號中。用於沈積有或無摻雜劑之 SnO_2 膜之 CVD 法及用於形成含有摻雜劑之 SnO_2 膜之化學前驅物已為吾人所熟知且已揭示於美國專利第 4,601,917 及 4,265,974 號中。較佳者為根據已知方法利用習知線上技術及美國專利第 4,853,257 號(Henery)所教示之化學前驅物，直接在浮式玻璃製造線外面或在浮式玻璃室內 CVD 沈積含摻雜劑之 SnO_2 層。然而含摻雜劑之 SnO_2 膜可利用其他方法如在大氣壓下溶液噴霧或蒸發/昇華之液體/固體施塗在玻璃上作為層。當使用溶液噴霧施塗時，係將相同 SnO_2 前驅物及摻雜劑溶解於適當非反應性溶劑中並以已知噴霧技術在大氣壓下施塗於熱玻璃帶。溶液噴霧施塗用之適當溶劑，如加拿大專利第 2,193,158 號所教示，係包括醇類如乙醇及異丙醇、酮類如丙酮及 2-丁酮及酯類如醋酸乙酯及醋酸丁酯。本發明之較佳施塗方法為利用蒸發之液體前

五、發明說明 (15)

驅物之大氣壓 CVD 法。此方法非常容易適合既存商用線上沈積系統。較佳具體例之前驅物施塗起來很節省、能長時間塗覆、可減少系統清潔頻率及幾乎不必須改即應能使用於既存浮式玻璃線塗覆設備。

塗層有反射及吸收之組合之功用。低發射率膜反射光譜 2.5-25 微米區域內之中-IR 熱，而 NIR 吸收膜則吸收主要在 750-2500 毫微米區域內之熱。雖然不受理論約束，但吾人賴以說明此一效果的理論為，在 NIR 區域中低發射率膜之電漿波長(PL-低發射率膜由光能之透過體變為反射體時之波長)係落在 NIR 區域中。在 PL 的周圍部份中，低發射率膜之 NIR 吸收為最高及在與 NIR 吸收膜合併時，增高之吸收率即發生。吾人較佳具體例之 NIR 吸收膜也為經摻雜之半導體，而因此在中 IR 內有反射性質。此一反射加上低發射率膜反射即在中 IR 產生總較高熱反射率。

SnO_2 較佳係使用錫前驅物，尤其是有機錫前驅物如三氯化單丁基錫(MBTC)、二氯化二甲基錫、二醋酸二丁基錫、三氯化甲基錫或用於 CVD 沈積 SnO_2 之任何已知前驅物(如併於此以供參考之美國專利第 4,601,917 號所揭示者)，熱解沈積於玻璃上。此等在 SnO_2 熱解沈積時用作為前驅物之有機錫常含有穩定劑如乙醇。穩定劑之濃度較佳低於 1% 以便降低當熱玻璃與此等化學物在氧之存在下接觸時發生失火之危險。NIR 層中摻雜劑(銻、鎢、釩、鐵、鉻、鉬、鈮、鈷及鎳)之前驅物較佳為鹵化物如三氯化銻

五、發明說明 (16)

，然而烷氧化物、酯類、乙醯丙酮酸酯及羰基化物也可使用。摻雜劑及 SnO_2 之其他適當前驅物，熟諳本技藝者已熟知。低發射率 SnO_2 層中氟摻雜劑之適當前驅物及用量已揭示於美國專利第 4,601,917 號中並包括三氟醋酸、乙基三氟醋酸、氟化氫及氫氟酸。低發射率摻雜劑之濃度通常低於 30%，而低發射率摻雜劑之較佳濃度為 1 至 15 重量%之摻雜劑前驅物，以摻雜劑前驅物與錫前驅物之合併重量為準。這一般相當於低 e 膜中之摻雜劑濃度為 1% 至 5%，以低 e 膜中氧化錫之重量為準。

在較佳具體例中，性質係視低發射率及吸收層之厚度以及吸收 (NIR) 膜之銻含量而定。低發射率膜厚度可自 200-450 毫微米，而以至 320 毫微米為最佳。較佳 NIR 吸收膜可以與低發射率膜類似之方式利用諸如美國專利第 4,601,917 號所揭示之方法沈積。 SnO_2 之有機錫前驅物可在空氣中或含 O_2 源之其他適當載體氣體中蒸發，前驅物濃度為 0.25-4.0 莫耳% (0.5-3.0 莫耳% 為更佳)。 SnO_2 前驅物濃度在此係以百分比表示，以前驅物之莫耳數及載體氣體之莫耳數為準。NIR 摻雜劑前驅物之較佳濃度為約 1% 至約 20% (2.5% 至 7.5% 為更佳，而 3.0% 至 6.0% 為最佳)，且係利用摻雜劑前驅物之重量及 SnO_2 前驅物之重量計算。特佳者為使用三氯化銻作為前驅物之銻摻雜劑，濃度為 2% 至約 8 重量%，特佳為約 4.0 重量%。這相當於氧化錫 NIR 膜中之類似銻質量%。

本發明之經塗覆玻璃已顯示於各圖式中。圖 1 顯示膜之

五、發明說明 (17)

剖面。膜厚度在低發射率膜(項次 10)時可自 200 至 450 毫微米，而在 NIR 膜(項次 12)時可自 80 至 300 毫微米。較佳厚度在低發射率膜時為 250 至 350 毫微米，而在 NIR 膜時為 200 至 280 毫微米。最佳為在低 e 膜時 280-320 毫微米，而在 NIR 膜時為 220 至 260 毫微米。利用較佳具體例之膜，即可製得具有中性-藍色之太陽能控制之經塗覆玻璃，其在此處定義為具有反射光主要在 C.I.E. 色度座標值 x 在 0.285 與 0.310 之間及 y 在 0.295 與 0.325 之間的經塗覆玻璃。中性-藍之定義顯示在圖 7 標示中性藍之框內的區域。如圖 7 所示，可製得實例 15、20 及 22 接近中性色但稍微靠近中性黃色邊的經控制或預選反射色(x 值高達 0.325，而 y 值高達 0.33)，但反射色之此種基本上中性至稍黃色調並不吸引消費者。圖 2 顯示與圖 1 所示順序相反之二膜或層。在圖 2 中，低發射率膜較 NIR 膜 12 更靠近玻璃 14。圖 3 顯示 NIR 及低發射率層併成單一 SnO_2 膜 16，而在膜 16 內具有摻雜劑梯度。膜 16 在遠離玻璃 14 之上表面 18 具有較多量之一種摻雜劑(例如，低發射率摻雜劑，氟)，而在靠近玻璃之膜表面 22 則具有較多量之另一種摻雜劑(例如，NIR 摻雜劑如銻)。摻雜劑之濃度由表面 18 改變至表面 22，故一種摻雜劑由表面 18 之大於 50% 摻雜劑變壓表面 22 之約 0%。在上表面 18 以下之中間點 20 時，膜中該點之主要摻雜劑由表面 18 之主要摻雜劑變至表面 22 之主要摻雜劑。不論是 NIR 摻雜劑或低發射率摻雜

五、發明說明 (18)

劑(氟)都可為表面 18 之主要摻雜劑，而另一摻雜劑則為表面 22 之主要摻雜劑。圖 4 顯示除低發射率層 10 及 NIR 層 12 外具有額外層 24 及 26 之經塗覆玻璃。額外層 24 及 26 可為額外之低發射率層及/或 NIR 層或用於塗覆玻璃之其他習用層如著色層。例如，12 可為 NIR 層(例如經銻摻雜之錫)，10 為低發射率層(經氟摻雜之錫)及 24 為另一 NIR 層。26 可為另一低發射率層或某種其他習用層。當使用一種以上低發射率層時，摻雜劑之濃度可為相同或不同，且每一低發射率層之厚度也可相同或不同。同樣地，當使用一種以上 NIR 層時，摻雜劑之濃度及摻雜劑之選擇(銻、鎢、釩、鐵、鉻、鉬、鈮、鈷及鎳)可為相同或不同，且每一 NIR 層之厚度可相同或不同。一般而言，NIR 層之摻雜劑已在此處討論過，大部份是銻，但應注意的是 NIR 層中之摻雜劑可自銻、鎢、釩、鐵、鉻、鉬、鈮、鈷、鎳及其混合物所組成之族群中所選出。同樣地，在圖 3 所示本發明梯度層具體例中，NIR 表面不論是表面 18 或 22 之主要摻雜劑均可自銻、鎢、釩、鐵、鉻、鉬、鈮、鈷、鎳及其混合物所組成之族群中所選出，唯一重要的是低 e 摻雜劑，例如，氟，應為相反表面之主要摻雜劑。可和梯度層合併的是一或多 NIR 或低發射率層如圖 1 至 3 之層 10 及 12 及/或其他習用層。

較佳使用水來加速 SnO_2 膜沈積於玻璃上(如美國專利第 4,590,096 號(Lindner)所教示)，濃度為~0.75 至 12.0 莫耳 % H_2O ，以氣體組合物為準。

五、發明說明 (19)

本發明之另一具體例為膜霧度之降低。霧度係由於入射光射及表面時散射所致。它可由大微晶大小、廣大微晶大小範圍及/或埋入膜表面之微粒所產生的表面粗糙度所引起。它也可由中間副產物如 NaCl 揮發而在膜中產生空隙(孔洞)所引起。霧度係藉由在塗覆過程中在玻璃膜界面或在雙層膜界面審慎包括或排除某些添加劑而降低。依此方式控制膜層內之多皺性，即可降低雙層氧化錫塗層中上層之多皺性而因此霧度。這對藉由在功能層上添加輔助層以獲得霧度降低之先前技藝而言是一種改良。先前技藝輔助層之唯一目的是藉由填滿微晶峰與谷中間之區域而使功能層之粗糙面勻平。

這些多皺性降低添加劑之一係氟，不論是無機形式如 HF 或有機形式如三氟醋酸(TFA)或三氟醋酸乙酯。其他適合於霧度降低之氟源為二氟醋酸、一氟醋酸、三及五氟化銻及三氟乙醯醋酸乙酯。當 TOSb 底塗全部或部份有氟存在時，微晶大小即明顯縮小，同時整個膜之霧度也降低。SEM 顯微圖片顯示頂塗之微晶大小已受縮小之底塗微晶大小所影響。已發現可有效降低霧度之其他添加劑為酸類如醋酸、甲酸、丙酸、甲烷磺酸及其異構物、硝酸及亞硝酸。霧度也可藉由排除某些添加劑如水而降低。當沈積前數百埃底塗時無水存在時，總微晶大小即降低。霧度也可藉由合併以上一或多方面而降低。若沈積過程包括 TFA 同時排除水，整個膜之霧度即降低。例如，在前 50-60 毫微米 TOSb 層之沈積時移除水時，整個膜形態即減小並達

五、發明說明 (20)

到~0.8%之值。若在前 50-60 毫微米 TOSb 層之沈積時加入 TFA 並排除水，也可得到類似的形態影響及霧度值。

當以摻雜劑加入氧化錫膜時，氟會降低發射率而提高膜傳導度。然而，當其加至氧化錫塗層之經銻摻雜層時，其在本發明之功用並不是傳統摻雜劑。它在經銻摻雜層之功用是經銻摻雜之微晶大小之改良劑，此由整個膜之霧度之降低(以霧度計測量並經 SEM 顯微圖片證實)可看出。表 3 結果所示片電阻增加及連帶發射率增加，證實氟加至經銻摻雜氧化錫層(TOSb)之功用。當氟存在於 TOSb 層時，所得合併層之發射率即增加，而非如預期降低(若其功用為摻雜劑時)。雖然不願受該解釋所限制，但咸信氟可優先黏結至銻位置，因而有效地移除膜中作為摻雜劑之二者，而因此整個膜之發射率將增加。

