

(21)申請案號：098142492

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 11 日

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

(30)優先權：2008/12/12 日本 2008-317407

2009/11/09 日本 2009-256068

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

日本

(72)發明人：桑原雄一 KUWAHARA, YUICHI (JP)；米田貴重 YONEDA, TAKASHIGE (JP)；

阿部啟介 ABE, KEISUKE (JP)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

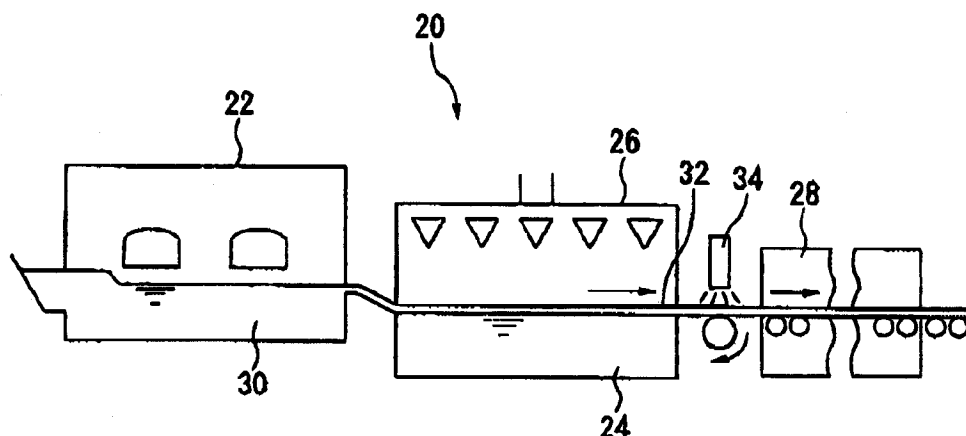
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：3 共 31 頁

(54)名稱

附有氧化矽膜之玻璃基板的製造方法

(57)摘要

本發明提供一種可於高溫之玻璃基板或玻璃帶上直接形成氧化矽膜而可生產效率良好地製造光反射率低、光穿透率高之附有氧化矽膜之玻璃基板的方法。即，一種附有氧化矽膜之玻璃基板的製造方法，係(1)將有機聚矽氧烷塗佈在處於 400~650℃溫度範圍內之玻璃基板上，於玻璃基板上熱分解而形成氧化矽膜之附有氧化矽膜之玻璃基板的製造方法；及(2)將熔融玻璃成形為玻璃帶後，使玻璃帶徐冷，接著予以截斷以製造玻璃基板之玻璃基板的製造方法；其特徵在於：於玻璃帶處在 400~650℃之溫度範圍內的位置，將有機聚矽氧烷塗佈於玻璃帶，而於玻璃帶上形成氧化矽膜。



20：玻璃製造裝置

22：熔解窯

24：熔融錫

26：浮浴

28：徐冷窯

30：熔融玻璃

32：玻璃帶

34：空氣式噴槍

(21)申請案號：098142492

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 11 日

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

(30)優先權：2008/12/12 日本 2008-317407

2009/11/09 日本 2009-256068

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

日本

(72)發明人：桑原雄一 KUWAHARA, YUICHI (JP)；米田貴重 YONEDA, TAKASHIGE (JP)；

阿部啟介 ABE, KEISUKE (JP)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

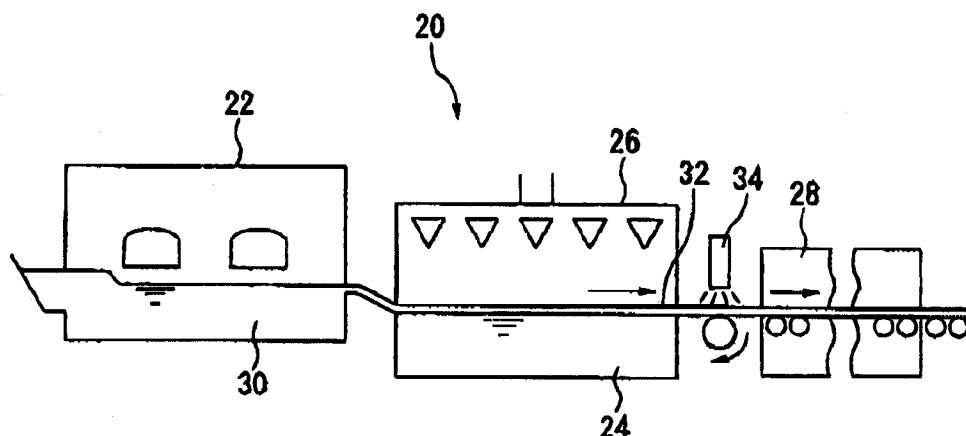
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：3 共 31 頁

(54)名稱

附有氧化矽膜之玻璃基板的製造方法

(57)摘要

本發明提供一種可於高溫之玻璃基板或玻璃帶上直接形成氧化矽膜而可生產效率良好地製造光反射率低、光穿透率高之附有氧化矽膜之玻璃基板的方法。即，一種附有氧化矽膜之玻璃基板的製造方法，係(1)將有機聚矽氧烷塗佈在處於 400~650℃溫度範圍內之玻璃基板上，於玻璃基板上熱分解而形成氧化矽膜之附有氧化矽膜之玻璃基板的製造方法；及(2)將熔融玻璃成形為玻璃帶後，使玻璃帶徐冷，接著予以截斷以製造玻璃基板之玻璃基板的製造方法；其特徵在於：於玻璃帶處在 400~650℃之溫度範圍內的位置，將有機聚矽氧烷塗佈於玻璃帶，而於玻璃帶上形成氧化矽膜。