本發明之另一具體例提供改變經塗覆玻璃之透過色之能力。透過色係指觀看者在經塗覆玻璃與所觀看光源相反之一面所感覺到的顏色，而反射色則為觀看者在與所觀看光源同一面所感覺到的顏色。透過光會受額外添加劑添加至 NIR 膜所影響。如先前所解釋，NIR 層含有銻、鎢、釩、鐵、鉻、鉬、鈮、鈷及鎳所組成之族群中所選出之摻雜劑。透過 NIR 層之透過光之顏色可藉添加與 NIR 層中第一摻雜劑不同且自銻、鎢、釩、鐵、鉻、鉬、鈮、鈷、鎳或一種以上額外添加劑之組合所組成之族群中所選出之額外摻雜劑至 NIR 層中加以改變。霧度添加劑，氟，也會影響透過顏色。如實例 40-43 所示，添加氟前驅物如三

五、發明說明 (21)

氟醋酸(TFA)至 NIR 前驅物溶液如 $\text{SbCl}_3/\text{MBTC}$ 中，會產生透過顏色為灰色之膜，而無氟摻雜劑之經銻摻雜氧化錫層則為藍透過顏色。添加劑對反射光幾乎無影響，而因此可製得反射光與透射光不同之經塗覆玻璃。

NIR 層中之摻雜劑如釩、鎳、鉻及非傳統色添加劑如三氟醋酸(TFA)都可以 1-5 重量%(以前驅物及添加劑之總重為準)加至 TO:Sb 前驅物中，以實現最後膜構造之透視顏色之改變，而同時不明顯影響總反射色中性。

本發明之較佳具體例將藉以下實例加以例證。熟諳本技藝者應了解，超過此處所示具體例以外之微小變異並不偏離本發明之精神及範圍。

此時，獲得具有低 e 及 NIR 性質而中性反射色來自僅由二層所構成之氧化錫塗層，不論霧度為何之經塗覆玻璃之最佳具體例將於實例 1 至 30 中說明。一層為約 $3000\text{\AA}$ 厚 TO:F 膜(經氟摻雜氧化錫)與約 $2400\text{\AA}$ TO:Sb(經銻摻雜氧化錫)膜在玻璃上結合。TO:F 層之膜厚度可自 $2800\text{-}3200\text{\AA}$ 而仍能獲得出人意外的中性反射色結果。氟濃度可自 $\sim 1\text{-}5$ 原子%。TO:Sb 膜厚度可自 $\sim 2200\text{-}2600\text{\AA}$ 及銻濃度自 $\sim 3\text{-}8\%$ 而經塗覆玻璃仍能獲得出人意外的中性反射色結果。在本發明之較佳厚度及摻雜劑濃度範圍內，可製得具有 NIR 層及低 e 層及反射光具中性-藍色太陽能控制之經塗覆玻璃，亦即，具有反射光主要在 C.I.E. 色度座標值 x 在 0.285 與 0.310 之間及 y 在 0.295 與 0.325 之間之經塗覆玻璃，如圖 7 標示中性-藍色之框所示。

五、發明說明 (22)

各表中全部 SHGC's 及 U 值皆係利用 NFRC 視窗 4.1 程式之單一帶方法測定。利用更精確之多帶方法(需要光譜數據檔案)將改良 SHGC 約 14%。

經塗覆物件之反射及透過色之 C.I.E. 三原色值可根據 ASTM 標準 E 308 計算，以照明源 C 為標準照明源。從此一 ASTM 標準 E 308，物體之顏色可用若干不同標度之一標明。用於本發明經塗覆物件之標度係 C.I.E. 1931 色度坐標 x 及 y。利用以下方程式，吾人即可輕易轉換成 C.I.E. 1976 L*、a*、b* 反對色標度：

$$x = X/(X+Y+Z)$$

$$y = (X+Y+Z)$$

$$L^* = 116(Y/Y_n)^{1/3} - 16$$

$$a^* = 500[(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}]$$

$$b^* = 200[(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}]$$

其中 X、Y 及 Z 為經塗覆物件之 C.I.E. 三原色值，及標準照明 C 之 X_n 、 Y_n 、及 Z_n 分別為 98.074、100.000 及 118.232。從 L*、a*、b* 值，即可藉方程式 $c^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$ ，計算色飽和指數 c*。色飽和指數 12 或以下即被認為中性。

反射色之中性-藍色之定義，亦即，具有反射光主要在 C.I.E. 色度座標值 x 在 0.285 與 0.310 之間及 y 在 0.295 與 0.325 之間之經塗覆玻璃，如圖 7 標示中性-藍色之框所示，係與 C.I.E. 1976 L*、a*、b* 為 37.85、-1.25、-5.9 及 39.62、-2.25、1.5 有關。

樣本換算如下：

五、發明說明 (23)

實例 40(表 3)

5.5% SbCl_3

300/240 (F/Sb/玻璃)

 $X = 9.797$ $Y = 9.404$ $Z = 12.438$ $x = 0.310$ $y = 0.297$ $L^* = 36.751$ $a^* = 4.624$ $b^* = -3.466$ $c^* = 5.778$

玻璃窗之太陽能控制性質已由美國環境保護署利用能星(Energy Star)評定系統評估並評定等級。美國中部之能星等級要求 U-因數等級需 0.40 或更低及 SHGC 等級需 0.55 或以下。美國南部之能星等級要求 U-因數等級需 0.75 或更低及 SHGC 等級需 0.40 或以下。具有本發明 NIR 及低 e 塗層之經塗覆玻璃，在用於習知設計之窗戶時，可達到中部及/或南部之能星等級。例如，3 呎寬 4 呎高、具有國家開窗評定委員會(National Fenestration Rating Council, NFRC)所評定框吸收為 0.5 並以本發明具有在中性-藍色較佳範圍內之 NIR 膜及低 e 膜之經塗覆太陽能控制玻璃組裝之垂直滑件設計窗，在框 U-值為 0.7 或以下之單片玻璃構造時，可達成 SHGC 小於 0.40 及 U 值小於 0.64

五、發明說明 (24)

；而在由 2.5 毫米透明玻璃片、0.5 吋空氣夾層及外玻璃片之 #2 表面上有 NIR 及低 e 塗層及框 U-值為 1.0 或以下所構成之絕緣玻璃組(IGU)時，可達成 SHGC 小於 0.38 及 U 值小於 0.48。

實例將證實，有最少二層經摻雜之 SnO_2 層，即可製得具有預選反射色之優異太陽能控制之經塗覆玻璃。表 1、2 及 3 列示數據，而圖 5 及 6 則圖解顯示經塗覆玻璃之太陽能性質如何隨摻雜劑濃度及主要為 NIR 膜之膜厚度而異。圖 7 係實例 1 至 30 經塗覆玻璃一表性選擇，以 x 與 y C.I.E. 色度座標所繪之曲線圖。如圖 7 所見，NIR 及低 e 膜兩者之膜厚度之特定組合及特定摻雜劑濃度可用以製得經塗覆之太陽能控制玻璃，而自玻璃之經塗覆表面反射之光可具有任何所要顏色如紅色、綠色、黃色、藍色及其色彩或中性-藍色。特別令人訝異的是，用 NIR 及低 e 層但不用高登所教示之抗虹彩層即可達成中性-藍色。

雖然本發明之發明特點僅用二層 NIR 及低發射率層即可達成，但多層具體例也在本發明之範圍及內容內。多層可為額外的 NIR 及/或低發射率層或其他功能或裝飾層。多層具體例包括 TOSb/TOF/TOSb/玻璃或 TO/TOF/TOSb/玻璃或 TO/TOSb/TOF/玻璃，TO 僅係氧化錫膜而已。當使用多層 NIR 或低發射率層時，每一 NIR 或低發射率膜中之摻雜劑濃度或摻雜劑選擇不必相同。例如，當使用二 NIR 層配合至少一低發射率層時，一 NIR 層可具有低量銻摻雜劑(例如 2.5%)以獲得一些中 IR 範圍反射率而另一層

五、發明說明 (25)

可具有較高量($\geq 5\%$)以獲得 NIR 吸收率。層及膜二詞在此處一般可交替使用，除討論圖 3 所示梯度膜外，其中膜之一部份即稱為層而其摻雜劑濃度與膜之另一層中之摻雜劑濃度不同。在製造實例所證明本發明之經塗覆玻璃之方法中，玻璃係與含載體氣體之前驅物依序接觸。因此，玻璃可在與含載體氣體之前驅物第二次接觸時即具有塗覆。因此，“接觸玻璃”一詞係指與先前沈積在玻璃上之一或多塗覆直接接觸或接觸。實行本發明霧度降低方面之最好方法將於實例 40-43 及 48-61 中說明。結果摘錄於表 3、4 及 5 中。

實例 1 至 30

將 2 吋四方之 2.2 毫米厚度玻璃基板(鈉鈣矽玻璃)放在熱塊(hot block)上加熱至 605 至 625°C。將基板固定在垂直同心管塗覆噴霧中央部份下 25 毫米。將流速 15 升/分(1/分)之乾空氣載體氣體加熱至 160°C 並通入熱壁垂直蒸發器。將含~95 重量%三氯化單丁基錫及~5 重量%三氯化銻之液體塗料溶液經由注射泵，以預計在氣體組合物中提供 0.5 莫耳%有機錫濃度之體積流量加至蒸發器中。也將一定量之水，以預計在氣體混合物中提供 1.5 莫耳%水蒸氣之流量加至蒸發器中。令氣體混合物以面速度 0.9 米/秒衝擊玻璃基板~6.1 秒，使經銻摻雜之氧化錫膜沈積~240 毫微米厚。然後立即使用由 95 重量%三氯化單丁基錫及 5 重量%三氟醋酸之前驅物組合物所組成之第二氣體混合物，以及相同濃度之水及先前所用載體氣體沈積銻摻雜之

五、發明說明 (26)

SnO₂ 層。令此第二氣體混合物衝擊經塗覆基板~6.7 秒。沈積~280 毫微米之經氟摻雜之氧化錫膜。此雙層膜之透過及反射都是非常淡的藍色。以 UV/VIS/NIR 分光光度計測量光學性質並以標準四點探針測定片電阻。利用勞倫斯柏克萊國家實驗室(Lawrence Berkeley National Laboratory, Windows and Daylight Group, Building Technologies Program, Energy and Environmental Division)所開發之視窗 4.1 計算玻璃中央之太陽熱獲係數、U 值及可視光透過率。利用 ASTM E308-96 自介於 380-770 毫微米之可視光反射率數據及照明源 C 之三原色值計算 C.I.E. 色度 x 及 y 色座標。此一膜之分析結果呈現於表 1，號碼 19。重複此一實例之程序 29 次，並改變化學前驅物濃度及沈積時間，以製得具有不同 NIR 及低發射率層厚度及不同摻雜劑濃度之經塗覆玻璃樣本。結果呈現於表 1。

五、發明說明 (27)