20：玻璃製造裝置

22：熔解窯

24：熔融錫

26：浮浴

28：徐冷窯

30：熔融玻璃

32：玻璃帶

34：空氣式噴槍

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

技術領域

本發明係關於一種附有氧化矽膜之玻璃基板之製造方法。

【先前技術】

背景技術

為了調整玻璃基板之光學特性(反射率、穿透率等)，而盛行在玻璃基板上形成各種無機氧化物之薄膜。

作為以低成本形成無機氧化物薄膜之方法，已知有：將含有會因熱分解而成為無機氧化物之前驅物的塗佈液噴霧於高溫玻璃基板上，使前驅物熱分解而在玻璃基板上形成無機氧化物薄膜的方法。而，作為藉由該方法而形成之低反射率及高穿透率的薄膜，從折射率之觀點來看，實質上僅由氧化矽所構成之薄膜(以下，記為氧化矽膜)就理論上而言較為理想。

於此，即便讓塗佈液只含有有機矽化合物，亦有無法形成被膜之問題。因此，而於塗佈液中添加用以提高有機矽化合物之反應性的鈦化合物或是有機金屬化合物(專利文獻1)。

然而，將含有有機矽化合物與鈦化合物或是有機金屬化合物之塗佈液塗佈於高溫玻璃基板上，所形成之薄膜因含有氧化矽以外之金屬氧化物，折射率較高，玻璃基板之反射率無法充分降低。

於此，若經噴霧之前驅物於到達玻璃基板前就發生氣化，將有玻璃基板上無法形成氧化矽膜的問題。此外，若前驅物之熱分解溫度過低，則前驅物將在到達玻璃基板前就成為氧化矽粉體，而有玻璃基板上無法形成連續之氧化矽膜的問題。因此，可以考慮的是採用熱分解溫度較高之前驅物。

但是，若前驅物之熱分解溫度過高，則與玻璃基板上之膜形成反應相較下，將會優先發生氣化。因而無法獲得充分之附膜效率，在成本及製程面上殊為不利。

先行技術文獻

專利文獻

【專利文獻1】日本特開平7-097237號公報

【發明內容】

發明概要

發明欲解決之課題

本發明提供一種可於高溫玻璃基板上直接形成氧化矽膜，而可生產效率良好地製造光反射率低、光穿透過率高之附有氧化矽膜之玻璃基板的方法。

此外，本發明提供一種：在經由玻璃帶(玻璃之片狀連續成形體)而製造玻璃基板之方法中，於高溫玻璃帶上直接形成氧化矽膜之方法。

用以解決課題之手段

本發明之具有氧化矽膜之玻璃基板的製造方法為下述(1)、(2)之發明。

(1)一種附有氧化矽膜之玻璃基板的製造方法，其特徵在於：將有機聚矽氧烷塗佈於處在 $400\sim 650^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內的玻璃基板，而於玻璃基板上形成氧化矽膜。

於(1)之發明中，有機聚矽氧烷宜使用下述之有機聚矽氧烷：以升溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加熱時之主要發熱尖峰在 300°C 以上且小於塗佈有機聚矽氧烷時之玻璃基板溫度的範圍內。

再者，有機聚矽氧烷以升溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加熱時的主要發熱尖峰溫度與塗佈有機聚矽氧烷時之玻璃基板溫度的差宜為 50°C 以上。

此外，宜將含有有機聚矽氧烷與液態介質之塗佈液塗佈於玻璃基板上。

此外，液態介質之沸點宜為 60°C 以上。

此外，有機聚矽氧烷宜為聚矽氧油(silicone oil)。

此外，聚矽氧油之黏度換算分子量宜為 $3500\sim 130000$ 。

(2)一種附有氧化矽膜之玻璃基板的製造方法，係將熔融玻璃成形為玻璃帶後使玻璃帶徐冷，接著予以切斷而製出玻璃基板之玻璃基板的製造方法，其特徵在於：於玻璃帶處在 $400\sim 650^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內的位置，將有機聚矽氧烷塗佈於玻璃帶，而於玻璃帶上形成氧化矽膜。

於(2)之發明中，宜於浮浴中使熔融玻璃成形為玻璃帶，並於浮浴與徐冷步驟之間或是徐冷步驟中塗佈有機聚矽氧烷。

再者，有機聚矽氧烷宜使用下述之有機聚矽氧烷：以

升溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加熱時之主要發熱尖峰在 300°C 以上且小於有機聚矽氧烷塗佈位置之玻璃帶溫度的範圍內。

此外，有機聚矽氧烷以升溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加熱時的主要發熱尖峰溫度與有機聚矽氧烷塗佈位置之玻璃帶溫度的差宜為 50°C 以上。

此外，宜將含有有機聚矽氧烷與液態介質之塗佈液塗佈於玻璃帶上。

此外，液態介質之沸點宜為 60°C 以上。

此外，有機聚矽氧烷宜為聚矽氧油。

此外，聚矽氧油之黏度換算分子量宜為3500~130000。

發明之效果

依據本發明之附有氧化矽膜之玻璃基板之製造方法，可於高溫之玻璃基板或玻璃帶上直接形成氧化矽膜，而可生產效率良好地製造光反射率低、光穿透率高之附有氧化矽膜之玻璃基板。