雙層膜 TOF/TOSb 性質摘要

表 1

#	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
組成	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G
%Sb	2.5	2.5	2.6	2.5	2.5	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.0	5.0	5.6
厚度 nm	300/240	300/160	300/80	400/240	400/80	300/240	300/240	300/160	300/80	300/240	300/252	300/232	300/225	300/240	400/240
%Asol	16.1	12.7	9.7	17.0	11.0	40.8	39.2	31.1	20.7	39.2	41.5	39.0	37.1	40.1	40.3
%Tsol	72.0	74.0	76.4	72.0	76.9	59.0	51.1	56.2	67.5	51.6	48.2	52.2	53.9	51.0	50.6
%Rsol,1	11.8	12.7	12.9	11.0	12.1	9.2	9.6	10.7	11.8	9.2	8.3	8.9	9.1	8.9	9.1
%Rsol,2	10.9	11.7	12.8	10.3	11.5	8.2	9.2	9.4	10.8	8.5	8.5	8.4	8.6	8.4	8.2
%Tvis	78.0	80.5	80.0	77.7	82.0	67.4	66.5	65.5	72.7	57.6	64.8	68.0	59.8	66.8	66.5
%Rvis,1	12.0	12.1	14.6	11.2	11.9	9.2	9.8	10.1	14.0	8.9	9.0	8.4	8.4	8.6	8.6
%Rvis,2	10.9	11.3	13.4	10.5	11.6	8.3	9.3	8.6	11.3	8.0	8.5	8.3	8.2	8.2	8.3
%Tuv	62.3	62.9	65.2	61.1	63.6	41.2	41.5	45.3	60.8	43.1	42.6	44.3	44.9	42.4	42.1
S.R.	12.4	13.2	16.0	10.4	13.3	11.2	11.8	13.3	16.8	12.2	12.5	13.4	13.8	13.1	9.7
Emis-cal	0.12	0.13	0.15	0.10	0.13	0.11	0.11	0.13	0.15	0.12	0.12	0.13	0.13	0.13	0.10
SHGCc	0.74	0.77	0.78	0.75	0.79	0.57	0.58	0.63	0.71	0.58	0.56	0.59	0.6	0.58	0.57
IG	0.67	0.70	0.71	0.67	0.71	0.49	0.5	0.68	0.63	0.51	0.48	0.51	0.62	0.5	0.49
Uc	0.72	0.72	0.74	0.71	0.73	0.71	0.72	0.72	0.74	0.72	0.72	0.73	-0.73	0.73	0.71
IG	0.27	0.28	0.28	0.27	0.28	0.27	0.27	0.28	0.28	0.27	0.27	0.28	0.28	0.28	0.27
Tvis-c	0.78	0.81	0.80	0.78	0.82	0.57	0.58	0.66	0.73	0.58	0.56	0.56	0.6	0.57	0.56
IG	0.71	0.73	0.73	0.71	0.74	0.52	0.53	0.59	0.66	0.52	0.5	0.53	0.54	0.52	0.51
x	0.291	0.328	0.295	0.326	0.323	0.293	0.282	0.331	0.316	0.268	0.281	0.294	0.302	0.294	0.322
y	0.336	0.269	0.377	0.317	0.282	0.303	0.309	0.280	0.364	0.300	0.300	0.309	0.315	0.306	0.318
%Rvis	12.0	12.1	14.7	11.2	11.9	9.2	9.8	10.1	13.9	9.0	9.0	8.4	8.4	8.6	8.6
反射色	藍-綠	中性	綠	綠-藍	中性	藍	藍	中性	綠-黃	藍	藍	藍	藍	藍	紅

表 1 續

雙層膜 TOF/TOSb 性質摘要

#	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
組成	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G
%Sb	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	6.5	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	14.6	14.6	14.6
厚度 nm	370/240	338/240	300/240	280/240	262/240	300/24	300/240	300/160	300/80	300/300	400/240	400/80	300/240	300/160	300/80
%Absol	45.0	40.2	40.3	43.2	39.4	29.6	54.5	41.8	25.9	62.5	55.4	24.8	59.9	47.8	29.9
%Tsol	45.4	50.7	50.6	46.6	51.2	40.4	37.0	47.8	62.4	29.7	35.9	63.6	31.9	42.9	57.5
%Rsol,1	9.6	9.1	9.1	10.2	9.4	9.9	8.5	10.4	11.7	7.8	8.7	11.6	8.2	9.3	12.6
%Rsol,2	8.0	8.4	8.5	8.4	8.5	8.4	7.8	9.1	11.2	7.5	7.6	10.7	7.7	8.6	11.2
%Tvis	51.0	50.5	50.5	51.0	57.0	51.2	36.4	48.6	64.0	28.5	34.8	68.3	28.3	41.3	58.1
%Rvis,1	8.8	8.8	8.9	10.0	9.0	8.9	8.5	10.0	13.3	7.7	7.6	10.1	8.9	7.8	14.7
%Rvis,2	8.3	8.7	8.3	7.9	8.0	8.5	7.2	7.8	9.6	6.9	7.6	10.0	7.1	7.2	9.9
%Tuv	39.6	43.0	42.8	41.6	44.8	40.7	35.1	41.0	48.8	30.4	33.2	48.9	27.5	34.9	44.4
S.R.	11.6	11.3	13.6	13.7	16	12.9	15.4	17.7	16.8	15	12.8	16.4	16.1	15.7	16.6
Emis-cal	0.11	0.11	0.13	0.13	0.14	0.12	0.15	0.16	0.17	0.14	0.12	0.14	0.14	0.15	0.17
SI/GCc	0.53	0.57	0.57	0.54	0.58	0.54	0.47	0.55	0.67	0.41	0.45	0.68	0.42	0.51	0.63
"IG	0.45	0.48	0.49	0.46	0.5	0.46	0.38	0.47	0.59	0.32	0.39	0.60	0.34	0.43	0.55
Uc	0.72	0.71	0.73	0.73	0.73	0.72	0.74	0.74	0.76	0.73	0.72	0.73	0.73	0.74	0.75
"IG	0.27	0.27	0.28	0.28	0.28	0.26	0.29	0.28	0.29	0.26	0.27	0.26	0.26	0.28	0.29
Tvis-c	0.51	0.56	0.56	0.62	0.57	0.51	0.36	0.49	0.64	0.28	0.35	0.68	0.28	0.41	0.58
"IG	0.48	0.51	0.51	0.47	0.52	0.46	0.33	0.44	0.58	0.26	0.32	0.62	0.26	0.37	0.53
x	0.306	0.296	0.298	0.303	0.318	0.297	0.320	0.353	0.324	0.343	0.289	0.289	0.331	0.344	0.335
y	0.320	0.308	0.312	0.321	0.324	0.305	0.327	0.294	0.378	0.308	0.322	0.312	0.329	0.305	0.393
%Rvis	9.0	8.8	8.9	10.0	9.0	9.9	8.5	9.9	13.2	7.7	7.6	10.1	8.6	7.6	14.6
反射色	藍-綠	藍	藍	藍-綠	黃-綠	藍	黃-中性	紅	黃-綠	中性	藍-綠	藍	黃-綠	中性	黃-綠

五、發明說明 (29)

實例 31 至 38

重複實例 1 之程序，但蒸氣加料順序相反。先沈積經氟摻雜之氧化錫膜~8 秒，接著經銻摻雜之氧化錫膜~6 秒。所得膜為~540 毫微米且由約 300 毫微米之低發射率層(TOF)及約 240 毫微米之 NIR 層(TOSb)所構成，並具有與實例 19 之膜類似之外觀及反射光色(中性-藍色)。結果顯示於表 2，號碼 31。重複此一實例之程序 7 次，並改變化學前驅物濃度及沈積時間，以製得具有不同 NIR 及低發射率層厚度及不同摻雜劑濃度之經塗覆玻璃樣本。結果呈現於表 2。

五、發明說明 (30)

表 2

雙層膜TOSb/TOF性質摘要

#	31	32	33	34	35	36	37	38
組成	Sb/F/G	Sb/F/G	Sb/F/G	Sb/F/G	Sb/F/G	Sb/F/G	Sb/F/G	Sb/F/G
%Sb	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
厚度 nm	240/300	160/300	138/300	120/300	110/300	80/300	120/332	120/262
%Asol	47.9	36.1	29.2	27.2	25.6	23.5	28.5	26.8
%Tsol	45.9	55.5	61.1	63.3	64.3	65.8	62.5	63.4
%Rsol,1	6.1	8.3	9.7	9.6	10.2	10.7	9.0	9.8
%Rsol,2	8.2	9.3	10.1	9.5	9.2	9.2	9.2	9.6
%Tvis	53.2	63.2	67.2	69.0	69.5	71.8	69.0	68.1
%Rvis,1	6.1	7.6	9.3	9.1	10.1	10.9	7.8	9.9
%Rvis,2	7.6	8.9	10.7	10.4	10.5	10.9	8.9	11.6
%Tuv	38.5	43.4	47.0	48.7	49.2	49.1	47.7	49.6
S. R.	14.7	15.9	16.5	17.4	18.8	17.3	15	21.1
Emis-cal	0.14	0.15	0.15	0.16	0.17	0.16	0.14	0.19
SHGCC	0.54	0.61	0.66	0.68	0.69	0.7	0.67	0.68
" IG	0.45	0.53	0.58	0.6	0.61	0.62	0.59	0.6
Uc	0.73	0.74	0.74	0.74	0.75	0.74	0.73	0.76
" IG	0.28	0.28	0.29	0.29	0.29	0.29	0.28	0.3
Tvis-c	0.53	0.63	0.67	0.69	0.69	0.72	0.69	0.68
" IG	0.48	0.57	0.61	0.63	0.63	0.65	0.63	0.62
x	0.289	0.309	0.310	0.311	0.313	0.302	0.306	0.292
y	0.300	0.283	0.274	0.275	0.306	0.364	0.281	0.349
%Rvis	6.2	7.7	9.3	9.1	10.1	10.9	7.8	9.9
反射顏色	藍	藍-中性	藍-綠	藍-綠	中性 ^u	綠	藍-中性	綠

五、發明說明 (31)

實例 39

重複實例 1 之程序，但利用三種前驅物加料混合物。第三種混合物之組成為 90 重量%三氯化單丁基錫、5 重量%三氟醋酸及 5 重量%三氯化銻。先僅沈積實例 1 之經銻摻雜氧化錫前驅物，時間為沈積 240 毫微米所需之 70%，以沈積梯度膜。然後開始沈積混合之經銻/氟摻雜前驅物。二種前驅物混合物將繼續沈積總沈積時間之 20%，此時關掉銻前驅物混合物。銻/氟混合前驅物繼續沈積總沈積時間之剩餘 10%至達 240 毫微米銻膜。此時，接通經氟摻雜氧化錫膜前驅物加料。二種加料繼續沈積至達沈積 300 毫微米經氟摻雜氧化錫所需總時間之 20%。關掉混合之銻/氟前驅物加料並繼續沈積經氟摻雜氧化錫前驅物，時間為經氟摻雜膜之剩餘沈積時間。所得梯度塗層之透視及反射色為淡藍色($x=0.292$ ， $y=0.316$)、SHGC=0.50、U 值=0.6 及可視光透過率約 45%。如圖 3 所示，梯度膜 16 之表面 22 將具有基本上 100%銻摻雜劑，而表面 18 將具有基本上 100%氟摻雜劑，而在表面 18 與 22 之間具有摻雜劑濃度梯度，且全部在 SnO_2 膜基質之內。

實例 40 至 43

使用實例 1 之程序於實例 40 至 43。實例 41 至 43 中 NIR 層之塗料組合物係由將 SbCl_3 及 TFA 加至 MBTC 所製成之氟、銻及錫前驅物所構成。此一前驅物含有 0-5 重量%TFA、5.2-5.5 重量% SbCl_3 及其餘 MBTC，並和水一起加至第二蒸發器。第二蒸發器所用載體氣體為乾空氣，流速

五、發明說明 (32)

15 l/分。將氟/銻/錫前驅物以總載體氣體流量之 0.5 莫耳 % 之速度加入、將水以 1.5 莫耳 % 總載體氣體流量之速度加入並將蒸發器溫度維持於 160°C。將 2 吋四方及 2.2 毫米厚納鈣矽玻璃基板放在加熱器塊上預熱至 605 至 625°C。然後將加熱器塊及基板移動至垂直塗覆器噴嘴正下方位置，基板在塗覆器噴嘴下方 25 毫米。然後將第二蒸發器之 F/Sb/Sn/H₂O 蒸氣導至玻璃基板上，沈積實例 41 及 43 之含氟經銻摻雜氧化錫底塗層。載體氣體之速度為 0.9 米/秒，而經摻雜氧化錫膜之厚度為~240 毫微米。反應副產物及未反應前驅物蒸氣以 18 l/分之速度自基板抽離。在經銻及氟摻雜氧化錫底塗沈積後，即將塗覆器噴嘴閥由第二蒸發器加料轉至第一蒸發器加料。然後將第一蒸發器加料之 MBTC/TFA/H₂O 蒸氣導至玻璃基板上，直接在銻/氟氧化錫底塗上沈積一層經氟摻雜氧化錫。載體氣體之速度為 0.9 米/秒，而經氟摻雜氧化錫膜之厚度為~300 毫微米。實例 41 及 43 雙層膜(NIR 底塗含 F 及 Sb 二者)之透過色為淡灰色而反射色為中性。實例 40 及 42 基本上係分別複製實例 41 及 43，但 NIR 底塗層中無氟。測量性質，結果顯示於表 3。結果顯示氟以 NIR 層之添加劑如何作為色改良劑以及反射及透過色二者之霧度降低劑。以 NIR 層中含 TFA 及 Sb 摻雜劑製成之膜實例 41 及 43 之透過色， T_{vis} ，x 及 y，較經銻摻雜氧化錫 NIR 層中僅含 Sb 作為摻雜劑者實例 40 及 42 之透過色，在反射色更為中性而在透過色更為灰色。再者，具有色有效量氟摻雜劑之經銻摻雜