圖式簡單說明

第1圖為立體圖，顯示實施例中之塗佈方法之一例。

第2圖為圖表，顯示實施例之玻璃基板的反射率。

第3圖為概略圖，顯示玻璃製造裝置之一例。

【實施方式】

本發明之實施形態

本發明之附有氧化矽膜之玻璃基板的製造方法係將有機聚矽氧烷塗佈於玻璃基板或將會成為玻璃基板之玻璃帶上，使有機聚矽氧烷熱分解而於玻璃基板或玻璃帶上形成

氧化矽膜的方法。

有機聚矽氧烷之塗佈方法宜為：使用噴嘴(噴槍等)將含有有機聚矽氧烷與液態介質之塗佈液予以噴霧之噴霧法。

採用噴霧法之具體塗佈方法可列舉如下述之方法(i)、(ii)等，且從製程數較少、可生產效率良好地製造具有氧化矽膜之玻璃基板的觀點來看，以方法(ii)為佳。

(i)一邊使噴嘴於已固定之玻璃基板上移動，一邊使塗佈液從噴嘴噴霧至玻璃基板上的方法。

(ii)使塗佈液從噴嘴(其業已設置在單向移動之玻璃帶會處於後述溫度範圍之位置)噴霧至玻璃帶的方法。特別是，宜於浮式法玻璃板製造方法中，在浮浴與徐冷步驟之間或是在徐冷步驟中，對於使熔融玻璃於浮浴中成形而獲得之玻璃帶噴霧塗佈液。

將塗佈液予以塗佈時之玻璃基板溫度為400~650℃，有機聚矽氧烷在處於該溫度範圍之玻璃基板上將會熱分解而成為氧化矽。將塗佈液予以塗佈時之玻璃基板溫度更宜為500~650℃。玻璃基板溫度小於400℃時，玻璃基板上之有機聚矽氧烷熱分解為氧化矽甚耗時，因而生產性低。玻璃基板之溫度若在650℃以下，因玻璃帶不存在於熔融浴內，噴霧過程中少有污染浴內環境氣體之虞。同樣地，將塗佈液塗佈於玻璃帶時，係於玻璃帶處於400~650℃之溫度範圍內的位置，將塗佈液塗佈於玻璃帶上。塗佈液之塗佈位置更宜為玻璃帶處於500~650℃之溫度範圍內的位置。採浮式法製造玻璃基板時，浮浴瞬後位置之玻璃帶溫度雖亦依玻

璃基板之玻璃組成而定，但通常為650℃左右。離開浮浴之玻璃帶係於徐冷步驟中徐冷，於徐冷步驟中冷卻至400℃以下。於此，玻璃基板或玻璃帶之溫度係指，塗佈塗佈液之側的表面溫度。

玻璃基板之材料可列舉如鹼石灰二氧化矽玻璃、硼矽酸玻璃及鋁矽酸鹽玻璃等。此外，玻璃基板宜為未經強化之生板玻璃基板。

於本發明中，有機聚矽氧烷係指以矽氧烷鍵(-Si-O-Si-)為骨架，且具有已鍵結於其矽原子上之有機基的聚合物。該有機基為：與矽原子鍵結之原子為碳原子的有機基。一部分矽原子亦可與有機基以外之原子或基(例如氫原子、羥基、水解性基等)鍵結。水解性基係指可與水反應而成為羥基之基。可列舉如：鹵素原子(氟原子等)、與矽原子鍵結之原子為氧原子之基(烷氧基、酯基等)、與矽原子鍵結之原子為氮原子之基(胺基等)等。相對於水解性基，前述有機基為非水解性者。

為非水解性之基的有機基宜為烴基(碳原子與氫原子所構成之有機基)。此外，有機基亦可為具有雜原子(氧原子、氮原子等)之有機基、具有鹵素原子(氟原子等)之有機基等。雜原子亦可為反應性基(環氧基、羧基、胺基等)之一部分。烴基可列舉如：烷基(甲基、乙基等)、烯基(乙烯基、烯丙基、乙炔基等)、芳基(苯基等)等。

有機聚矽氧烷包含有：矽氧烷鍵之骨架具有線形結構之線形聚合物、骨架具有分枝結構之分枝狀聚合物、骨架

具有網狀結構之交聯聚合物、骨架具有立體網狀結構之立體交聯聚合物等。此外，其他之有機聚矽氧烷亦有：交聯聚合物，其係以2價以上之有機基(伸烷基等)連結有2個以上之具有線形結構之矽氧烷鍵的骨架；及，鍵結有矽氧烷鍵之骨架與不具矽氧烷鍵之有機聚合物骨架的聚合物等。

作為本發明中之有機聚矽氧烷，只要是可在處於前述溫度範圍之溫度內的玻璃基板或玻璃帶上熱分解而成為氧化矽者，則可使用前述有機聚矽氧烷中之任一者。特別是宜為：有機聚矽氧烷本身呈液狀者、可溶解於液態介質而成為溶液者、或是可分散於液態介質而成為分散液者。

本發明中所使用之有機聚矽氧烷宜為下述有機聚矽氧烷：塗佈於玻璃基板時，以升溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加熱時之主要發熱尖峰在 300°C 以上且小於有機聚矽氧烷塗佈時之玻璃基板溫度的範圍內。此外，塗佈於玻璃帶時，則宜為下述有機聚矽氧烷：以升溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加熱時之主要發熱尖峰在 300°C 以上且小於有機聚矽氧烷塗佈位置之玻璃帶溫度的範圍內。以下，將以升溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加熱有機聚矽氧烷時，顯示出主要發熱尖峰之位置的溫度稱為發熱尖峰溫度。

有機聚矽氧烷於該發熱尖峰溫度以上將熱分解而成為氧化矽。因此，使用具有較玻璃基板溫度或有機聚矽氧烷塗佈位置之玻璃帶溫度更低之發熱尖峰溫度的有機聚矽氧烷。反言之，使用具有某一發熱尖峰溫度之有機聚矽氧烷時，令塗佈該有機聚矽氧烷之玻璃基板的溫度為超出該發

熱尖峰溫度之溫度；且，令玻璃帶上塗佈有機聚矽氧烷之位置為，玻璃帶會呈現超過該發熱尖峰溫度之溫度的位置。

如上所述，塗佈有機聚矽氧烷之玻璃基板的溫度或塗佈有機聚矽氧烷之位置的玻璃帶溫度為400~650℃。因此，本發明中所用之有機聚矽氧烷選自發熱尖峰溫度小於650℃者。

此外，一旦玻璃基板或玻璃帶之溫度與有機聚矽氧烷之發熱尖峰溫度接近，則成為氧化矽之熱分解反應速度將減緩。因此，將會有殘存碳化物等副生成物之虞，更甚者則有生產性變得不足之虞。兩者之溫度差宜為30℃以上，更宜為50℃以上，為了獲得充分之反應速度，則尤宜為100℃以上。若考慮該條件，本發明所用之有機聚矽氧烷則宜選自下述有機聚矽氧烷：發熱尖峰溫度係在300℃以上且小於有機聚矽氧烷塗佈時之玻璃基板或玻璃帶溫度的範圍內。

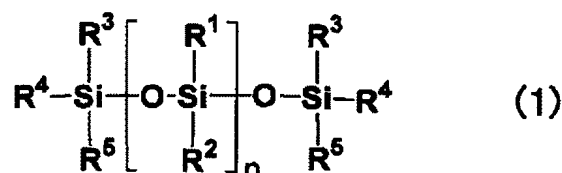
藉由發熱尖峰溫度在300℃以上，利用噴霧法所產生之噴霧等來塗佈有機聚矽氧烷時，可降低有機聚矽氧烷在到達玻璃基板或玻璃帶表面前即熱分解之虞。發熱尖峰溫度若小於有機聚矽氧烷塗佈時之玻璃基板或玻璃帶溫度，有機聚矽氧烷到達玻璃基板或玻璃帶表面後，膜形成反應將迅速發生，而可以良好之附膜效率在玻璃基板或玻璃帶上形成氧化矽膜。

作為本發明中之有機聚矽氧烷，前述有機聚矽氧烷中以線形之聚合物為佳，且尤宜為線形之二有機基聚矽氧

烷。二有機基聚矽氧烷係指，以鍵結有2個有機基之矽氧基作為重覆單元之聚合物，且線形之二有機基聚矽氧烷中，兩末端之矽原子與3個有機基鍵結。一部分之有機基亦可為氫原子。有機基通常為碳數4以下之烷基(特別是甲基)，但一部分之有機基亦可為烯基或苯基。此外，如前所述，有機基亦可為具有雜原子(氧原子、氮原子等)之有機基、具有鹵素原子(氟原子等)之有機基等。

本發明中之有機聚矽氧烷尤宜為聚矽氧油(silicone oil)。本發明中之聚矽氧油意指，係室溫下具有流動性之油狀化合物的線形有機聚矽氧烷。聚矽氧油通常以下式(1)表示。

【化1】



於式(1)中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 表示有機基或氫原子， n 表示1以上之整數。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 為有機基時，該等有機基可相同或相異。 $[\]$ 內之2官能性之單元通常稱為D單元，兩末端之 $[\]$ 外之1官能性的單元被稱為M單元。 n 為2以上之整數時(即D單元存有2個以上時)，該等D單元亦可相異。2個存在之M單元亦可相異。D單元相異係指 R^1 與 R^2 中至少有1者相異。M單元相異係指 R^3 、 R^4 、 R^5 中至少有1者相異。

式(1)所示之聚矽氧油宜為： $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 均是甲基之聚矽氧油；或是 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 中之一部分為氫原子或甲基以外之有機

基，其他則為甲基之聚矽氧油。以下，當 $R^1 \sim R^5$ 均為甲基時，該D單元稱為 D^1 單元，該M單元則稱為 M^1 單元。另一方面，就 R^1 與 R^2 中之一者為甲基而另一者為氫原子或甲基以外之有機基的D單元，以下稱為 D^2 單元；就 $R^3 \sim R^5$ 中之二者為甲基而另一者為氫原子或其他有機基的M單元，以下稱為 M^2 單元。如此一來， $R^1 \sim R^5$ 均為甲基之式(1)所式之聚矽氧油可以 $M^1(D^1)_n M^1$ 來表示。式(1)所示之聚矽氧油具有已與矽原子鍵結之氫原子或甲基以外之有機基時，宜為以 $M^1(D^1)_p(D^2)_q M^1$ 所示之聚矽氧油、 $M^2(D^1)_n M^2$ 所示之聚矽氧油、 $M^2(D^1)_p(D^2)_q M^2$ 所示之聚矽氧油(但， p 及 q 為1以上之整數， $p+q=n$)。甲基以外之有機基宜為碳數2以上之烷基(乙基等)、多氟烷基、苯基、具有雜原子(氧原子、氮原子等)之有機基(特別是具有反應性基(乙氧基、胺基等)之有機基)等。