五、發明說明 (33)

NIR 層，其可視光之透過率較大(相同銻摻雜劑， T_{vis} 由實例 42 之 54.5 提高至實例 41 之 58.5)。

表 3

雙層膜 TOSb/TOF 性質摘要

Ex.#	40	41	42	43
組成	F/Sb/G	F/Sb-F/G	F/Sb/G	F/Sb-F/G
%SbCl ₃	5.5	5.2	5.2	5.36
%添加劑	0 TFA	5 TFA	0 TFA	2.5 TFA
厚度.nm	300/240	300/240	300/240	300/240
%Asol	45.5	35.7	41.8	39.1
%Tsol	45.0	54.2	48.2	50.6
%Rsol,1	9.5	10.1	10.0	10.3
%Rsol,2	8.0	8.9	8.4	8.7
%Tvis	50.9	58.5	54.5	55.6
%Rvis,1	9.4	10.1	10.4	10.3
%Rvis,2	8.0	9.0	8.5	9.0
%Tuv	40.1	41.1	41.6	39.8
S. R,	11.9	13.7	11.8	12.5
Emis-cal	0.12	0.13	0.11	0.12
玻璃 L#	6235	6236	6237	6238
SHGCc	0.53	0.60	0.55	0.57
"IG	0.45	0.52	0.47	0.49
Uc	0.72	0.73	0.72	0.72
"IG	0.27	0.28	0.27	0.27

五、發明說明 (34)

Tvis-c	0.51	0.59	0.55	0.56
"IG	0.46	0.53	0.50	0.51
R1 x	0.310	0.296	0.302	0.303
R1 y	0.297	0.313	0.299	0.306
%Rvis	9.4	10.1	10.4	10.3
Tvis x	0.294	0.308	0.297	0.304
Tvis y	0.308	0.315	0.310	0.314
%霧度	2.22±0.18	1.60±0.29	2.34±0.19	1.72±0.26

實例 44 至 47 將證明具下列組合物之膜之沈積：
TOF/TOSb(低 Sb 濃度)/TOSb(高 Sb 濃度)/玻璃、
TOF/TOSb(高 Sb 濃度)/TOSb(低 Sb 濃度)/玻璃、TOSb(低
Sb 濃度)/TOF/TOSb(高 Sb 濃度)/玻璃，及 TOSb(高
Sb)/TOF/TOSb(低 Sb 濃度)/玻璃。

實例 44

重複實例 1 之程序，但玻璃溫度為約 610°C 及試劑濃度
在以速度為 20 l/分流動之空氣中為約 0.63 莫耳%。先自
約 10 重量%三氯化銻及~90%三氯化單丁基錫所構成之液
體塗料組合物沈積約 400⁰Å之經銻摻雜氧化錫。隨後立即
自約 3.25%三氯化銻及 96.75%三氯化單丁基錫所構成之
液體塗料組合物沈積第二層約 2000⁰Å之經銻摻雜氧化錫
。自含 5 重量%三氟醋酸及 95 重量%三氯化單丁基錫沈積
由約 3000⁰Å之經氟摻雜氧化錫所構成之第三層。所得膜似
乎具有淡綠-藍色反射光及淡藍色透過光。膜性質如實例 1

五、發明說明 (35)

所述測量。可視光透視率為 64%，而 SHGC 經計算為 0.56。反射光顏色之 x 及 y 座標分別為 0.304 及 0.299，而將膜放在稍前所定義 C.I.E. 顏色空間之中性-藍色象限內。

實例 45

重複實例 44 之程序，但此次以相反順序(在此有時稱為相反構造)沈積 TOSb 層。所得膜反射色為藍-紅色，色座標分別為(x)0.330 及(y)0.293。得可視光透過率為 59%及 SHGC 為 0.54。熟諳本技藝者應了解，TOSb 層可具有和此處所述不同之厚度及濃度而仍在本發明之範圍內。

實例 46

重複實例 44 之程序，但在此實例中，經氟摻雜氧化錫層及 3.25%三氯化銻溶液層之沈積順序相反。所得膜之可視光透過率為約 62%、SHGC 為 0.55 及中性藍-紅反射色之特徵為色座標(x)0.311 及(y)0.311。

實例 47

重複實例 45 之程序，但在此實例中，經氟摻雜氧化錫層及 10.0%三氯化銻溶液層之沈積順序相反。所得膜之可視光透過率為約 57%、SHGC 為 0.53 及淡綠反射色之特徵為色座標(x)0.308 及(y)0.341。熟諳本技藝者應了解，TOSb 層可具有和此處所述不同之厚度及濃度而仍在本發明之範圍內。

實例 48

重複實例 41 之程序並作以下改變。NIR 層之前驅物塗料組合物係由 5 重量%TFA、4.35 重量%SbCl₃ 及其餘

五、發明說明 (36)

MBTC 所構成。用於蒸發之載體氣體為乾空氣，流速為 20 l/分。將氟/銻/錫前驅物以總載體氣體流量之 1.5 莫耳%之速度加入、將水以總載體氣體流量之 7.5 莫耳%之速度加入及將蒸發器溫度保持於 160C。將 2 吋四方及 2.2 毫米厚之鈉鈣矽玻璃基板置於加熱器塊上預熱至 640°C。將前驅物蒸氣以 ~1.2 米/分速度導至玻璃基板上，並以 ~1200 Å/秒速度沈積 ~240 毫微米之含氟及銻氧化錫膜。在此沈積之後立即以相同速度自 1.5 莫耳%TFA/MBTC(5 重量%TFA 及 95 重量%MBTC)、7.5 莫耳%水蒸氣及其餘空氣之蒸氣組合物沈積 ~300 毫微米之經氟摻雜氧化錫層。雙層膜之反射色為藍-綠色，而加德納(Gardner)霧度計所測量霧度值為 1.20%。

實例 49

重複實例 48 之程序，但省略沈積前 ~300-600 Å⁰ 之含銻及氟氧化錫第一層所用蒸氣流之水。所得膜測量之霧度為 0.97%，較前一實例降低 20%。

比較實例 50

重複實例 40 之程序並作以下改變。NIR 層之前驅物塗料組合物係由 6.75 重量% SbCl₃ 及其餘 MBTC 所構成。用於蒸發之載體氣體為乾空氣，流速為 20 l/分。將銻/錫前驅物以總載體氣體流量之 1.5 莫耳%之速度加入、將水以總載體氣體流量之 7.5 莫耳%之速度加入及將蒸發器溫度保持於 160C。將 2 吋四方及 2.2 毫米厚之鈉鈣矽玻璃基板置於加熱器塊上預熱至 648°C。將前驅物蒸氣以 ~1.2

五、發明說明 (37)

米/分速度導至玻璃基板上，並以 $\sim 1200 \text{ \AA}^0$ /秒速度沈積 ~ 240 毫微米之經銻摻雜氧化錫膜。在此沈積之後立即以相同速度自 1.5 莫耳 %TFA/MBTC(5 重量 %TFA 及 95 重量 %MBTC)、7.5 莫耳 %水蒸氣及其餘空氣之蒸氣組合物沈積 ~ 300 毫微米之經氟摻雜氧化錫層。雙層膜之反射色為藍綠色，而加德納霧度計所測量之霧度值為 1.34%。

實例 51

重複實例 50 之程序，但省略沈積前 $\sim 300\text{-}600 \text{ \AA}^0$ 之經銻摻雜氧化錫第一層所用蒸氣流之水。所得膜測量之霧度為 0.90%，較前一實例降低 33%。

實例 52

重複實例 51 之程序，但將 5 重量 %TFA 加至用於沈積前 $\sim 300\text{-}600 \text{ \AA}^0$ 之經銻摻雜氧化錫第一層之前驅物溶液中。所得膜測量之霧度為 0.83%，較實例 50 之霧度降低 38%。

實例 53

重複實例 50 之程序，但將 5 重量 %TFA 加至用於沈積經銻摻雜氧化錫第一層之前驅物溶液中。所得膜測量之霧度為 1.17%。

實例 54

重複實例 40 之程序並作以下改變。NIR 層之前驅物塗料組合物係由 6.75 重量 % SbCl_3 及其餘 MBTC 所構成。用於蒸發之載體氣體為乾空氣，流速為 20 l/分。將銻/錫前驅物以總載體氣體流量之 1.5 莫耳 % 之速度加入、將水以總載體氣體流量之 1.5 莫耳 % 之速度加入及將蒸發器溫

五、發明說明 (38)

度保持於 160°C。將 2 吋四方及 2.2 毫米厚之納鈣矽玻璃基板置於加熱器塊上預熱至 663°C。將前驅物蒸氣以 ~1.2 米/分速度導至玻璃基板上，並以 ~1050 $\text{\AA}$ /秒速度沈積 ~240 毫微米之經銻摻雜氧化錫膜。在此沈積之後立即以相同速度自 1.5 莫耳 %TFA/MBTC(5 重量 %TFA 及 95 重量 %MBTC)、1.5 莫耳 %水蒸氣及其餘空氣之蒸氣組合物沈積 ~300 毫微米之經氟摻雜氧化錫層。雙層膜之反射色為藍-綠色，而加德納霧度計所測量之霧度值為 1.13%。

實例 55

重複實例 54 之程序，但在沈積前 ~300-600 $\text{\AA}$ 之經銻摻雜氧化錫第一層時省略蒸氣流之水。所得膜測量之霧度為 0.90%，較前一實例降低 20%。

實例 56

重複實例 55 之程序，但在沈積前 ~300-600 $\text{\AA}$ 之經銻摻雜氧化錫第一層時，將 5 重量 %TFA 加至前驅物溶液中。所得膜測量之霧度為 0.70%，較前一實例降低 23%。

實例 57

重複實例 54 之程序，但將 5 重量 %TFA 加至用於沈積經銻摻雜氧化錫第一層之前驅物溶液中。所得膜測量之霧度為 0.72%，較實例 54 測量之霧度降低 36%。

以下實例將說明雙層膜以相反順序沈積時所得之霧度。

實例 58

重複實例 31 之程序並作以下改變。底層之前驅物塗料組合物係由 5.0 重量 %TFA 及 95 重量 % MBTC 所構成。用

五、發明說明 (39)

於蒸發之載體氣體為乾空氣，流速為 20 l/分。將前驅物溶液以總載體氣體流量之 1.5 莫耳%之速度加入、將水以總載體氣體流量之 1.5 莫耳%之速度加入及將蒸發器溫度保持於 160°C。將 2 吋四方及 2.2 毫米厚之鈉鈣矽玻璃基板置於加熱器塊上預熱至 663°C。將前驅物蒸氣以 ~1.2 米/分速度導至玻璃基板上，並以 ~1050 A/秒速度沈積 ~300 毫微米之經氟摻雜氧化錫膜。在此沈積之後立即以相同速度自 1.5 莫耳% SbCl_3 /MBTC(6.75 重量% SbCl_3 及 93.25 重量%MBTC)、1.5 莫耳%水蒸氣及其餘空氣之蒸氣組合物沈積 ~240 毫微米之經氟摻雜氧化錫層。所得雙層膜之反射色為中藍色，而加德納霧度計所測量之霧度值為 0.68%。

實例 59

重複實例 58 之程序，但將 5 重量%TFA 加至用於沈積經錒摻雜氧化錫第一層之前驅物溶液中。所得雙層膜之反射色為中性藍色及霧度值為 0.67%。

實例 60

重複實例 54 之程序，但將 2.9 重量%醋酸加至用於沈積經錒摻雜氧化錫第一層之 5.75 重量% SbCl_3 /MBTC 前驅物溶液中。所得雙層膜之反射色為中性藍色及霧度值為 0.95%。