$R^1 \sim R^5$ 均為甲基之聚矽氧油被稱為二甲基聚矽氧油。此外， $R^1 \sim R^5$ 中之一部分為苯基且其他為甲基之聚矽氧油稱為甲基苯基聚矽氧油， $R^1 \sim R^5$ 中之一部分為氫原子且其他為甲基之聚矽氧油稱為甲基氫化聚矽氧油(methylhydrogen silicone oil)。此外， $R^1 \sim R^5$ 中之一部分為長鏈烷基(宜為碳數6~22之直鏈烷基)、具有雜原子(氧原子、氮原子等)之有機基、具有鹵素原子(氟原子等)之有機基等且其他為甲基之聚矽氧油稱為改質聚矽氧油。改質聚矽氧油將依甲基以外之有機基種類或該有機基所具有之反應性基種類而定，而稱為例如環氧改質聚矽氧油、羧基改

質聚矽氧油、長鏈烷基改質聚矽氧油、胺基改質聚矽氧油、聚醚改質聚矽氧油等。本發明中之聚矽氧油宜為該等聚矽氧油，且尤宜為長鏈胺基改質聚矽氧油。

式(1)中之 n 表示聚合度，於 $R^1 \sim R^5$ 相同之聚矽氧油間之比較中，通常 n 越大其黏度越高。因此，可藉聚矽氧油之黏度來測定其 n 值(即分子量)，該分子量稱為黏度換算分子量。本發明中之聚矽氧油宜為黏度換算分子量為3500~130000之聚矽氧油，更宜為3500~100000之聚矽氧油，且以6000~55000之聚矽氧油為更佳。

聚矽氧油之黏度換算分子量若於3500以上，則不易於附著在玻璃基板或玻璃帶之前發生氣化，氧化矽膜之形成效率變佳。聚矽氧油之黏度換算分子量若為130000以下，混濁度(haze)可被抑制為較低，而可維持高穿透率。此外，聚矽氧油之黏度不會過高，處理性佳。

聚矽氧油之黏度換算分子量係以下述順序求出。

(I) 求出聚矽氧油之動黏度 $\eta(25^\circ\text{C})$ 。

(II) 動黏度 η 為 $100\text{mm}^2/\text{秒}$ 以上時，從下式(2)之Barry式求出分子量 M 。動黏度 η 小於 $100\text{mm}^2/\text{秒}$ 時，從下式(3)之Warrik式求出分子量 M 。

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

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

於此， $\eta^{CS/25^\circ\text{C}}$ ：25°C下之動黏度；

$\eta^{P/40^\circ\text{C}}$ ：40°C下之黏度；

M ：分子量。

如上述，作為聚矽氧油，尤宜選自發熱尖峰溫度在300°C以上且小於有機聚矽氧烷塗佈時之玻璃基板或玻璃帶溫度之範圍的聚矽氧油。該聚矽氧油可列舉如二甲基聚矽氧油、甲基氫化聚矽氧油、環氧改質聚矽氧油、羧基改質聚矽氧油、長鏈烷基改質聚矽氧油等。

如上述，本發明中之有機聚矽氧烷除了聚矽氧油以外，可使用：可在處於400~650°C之溫度範圍內之玻璃基板或玻璃帶上熱分解而成為氧化矽的有機聚矽氧烷。舉例來說，該有機聚矽氧烷可列舉如矽氧樹脂、矽氧橡膠、矽氧彈性體以及以矽氧烷鍵為骨架之化合物(係其等之原料)。

矽氧樹脂係以3官能性單元作為主要構成單元之硬化性有機聚矽氧烷，該3官能性單元稱為T單元，且1個有機基已與矽原子結合而以 $R^6SiO_{3/2}$ 表示(但， R^6 表示與前述 $R^1\sim R^5$ 相同之有機基)。矽氧樹脂除T單元以外亦可具有前述D單元。此外，有時會具有被稱為Q單元之4官能性單元(以 $SiO_{4/2}$ 表示)或前述M單元。可將硬化前之矽氧樹脂用作本發明中之有機聚矽氧烷。矽氧橡膠或矽氧彈性體係將交聯性之有機聚矽氧烷(具有交聯性有機基(乙烯基等)之有機聚矽氧烷、具有鍵結有矽醇基或水解性基之矽原子的有機聚矽氧烷等)予以交聯而獲得之聚合物，可將該經交聯之聚合物或其原料之交聯性有機聚矽氧烷用作本發明中之有機聚矽氧烷。