比較實例 61

重複實例 60 之程序，但前驅物溶液中無醋酸。所得雙層膜之反射色為中性藍色及霧度值為 1.37%。

實例 48 至 61 之結果列示於表 4 及 5。

五、發明說明 (40)

表 4

TFA及/或H₂O對雙層膜霧度之影響

Ex. #	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59
組成 *	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	3	4
%SbCl ₃	4.35	4.35	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75
%TFA	5	5	0	0	5	5	0	0	5	5	0	5
I st 30-60 nm	Y	Y	N	N	Y	Y	N	N	Y	Y	N	Y
In rest	Y	Y	N	N	N	Y	N	N	N	Y	N	Y
H ₂ O/Sn	5	5	5	5	5	5	1	1	1	1	1	1
I st 30-60nm	Y	N	Y	N	N	Y	Y	N	N	Y	Y	Y
In rest	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
速度 (Å/s)	~1200	~1200	~1200	~1200	~1200	~1200	~1050	~1050	~1050	~1050	~1050	~1050
溫度 °C	640	640	648	648	648	648	663	663	663	663	663	663
% 霧度	1.20	0.97	1.34	0.90	0.83	1.17	1.13	0.90	0.70	0.72	0.68	0.67

• 組成: 1 = 300 nm TOF/240 nm TOSb/G 2 = 300 nm TOF/240 nm TOSb F/G 3 = 240nm TOSb/300 nm TOF/G 4 = 240 nm TOSb F/300 nm TOF/G

五、發明說明 (41)

表 5

醋酸對雙層膜霧度之影響

Ex. #	60	61
組成.*	2	2
%SbCl ₃	5.75	5.75
%HAc	2.9	0
1 st 30-60 nm	Y	N
In rest	Y	N
H ₂ O/Sn	1	1
1 st 30-60 nm	Y	Y
In rest	Y	Y
速度 (Å/s)	-1050	-1050
溫度. °C	663	663
%霧度	1.37	0.95

*組成：1 = 300 nm TOF/240 nm TOSb/G

2 = 300 nm TOF/240 nm TOSb. F/G

3 = 240 nm TOSb/300 nm TOF/G

4 = 240 nm TOSb. F/300 nm TOF/G

氧化矽也可用作為靠近玻璃之氧化錫 NIR 層中之霧度降低添加劑，特別是在低 E 層沈積於 NIR 層上之前加至 NIR 層之上部份時。較佳氧化矽前驅物為四甲基環四矽氧烷

五、發明說明 (42)

(TMCTS)。33%霧度降低係在最後 $\sim 600^{\circ}\text{A}$ 之底塗使用TMCTS時獲得。表6實例62及63及其結果顯示氧化矽對經銻摻雜氧化錫層中霧度降低添加劑之影響。

實例 62

重複實例 1 之程序並作以下改變。NIR 層之前驅物塗料組合物係由二種溶液所組成，5.75 重量% SbCl_3 及其餘 MBTC 加至二蒸發器中而四甲基環四矽氧烷(TMCTS)之純溶液則僅加至第二蒸發器中。用於蒸發之載體氣體為乾空氣，流速為 15 l/分。將銻/錫前驅物溶液以總載體氣體流量之 0.5 莫耳%之速度加入、將水以總載體氣體流量之 1.5 莫耳%之速度加入塗覆器之上游混合段中及將蒸發器溫度保持於 160°C 。當使用 TMCTS 時，其加入速度為 0.05 莫耳%。將 2 吋四方及 2.2 毫米厚之納鈣矽玻璃基板置於加熱器塊上預熱至 663°C 。將 NIR 層前驅物蒸氣以 ~ 0.88 米/分速度導至玻璃基板上，並以 ~ 55 毫微米/秒速度沈積 ~ 185 毫微米之經銻摻雜氧化錫膜。在此沈積之後立即以相同速度自第二蒸發器沈積含氧化矽之經銻摻雜氧化錫膜至厚度為 ~ 61 毫微米。接著以相同速度自第一蒸發器及自 0.5 莫耳%TFA/MBTC(5 重量%TFA 及 95 重量%MBTC)、1.5 莫耳%水蒸氣及其餘空氣之蒸氣組合物沈積 ~ 298 毫微米之經氟摻雜氧化錫層。經沈積之膜之反射色為中性藍色，而加德納霧度計所測量之霧度值為 0.81%。

比較實例 63

重複實例 62 之程序，但經銻摻雜氧化錫層為 223 毫微米

五、發明說明 (43)

厚、未沈積含氧化矽層及TOF厚度為291毫微米。所得膜以加德納霧度計所測量之霧度值為1.20%。

表 6

TMCTS對太陽能控制膜霧度之影響

Ex. #	62	63
組成	TOF/TOSb-Si/TOSb/G	TOF/TOSb/G
%SbCl ₃	5.75	5.75
TOSb nm	185	223
Mol TMCTS/mol Sn	0.1	0
TOSb-Si nm	61	0
TOF nm	298	291
速度 ($\text{\AA}/\text{s}$)	~550	~550
溫度. °C	663	663
%霧度	0.81	1.20

四、中文發明摘要(發明之名稱：太陽能控制之經塗覆玻璃)

提供一種太陽能控制之玻璃，其具有可接受可視光透過率、可吸收近紅外波長光(NIR)及反射中程紅外光(低發射率中IR)以及具有在反射光可視光譜內之預選顏色。也提供者為一種製造經改良、經塗覆、經控制太陽能之玻璃之方法。經改良之玻璃具有太陽能(NIR)吸收層，其包含具有摻雜劑如銻之氧化錫；及低發射率控制層(低發射率)，其能反射中程紅外光並包含具有氟及/或磷摻雜劑之氧化錫。一般並不需要先前技藝所述之另外虹彩色抑制層即能使經塗覆玻璃獲得中性(無色)外觀，然而虹彩抑制層或其他層卻可和本發明提供之二層組合合併使用。若有需要，可利用多層太陽能控制層及/或多層低發射率層。NIR層及低發射率層可為單一氧化錫膜之分開部份，因為二層皆由經摻

SOLAR CONTROL COATED GLASS

英文發明摘要(發明之名稱：

A solar-control glass that has acceptable visible light transmission, absorbs near infrared wavelength light (NIR) and reflects midrange infrared light (low emissivity mid IR) along with a preselected color within the visible light spectrum for reflected light is provided. Also provided is a method of producing the improved, coated, solar-controlled glass. The improved glass has a solar energy (NIR) absorbing layer comprising tin oxide having a dopant such as antimony and a low emissivity control layer (low emissivity) capable of reflecting midrange infrared light and comprising tin oxide having fluorine and/or phosphorus dopant. A separate iridescence color suppressing layer as described in the prior art is generally not needed to achieve a neutral (colorless) appearance for the coated glass, however an iridescence suppressing layer or other layers may be combined with the two layer assemblage provided by the present invention. If desired, multiple solar control and/or multiple low emissivity layers can be utilized. The NIR layer and the low emissivity layer can be separate portions of a single tin oxide film since both layers are composed of doped tin oxide. A method of producing the coated solar control glass is also provided.

- 2 -

四、中文發明摘要(發明之名稱：

)

雜之氧化錫所構成。也提供一種製造經塗覆太陽能控制玻璃之方法。

英文發明摘要(發明之名稱：

)

裝

訂

線

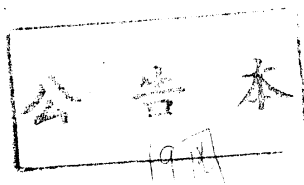


圖 1

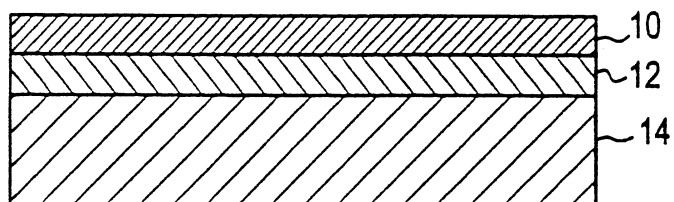


圖 2

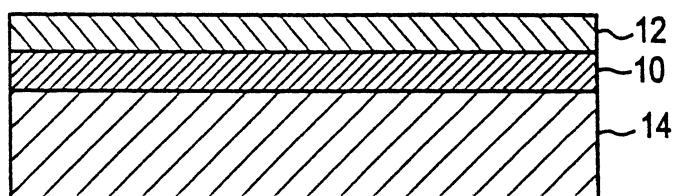


圖 3

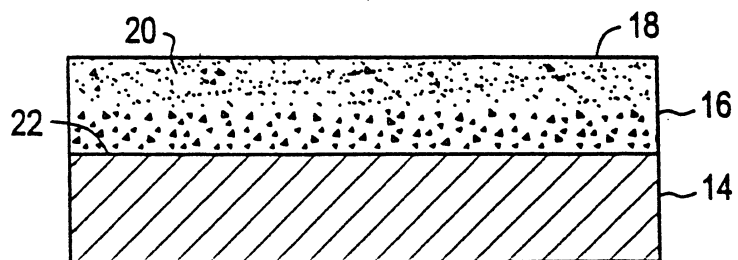
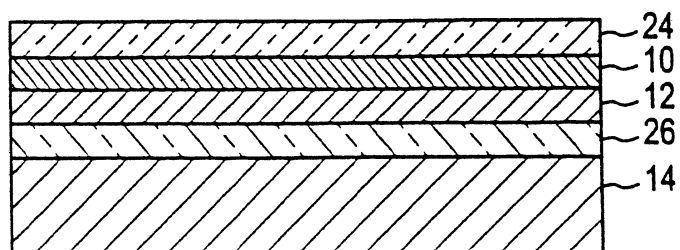


圖 4



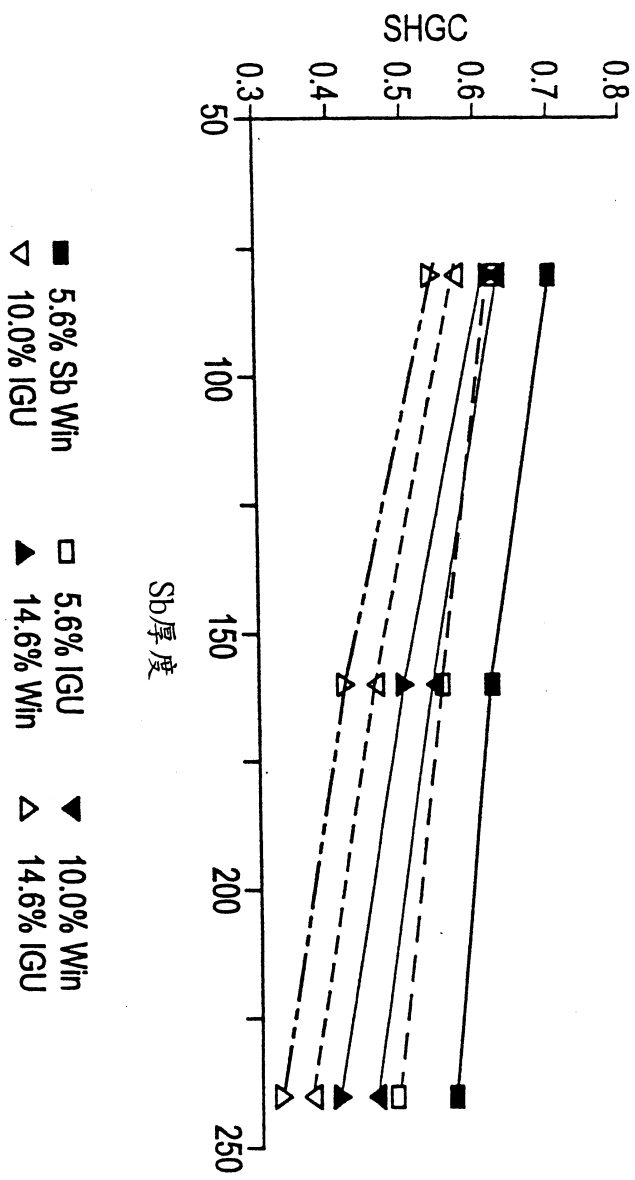


圖 5

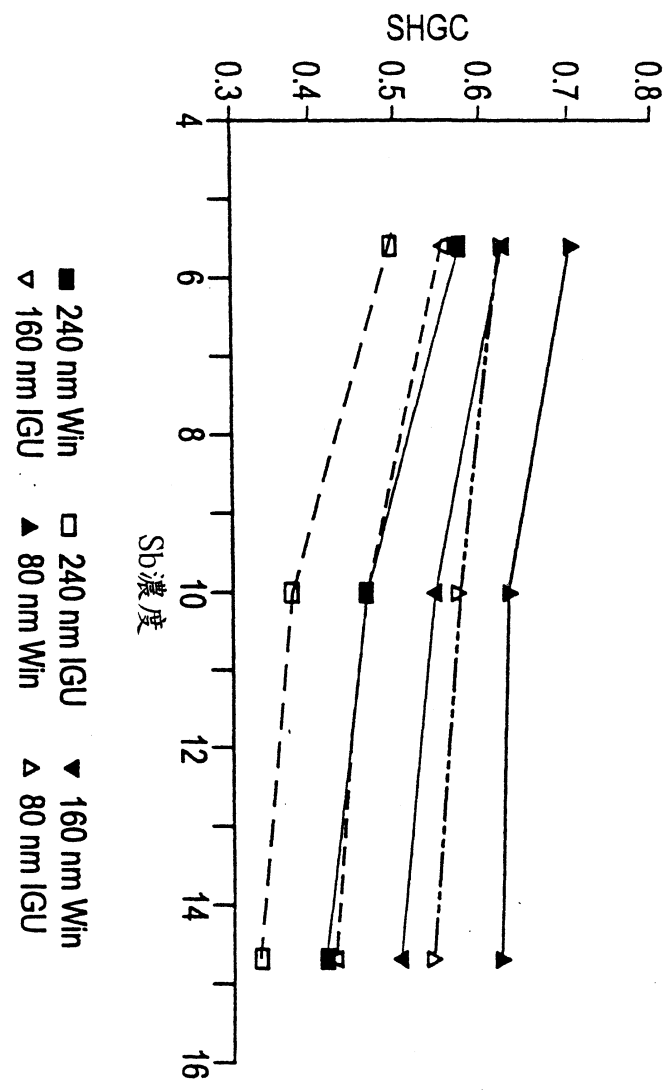


圖 6

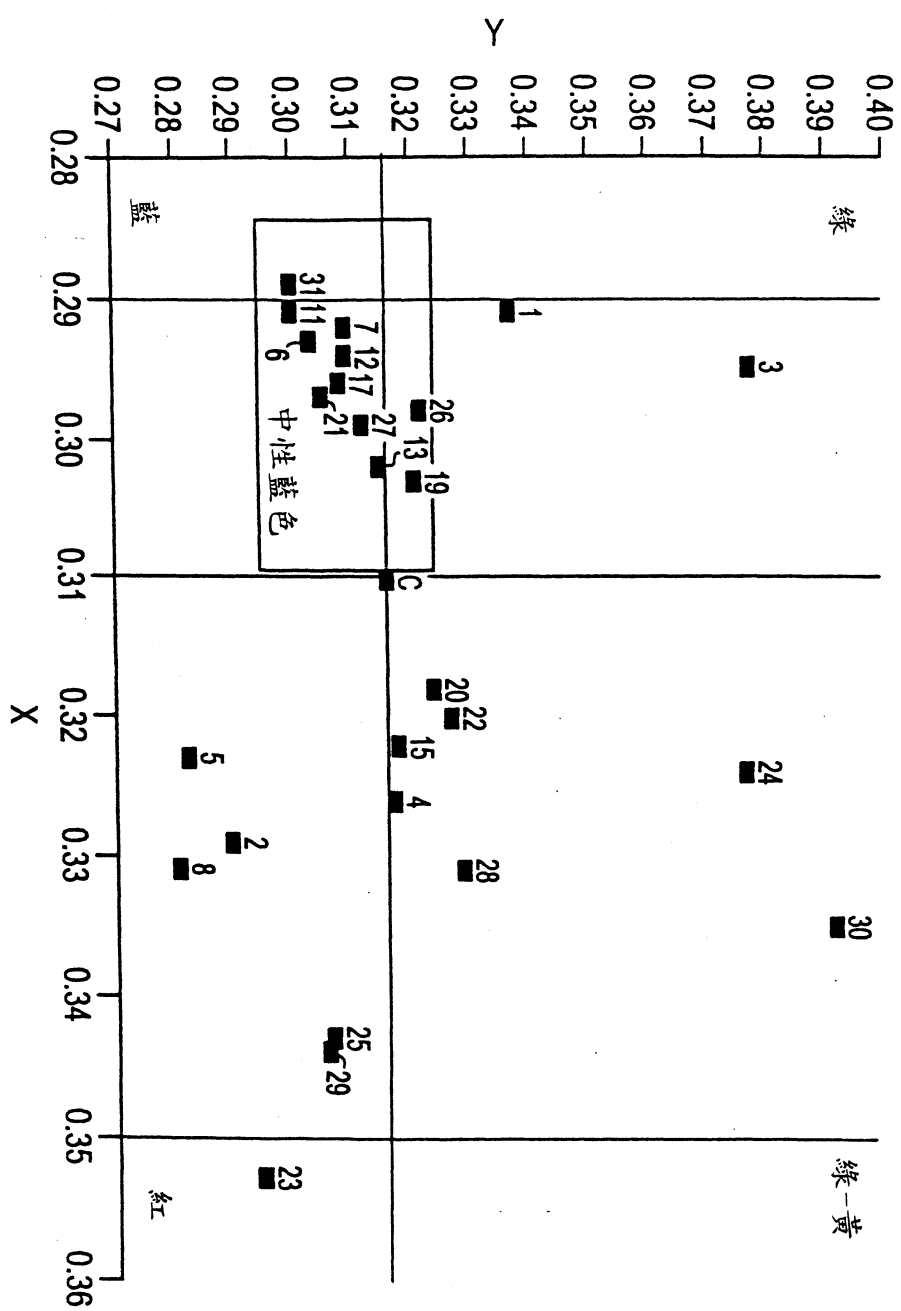


圖 7

圖 8

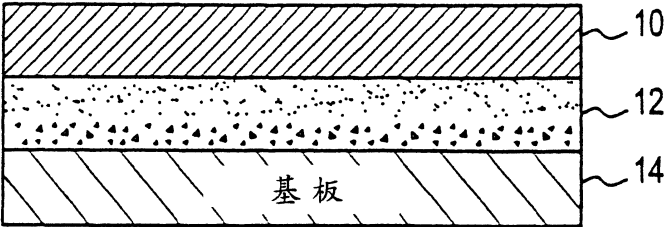


圖 9

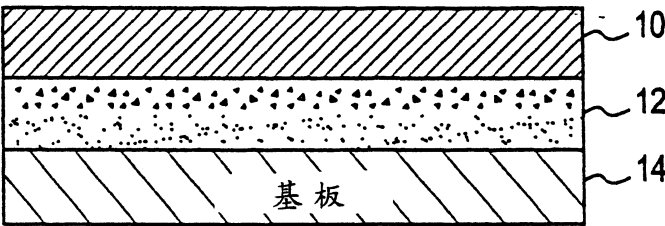


圖 10

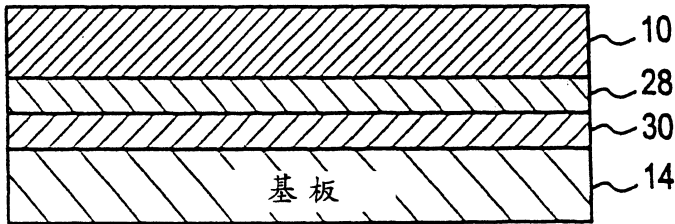
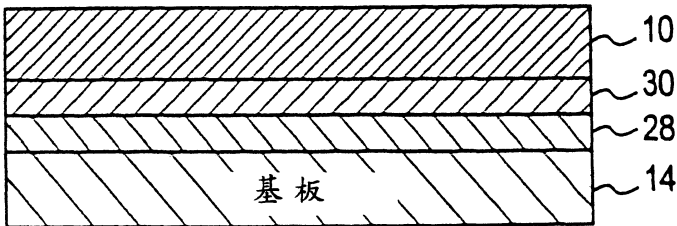