可藉由將液狀有機聚矽氧烷或有機聚矽氧烷粉末直接塗佈在玻璃基板或玻璃帶上來進行有機聚矽氧烷之塗佈。

且更宜藉由將有機聚矽氧烷溶液或分散液所構成之塗佈液塗佈在玻璃基板或玻璃帶上來進行。可使塗佈液中之液態介質在進行噴霧等之際，於到達玻璃基板或玻璃帶表面前蒸發而去除，但通常是使塗佈液於到達高溫之玻璃基板或玻璃帶表面後蒸發而去除。為了在玻璃基板或玻璃帶上形成均勻之氧化矽膜，宜於玻璃基板或玻璃帶上形成有機聚矽氧烷之膜後，再使有機聚矽氧烷熱分解。為此，宜使用沸點相對較高之液態介質，於玻璃基板或玻璃帶上形成含液態介質之有機聚矽氧烷的膜後，再使液態介質蒸發。

用於有機聚矽氧烷溶液之液態介質可列舉如可溶解有機聚矽氧烷之溶劑，如烴類(飽和脂肪族烴、芳香族烴等)、不飽和烴、二氯乙烷、三氯乙烷、氯苯、二甲基甲醯胺、甲醇、乙醇、丙酮、環己酮及乙醯基丙酮等。用於有機聚矽氧烷之分散液(包含乳化液)的液態介質可列舉如不溶解有機聚矽氧烷者，更具體則可列舉如水。此外，亦可依有機聚矽氧烷之種類而使用不會將其溶解之有機溶劑，有機溶劑則可列舉如前述溶劑。

液態介質之沸點宜為 60°C 以上，更宜為 65°C 以上。液態介質之沸點若為 60°C 以上，則不易於附著在高溫之玻璃基板或玻璃帶表面就發生氣化，氧化矽膜之形成效率變佳。液態介質在具有較所塗佈之玻璃基板或玻璃帶表面溫度更低之沸點的前提下，其沸點上限並不受限制。但，通常使用具有小於 300°C 之沸點的液態介質。為了在玻璃基板或玻璃帶上迅速蒸發去除，液態介質之沸點宜在 250°C 以

下。液態介質之沸點更宜為80~200℃。

從氧化矽膜之形成效率及塗佈液之黏度(處理性)的觀點來看，塗佈液之固體含量濃度(塗佈液中之有機聚矽氧烷濃度。以下相同)宜為5~60質量%，更宜為10~50質量%。

塗佈液之塗佈量宜為氧化矽膜之最薄層部分之厚度會成為10~300nm的量，且即使具有300nm以上之凸部分亦無妨。

有機聚矽氧烷會於玻璃基板或玻璃帶上熱分解而成為氧化矽。此時，熱分解氣體環境中，氧的存在是必須的。於無氧之氣體環境下，有機聚矽氧烷容易解聚合為低分子量之有機聚矽氧烷，低分子量之有機聚矽氧烷為低沸點之化合物因而容易氣化。因此，於無氧之氣體環境下，有機聚矽氧烷不會成為氧化矽而容易氣化消失。因此，有機聚矽氧烷之熱分解係於含氧之氣體環境(空氣等)下進行。將有機聚矽氧烷塗佈於以浮式法成形之玻璃帶時，令其塗佈位置為浮浴出口以後之位置。由於浮浴內通常保持在還原氣體環境中，即使將有機聚矽氧烷塗佈於浮浴內部之玻璃帶上亦難以生成氧化矽膜。浮浴出口以後，即使從浮浴釋出之還原性氣體混入至空氣中，通常仍會處在存有足以生成氧化矽之氧的氣體環境。此外，浮浴出口以後之玻璃帶會移動至徐冷裝置(徐冷窯等)，該徐冷裝置之內部氣體環境也通常處於加熱空氣氣體環境中。因此，於玻璃帶塗佈有機聚矽氧烷之位置宜為浮浴與徐冷步驟間之位置，或是徐冷步驟中之位置。

氧化矽膜之厚度宜為10~300nm。厚度為該範圍之氧化矽膜作為反射防止膜甚有用。但，形成目的為反射防止以外之氧化矽膜時，厚度則未必限制在該範圍內。

以上說明之本發明之附有氧化矽膜之玻璃基板製造方法中，因係將有機聚矽氧烷塗佈於經加熱之玻璃基板或玻璃帶上，與濺鍍法或CVD法相較下，可生產效率良好地形成氧化矽膜。此外，因使用有機聚矽氧烷，可無需使用有機金屬化合物即形成氧化矽膜。因此，可生產效率良好地製造光反射率低、光穿透率高之具有氧化矽膜的玻璃基板。

實施例

以下，藉由實施例以更詳盡地說明本發明，但本發明並非侷限於該等實施例。

例1~13、16~21為實施例，例14、15為比較例。

(發熱尖峰溫度)

就聚矽氧油而言，使用TG-DTA(BrukerAXS社製，ASC 7000S)，於升溫速度10°C/min下，測定從25°C升溫至700°C時出現之發熱尖峰。該發熱尖峰中，係令最高尖峰之溫度為主要發熱尖峰溫度。

(動黏度)

聚矽氧油之動黏度(25°C)係以JIS Z8803(1991年)之Ubbelohde黏度計來測定。

(反射率)

玻璃基板之反射率係使用分光光度計(日立高科技社製，U4100)，測定波長300~1200nm之光中之玻璃基板單面

反射率。塗佈有塗佈液時，測定經塗佈之面的玻璃基板單面反射率。

(反射率減低量)