圖 11



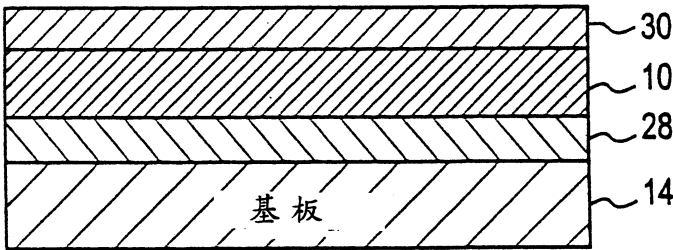


圖 12

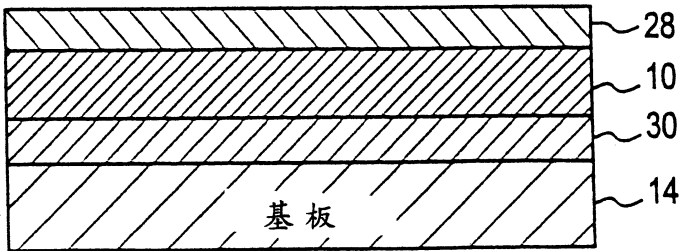


圖 13

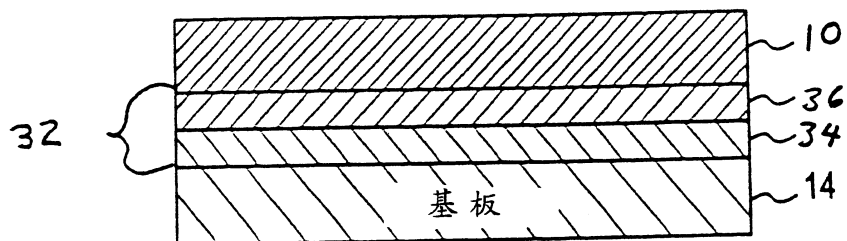


圖 14

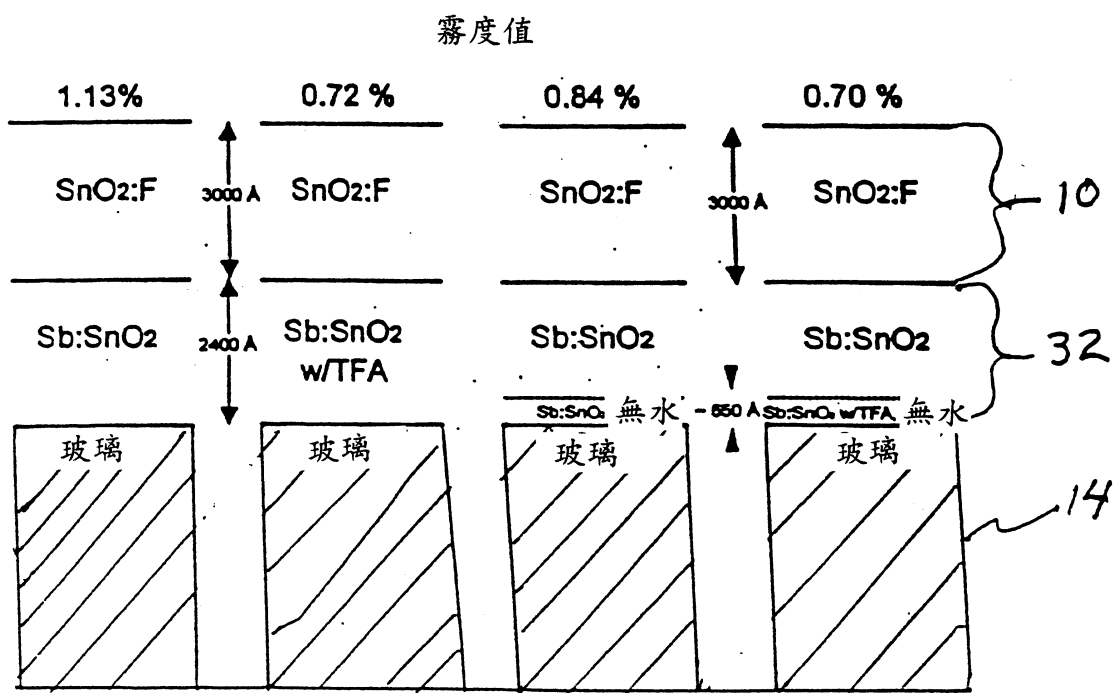


圖 15

圖16：以前驅物 SbCl_3 含量及TOSb膜之膜厚度為函數之TOF/TOSb雙層膜之反射色，TOF膜厚度保持固定(300 nm)。

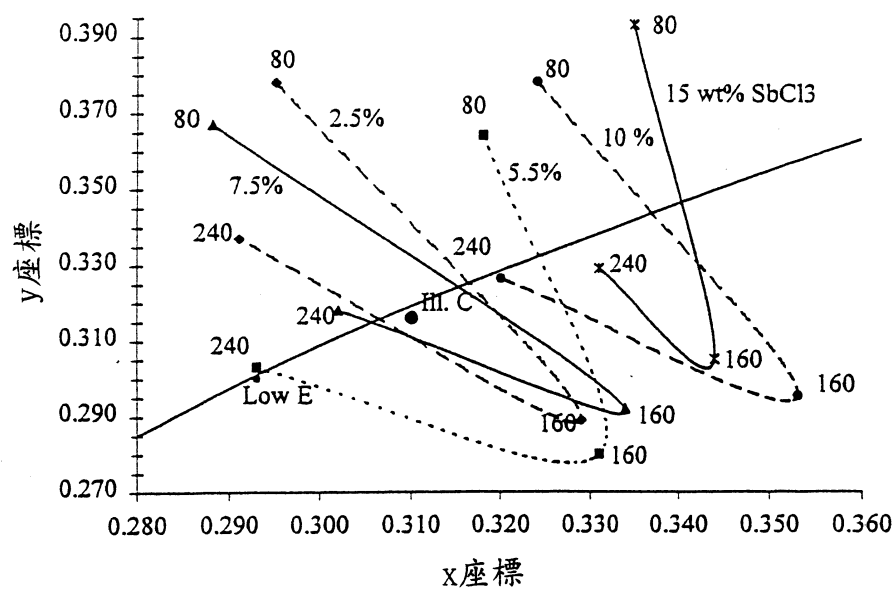


圖 16

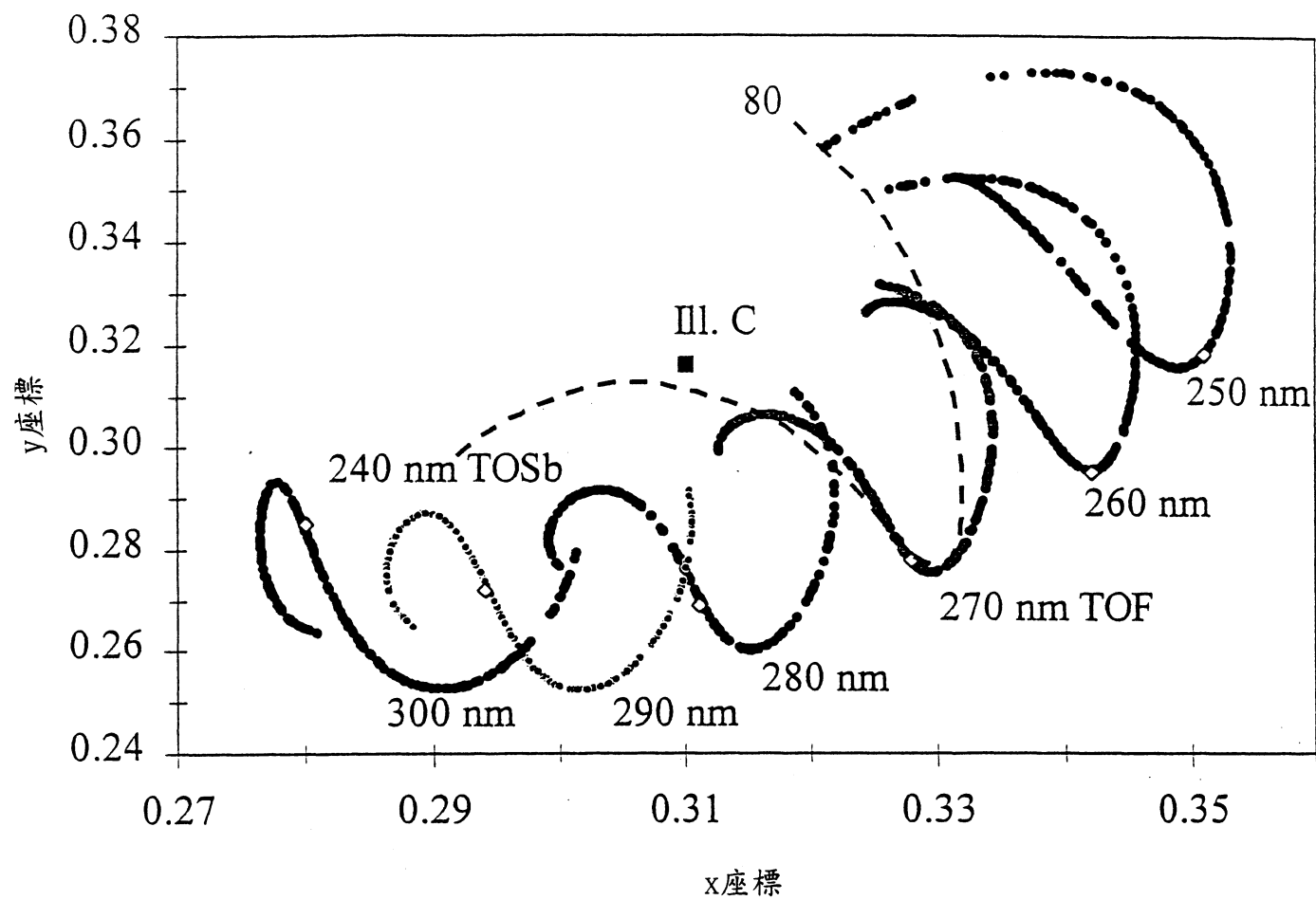


圖 17

圖18：以Sb前驅物濃度為函數之反射色座標變化，TOSb及TOF層之膜厚度分別保持固定於240及300 nm。

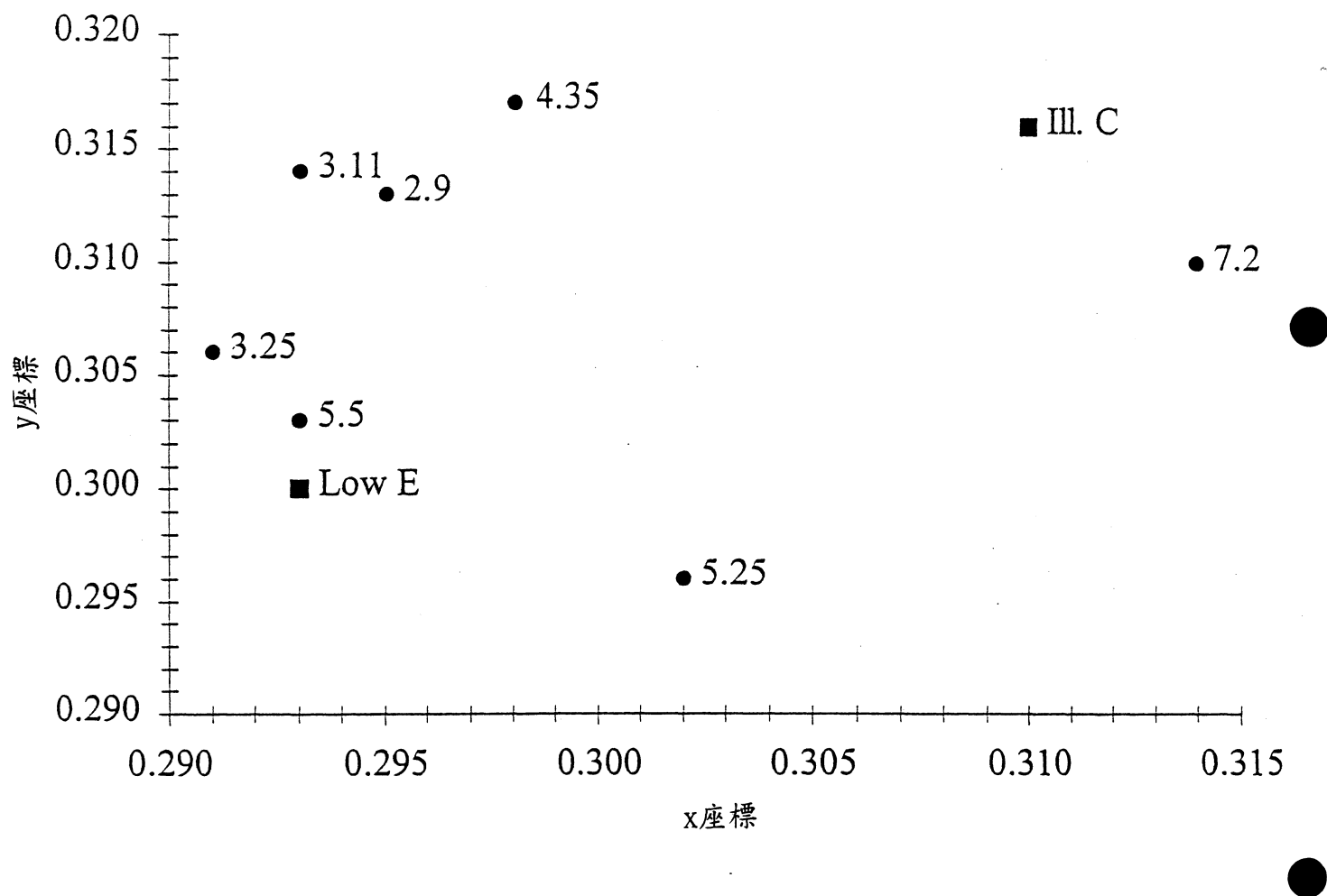


圖 18

圖19：以TOSb/TOF膜厚度為函數之反射色座標變化。一次改變一層。
 SbCl_3 前驅物濃度固定於5.5%。

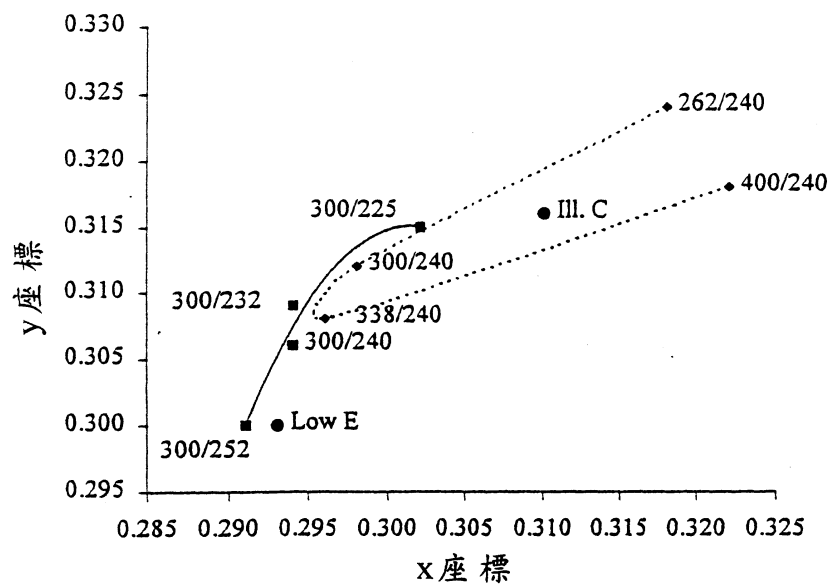
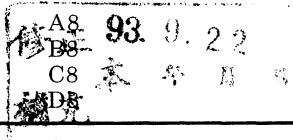