從未形成氧化矽膜之玻璃基板在波長550~650nm中之反射率平均值，減去已形成有氧化矽膜之玻璃基板在波長550~650nm中之反射率平均值，求出反射率之差(反射率減低量)。

(混濁度)

玻璃基板之混濁度係使用混濁度計(Byk-Gardner社製，HAZEGARD PLUS E-4725型)來測定。

[例1]

將聚矽氧油(表1記載之二甲基聚矽氧油，信越silicone社製，黏度換算分子量：15000，25℃動黏度：300mm²/s)溶解於正己烷中，製得固體含量濃度為10質量%之塗佈液。

塗佈裝置使用KM-100(SPD研究所社製)。玻璃基板則使用10cm×10cm×3mm之鹼石灰玻璃(旭硝子社製)。

將玻璃基板載置於工作台上，與工作台不接觸下，於工作台裏面側設置加熱器。藉由加熱器之放射熱，經由工作台將玻璃基板加熱至600℃。使熱電偶接觸玻璃基板之一側面，藉此測定玻璃基板之溫度。由於以噴槍噴霧塗佈液之前，已先將玻璃基板加熱充分之時間，故而在於此測得之溫度可視為與玻璃基板之表面溫度大致相同。

將玻璃基板升溫至600℃後，如第1圖所示，一邊在玻璃基板10上方使噴槍12於S1~S3之3個步驟中移動，一邊使

塗佈液從噴槍12噴霧至玻璃基板10上。以S1~S3之3個步驟為1個循環，進行5個循環塗佈。此外，從噴槍12噴霧出塗佈液時，調節對噴槍12之送液壓力以使送液速度為0.4~0.6mL/秒，並令噴霧壓力為0.1MPa。令各步驟中之塗佈時間為10秒。此外，工作台、玻璃基板及噴槍係於防爆裝置包圍的狀態下進行噴霧，並未調整氣體環境之溫度。

測定已形成有氧化矽膜之玻璃基板的反射率減低量及混濁度。茲將結果示於表1。

[例2~8]

除了將聚矽氧油變更為表1所示之25℃動黏度及黏度換算分子量的聚矽氧油(表1記載之二甲基聚矽氧油，信越silicone社製)以外，與例1相同地製得已形成有氧化矽膜之玻璃基板。

測定已形成有氧化矽膜之玻璃基板的反射率減低量及混濁度。茲將結果示於表1。

表1

例	聚矽氧油	25℃動黏度 (mm ² /s)	黏度換算 分子量 (×1000)	液態介質	塗佈 循環數 (次數)	反射率 減低量 (%)	混濁度 (%)
2	二甲基聚矽氧油	50	3.5	正己烷	5	0.6	0.23
3	二甲基聚矽氧油	100	6	正己烷	5	0.9	0.45
1	二甲基聚矽氧油	300	15	正己烷	5	1.7	0.61
4	二亞基聚矽氧油	1000	25	正己烷	5	1.58	0.29
					5	1.46	—
5	二甲基聚矽氧油	10000	55	正己烷	5	1.43	0.72
					5	1.74	0.97
					5	2.1	—
6	二甲基聚矽氧油	30000	80	正己烷	5	2.46	1.51
7	二甲基聚矽氧油	100000	100	正己烷	5	1.91	2.33
8	二甲基聚矽氧油	300000	130	正己烷	5	3.45	6.58

[例9~11]

除了將液態介質變更為表2所示之溶劑，並令塗佈循環數為表2所示之次數以外，與例1相同地製得已形成有氧化矽膜之玻璃基板。

測定已形成有氧化矽膜之玻璃基板的反射率減低量及混濁度。茲將結果示於表2。

表2

例	聚矽氧油	25℃動黏度 (mm ² /s)	黏度換算 分子量 (×1000)	液態介質	溶劑 沸點 (℃)	塗佈 循環數 (次數)	反射率 減低量 (%)	混濁度 (%)
9	二甲基聚矽氧油	300	15	正戊烷	36	5	0.2	0.16
1	二甲基聚矽氧油	300	15	正己烷	68.74	5	1.7	0.61
10	二甲基聚矽氧油	300	15	正癸烷	174	5	1.61	0.89
11	二甲基聚矽氧油	300	15	正十六烷	286.5	1	3.38	3.32

[例12、13]

除了將聚矽氧油變更為表3所示之聚矽氧油(信越silicone社製)以外，與例1相同地製得已形成有氧化矽膜之玻璃基板。

測定已形成有氧化矽膜之玻璃基板的反射率減低量及混濁度。茲將結果示於表3。此外，將例13之玻璃基板之反

射率示於第2圖。

表3

例	聚矽氧油	25℃動黏度 (mm ² /s)	黏度換算 分子量 (×1000)	液態介質	塗佈 循環數 (次數)	反射率 減低量 (%)	混濁度 (%)
1	二甲基聚矽氧油	300	15	正己烷	5	1.7	0.61
12	甲基苯基改質聚矽氧油	300	15	正己烷	5	1.10	0.15
13	糖基改質聚矽氧油	300	15	正己烷	5	1.95	0.61

[例14]

調製出由溶劑(日本 alcohol 販賣社製, Solmix AP-11)80.4質量%、0.07mol/L之HNO₃ 12.0質量%及四乙氧基矽烷7.67質量%所構成之塗佈原液。將該原液以水稀釋,獲得固體含量濃度為1質量%之塗佈液。