圖 19



六、申請專利範圍

公告

1. 一種具低霧度小於2.0%之經氧化錫塗覆之太陽能控制玻璃，該氧化錫塗層中有NIR太陽能吸收層及低發射率層，該玻璃包含玻璃基板及經摻雜之氧化錫塗層，該氧化錫塗層具有至少二層，一層為太陽能吸收層包含含有自銻、鎢、釩、鐵、鉻、鉬、鈮、鈷、鎳及其混合物所組成之族群中所選出之摻雜劑之 SnO_2 ，而另一層為低發射率層包含含有氟或磷之摻雜劑之 SnO_2 ，及其中該太陽能吸收層之一部份含有足量氟以降低該氧化錫塗層之多皺性及霧度且其中NIR太陽能吸收層之厚度為200至320毫微米而低發射率層之厚度為200至450毫微米，及該含氟以降低多皺性之太陽能吸收層部份構成太陽能吸收層厚度之300埃($\text{\AA}$)至600 $\text{\AA}$ 且靠近太陽能吸收層與低發射率層中間的界面，或為最靠近玻璃基板之太陽能吸收層之部份。
2. 如申請專利範圍第1項之經塗覆玻璃，其中NIR太陽能吸收層之厚度為200至320毫微米而低發射率層之厚度為200至450毫微米，及該太陽能吸收層具有降低多皺性之部份包含含有銻前驅物與氟之無水混合物之熱解產物。
3. 如申請專利範圍第1項之經塗覆玻璃，其中該太陽能吸收層之位置係較低發射率層更靠近玻璃基板。
4. 如申請專利範圍第1項之經塗覆玻璃，其中該太陽能吸收層之厚度為220至260毫微米，該太陽能吸收層中銻摻雜劑之濃度為2.5至7重量%(以該太陽能吸收層中 SnO_2 之重量為準)；及低發射率層之厚度為280至320毫微

六、申請專利範圍

米，該低發射率層中氟摻雜劑之濃度為1至5重量%(以該低發射率層中 SnO_2 之重量為準)。

5. 如申請專利範圍第1項之經塗覆玻璃，其中該太陽能吸收層係直接塗覆在玻璃上而低發射率層則塗覆在太陽能吸收層之上。
6. 如申請專利範圍第1項之經塗覆玻璃，其中該太陽能吸收層為具有銻摻雜劑在3%至6重量%範圍(以太陽能控制層中 SnO_2 氧化錫之重量為準)內之 SnO_2 ，低發射率控制層為具有氟摻雜劑在1%至3重量%範圍(以低發射率層中 SnO_2 之重量為準)內之 SnO_2 及該太陽能吸收層賦予降低多皺性之部份含有提升太陽能吸收層該部份之傳導度之足量氟。
7. 一種具低霧度之經氧化錫塗覆之太陽能控制玻璃，該氧化錫塗層中有NIR太陽能吸收層及低發射率層，該玻璃包含玻璃基板及經摻雜之氧化錫塗層，該氧化錫塗層具有至少二層，一層為包含經銻摻雜 SnO_2 之太陽能吸收層及另一層為包含含有氟或磷之摻雜劑之 SnO_2 及該太陽能吸收層之一部份含有足量氟以降低氧化錫塗層之多皺性與霧度，且其中NIR太陽能吸收層之厚度為200至320毫微米而低發射率層之厚度為200至450毫微米，及該含氟以降低多皺性之太陽能吸收層部份構成太陽能吸收層厚度之300埃($\text{\AA}$)至600 $\text{\AA}$ 且靠近太陽能吸收層與低發射率層中間的界面，或為最靠近玻璃基板之太陽能吸收層之部份。

六、申請專利範圍

8. 如申請專利範圍第2項之經塗覆太陽能控制玻璃，其中該太陽能吸收層之厚度為200至320毫微米，該太陽能吸收層中銻摻雜劑之濃度為2.5%至7重量%(以該太陽能吸收層中 SnO_2 之重量為準)；及低發射率層之厚度為200至450毫微米，該低發射率層中氟摻雜劑之濃度為1%至5重量%(以該低發射率層中 SnO_2 之重量為準)。
9. 如申請專利範圍第1項之經塗覆玻璃，其中該太陽能吸收層係直接塗覆在玻璃上而低發射率層則塗覆在太陽能控制層之上。
10. 如申請專利範圍第1項之經塗覆玻璃，尚包含塗覆玻璃基板與氧化錫塗層中間或氧化錫塗層上之玻璃之額外膜。
11. 如申請專利範圍第1項之經塗覆玻璃，其中每一 SnO_2 層為錫前驅物之熱解產物。
12. 如申請專利範圍第11項之經塗覆玻璃，其中錫前驅物係自三氯化單丁基錫、三氯化甲基錫、二氯化二甲基錫、二醋酸二丁基錫及四氯化錫所組成之族群中所選出。
13. 如申請專利範圍第1項之經塗覆玻璃，其中太陽能吸收層係由至少二太陽能吸收膜所構成，而太陽能吸收膜之總厚度為80至320毫微米。
14. 如申請專利範圍第13項之經塗覆玻璃，其中一太陽能吸收膜中摻雜劑之濃度與另一太陽能吸收膜中摻雜劑之濃度不同。
15. 如申請專利範圍第1項之經塗覆玻璃，其中低發射率層

六、申請專利範圍

係由至少二低發射率膜所構成，而低發射率膜總厚度為200至450毫微米。

16. 如申請專利範圍第15項之經塗覆玻璃，其中一低發射率膜中摻雜劑之濃度與另一低發射率膜中摻雜劑之濃度不同。
17. 如申請專利範圍第1項之經塗覆玻璃，尚在該太陽能吸收層包含透過色修改量之摻雜劑。
18. 如申請專利範圍第17項之經塗覆玻璃，其中該色修改摻雜劑為氟。
19. 一種製造具低霧度小於2.0%之經氧化錫塗覆之太陽能控制玻璃之方法，該氧化錫塗層中有NIR太陽能吸收層及低發射率層，該玻璃包含玻璃基板及經摻雜之氧化錫塗層，該氧化錫塗層具有至少二層，一層為太陽能吸收層包含含有自銻、鎢、釩、鐵、鉻、鉬、鈮、鈷、鎳及其混合物所組成之族群中所選出之摻雜劑之 SnO_2 ，而另一層為低發射率層包含含有氟或磷之摻雜劑之 SnO_2 ，及其中該太陽能吸收層之一部份含有足量氟以降低該氧化錫塗層之多皺性及霧度且其中NIR太陽能吸收層之厚度為200至320毫微米而低發射率層之厚度為200至450毫微米，及該含氟以降低多皺性之太陽能吸收層部份構成太陽能吸收層厚度之300埃($\text{\AA}$)至600 $\text{\AA}$ 且靠近太陽能吸收層與低發射率層中間的界面，或為最靠近玻璃基板之太陽能吸收層之部份，該方法包含在400°C以上之溫度下依序以下列各物處理玻璃：

六、申請專利範圍

含有氧源、 H_2O 、錫前驅物及自三氯化銻、五氯化銻、三醋酸銻、三乙氧化銻、三氟化銻、五氟化銻或乙醯丙酮酸銻所組成之族群中所選出之摻雜劑前驅物之第一載體氣體以藉熱解形成包含銻摻雜劑之 SnO_2 之NIR層；

包含氧、錫前驅物及自三氯化銻、五氯化銻、三醋酸銻、三乙氧化銻、三氟化銻、五氟化銻或乙醯丙酮酸銻所組成之族群中所選出之摻雜劑前驅物之無水第二載體氣體，及霧度降低有效量之自氟前驅物、四甲基環四矽氧烷、 HF 、二氟醋酸、一氟醋酸、三氟化銻、五氟化銻、三氟乙醯醋酸乙酯、醋酸、甲酸、丙酸、甲烷磺酸、丁酸及其異構物、硝酸或亞硝酸所組成之族群中所選出之霧度降低添加劑以藉熱解形成包含銻摻雜劑之 SnO_2 且具促進降低霧度之降低多皺性之NIR層；

含有氧源、 H_2O 、錫前驅物及自三氟醋酸、三氟醋酸乙酯、二氟醋酸、一氟醋酸、氟化銨、二氟化銨及氫氟酸所組成之族群中所選出之摻雜劑前驅物之第三載體氣體以形成包含氟摻雜劑之 SnO_2 之低發射率層。

20. 一種製造具低霧度小於2.0%之經氧化錫塗覆之太陽能控制玻璃之方法，該氧化錫塗層中有NIR太陽能吸收層及低發射率層，該玻璃包含玻璃基板及經摻雜之氧化錫塗層，該氧化錫塗層具有至少二層，一層為太陽能吸收層包含含有自銻、鎢、釩、鐵、鉻、鉬、鈮、鈷、鎳及其混合物所組成之族群中所選出之摻雜劑之 SnO_2 ，而另一層為低發射率層包含含有氟或磷之摻雜劑之 SnO_2 ，及

六、申請專利範圍

其中該太陽能吸收層之一部份含有足量氟以降低該氧化錫塗層之多皺性及霧度且其中NIR太陽能吸收層之厚度為200至320毫微米而低發射率層之厚度為200至450毫微米，及該含氟以降低多皺性之太陽能吸收層部份構成太陽能吸收層厚度之300埃($\text{\AA}$)至600 $\text{\AA}$ 且靠近太陽能吸收層與低發射率層中間的界面，或為最靠近玻璃基板之太陽能吸收層之部份，該方法包含在400℃以上之溫度下依序以下列各物處理玻璃：

含有氧源、 H_2O 、錫前驅物及自三氯化銻、五氯化銻、三醋酸銻、三乙氧化銻、三氟化銻、五氟化銻或乙醯丙酮酸銻所組成之族群中所選出之摻雜劑前驅物之第一載體氣體以藉熱解形成包含銻摻雜劑之 SnO_2 之NIR層；

包含氧、錫前驅物、自三氯化銻、五氯化銻、三醋酸銻、三乙氧化銻、三氟化銻、五氟化銻或乙醯丙酮酸銻所組成之族群中所選出之摻雜劑前驅物及霧度降低有效量之自氟前驅物、四甲基環四矽氧烷、 HF 、二氟醋酸、一氟醋酸、三氟化銻、五氟化銻、三氟乙醯醋酸乙酯、醋酸、甲酸、丙酸、甲烷磺酸、丁酸及其異構物、硝酸或亞硝酸所組成之族群中所選出之霧度降低添加劑之第二載體氣體以藉熱解形成包含銻摻雜劑之 SnO_2 且具促進降低霧度之降低多皺性之NIR層；

含有氧源、 H_2O 、錫前驅物及自三氟醋酸、三氟醋酸乙酯、二氟醋酸、一氟醋酸、氟化銻、二氟化銻及氫氟酸所組成之族群中所選出之摻雜劑前驅物之第三載體

六、申請專利範圍

氣體以形成包含氟摻雜劑之 SnO_2 之低發射率層。

21. 如申請專利範圍第19項之方法，其中該玻璃基板係在與第一載體氣體接觸前先與第二載體氣體接觸。
22. 如申請專利範圍第19項之方法，其中該玻璃基板係在與第二載體氣體接觸前先與第一載體氣體接觸。
23. 如申請專利範圍第20項之方法，其中該玻璃基板係在與第一載體氣體接觸前先與第二載體氣體接觸及霧度降低添加劑係不同於四甲基環四矽氧烷之選擇。
24. 如申請專利範圍第20項之方法，其中該玻璃基板係在與第二載體氣體接觸前先與第一載體氣體接觸及霧度降低添加劑係四甲基環四矽氧烷。
25. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該第二載體氣體為無水。