除了使用該塗佈液以外,與例1同樣地進行1個循環之塗佈。雖使用掃描型電子顯微鏡對玻璃基板上進行觀察,但並未形成氧化矽膜。茲將該玻璃基板之反射率示於第2圖。若僅與塗佈塗佈液前之玻璃基板相較,則幾乎未有反射率之降低。

[例15~17]

除了將玻璃基板溫度變更為表4所示之溫度,並令塗佈循環數為表4所示之次數以外,與例13相同地製得已形成有氧化矽膜之玻璃基板。

觀察玻璃基板表面之塗佈液的固化狀態。茲將結果示於表4。針對已確認塗佈液固化而形成有氧化矽膜之玻璃基板,測定反射率減低量及混濁度。茲將結果示於表4。

形成在溫度為300℃之玻璃基板上的樣本之塗佈液未固化,未形成氧化矽膜。

表 4

例	聚矽氧油	25℃黏滯度 (mm ² /s)	黏度換算 分子量 (× 1000)	液態介質	塗佈 循環數 (次數)	玻璃基板 溫度 (℃)	反射率 減低率 (%)	濕潤度 (%)	塗佈液 固化狀態
15	鹵基改質聚矽氧油	300	15	正己烷	1	300	—	—	非固化
16	鹵基改質聚矽氧油	300	15	正己烷	1	400	2.13	1.43	存有一部分 非固化部分
17	鹵基改質聚矽氧油	300	15	正己烷	1	500	1.35	0.84	固化
13	鹵基改質聚矽氧油	300	15	正己烷	5	600	1.95	0.61	固化

[例18]

使用第3圖所示玻璃製造裝置製造已形成有氧化矽膜之玻璃基板。玻璃製造裝置20設有：熔解玻璃原料並製為熔融玻璃30之熔解窯22；使從熔解窯22供給之熔融玻璃30浮於熔融錫24之表面，藉此使熔融玻璃30成形為將成為玻璃基板之玻璃帶32的浮浴26；使該玻璃帶32徐冷之徐冷窯28；及，位於浮浴26之出口與徐冷窯28之入口之間，且以玻璃帶32上方570mm之高度來設置的空氣式噴槍34。離開徐冷窯28之玻璃帶32藉由未圖示之截斷裝置而截斷成為玻璃基板。

調製由正癸烷(日本能源社製)50質量%及長鏈烷基改質聚矽氧油(信越化學工業製，型號KF-412，黏度換算分子量：18000，發熱尖峰溫度：490℃)50質量%所構成之塗佈液。

對以搬送速度：4.2m/分移動之玻璃帶32，在浮浴26與徐冷窯28之間且玻璃帶32表面溫度為600℃之位置上，於送液速度：36kg/小時、噴霧壓力：4.5kg/cm²之條件下，從噴槍34噴霧出塗佈液，而於玻璃帶32上形成聚矽氧油之膜，之後，使聚矽氧油熱分解而在玻璃帶32上形成氧化矽膜。

[例19~23]

除了令各步驟中之塗佈時間為0.3秒，並將聚矽氧油、塗佈循環數變更為表5以及變更聚矽氧油種類、液態介質以外，與例1相同地製得已形成有氧化矽膜之玻璃基板。茲將結果示於表5。

表5

例	聚矽氧油	25℃ 動黏度 (mm ² /s)	黏度換算 分子量 (×1000)	液態介質	塗佈 循環數 (次數)	發熱尖峰 溫度 (℃)	反射率 減低量 (%)	混濁度 (%)
19	二甲基聚矽氧油	300	15	正癸烷	30	540	0.1	0.16
20	長鏈烷基改質聚矽氧油	500	18	正癸烷	30	490	1.51	0.86
21	環氧改質聚矽氧油	1500	30	正甲苯	30	460	1.15	0.82
22	長鏈烷基改質聚矽氧油	500	18	正癸烷	15	440	2.20	0.18
23	三乙氧基矽基乙基聚二甲基 甲矽烷氧基乙基己基二甲基 矽氧烷	45	3.5	正癸烷	15	540	1.51	0.23

產業上之可利用性

本發明之製造方法所得之具有氧化矽膜之玻璃基板作為太陽電池用蓋玻璃、顯示器用保護板、汽車用玻璃、鐵道車用玻璃、船舶用玻璃及建材用玻璃等均甚有用。

此外，於此引用已於2008年12月12日提出申請之日本專利申請案第2008-317407號以及已於2009年11月9日提出申請之日本專利申請案第2009-256068號之說明書、申請專利範圍、圖式及摘要的全部內容，並納入作為本發明說明書之揭示內容。

【圖式簡單說明】

第1圖為立體圖，顯示實施例中之塗佈方法之一例。

第2圖為圖表，顯示實施例之玻璃基板的反射率。

第3圖為概略圖，顯示玻璃製造裝置之一例。

【主要元件符號說明】

10...玻璃基板

12...噴槍

20...玻璃製造裝置

22...熔解窯

24...熔融錫

26...浮浴

28...徐冷窯

30...熔融玻璃

32...玻璃帶

34...空氣式噴槍

S1...步驟

S2...步驟

S3...步驟

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 98142492

※申請日： 98.12.11

※IPC 分類：G03C 17/30 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

附有氧化矽膜之玻璃基板的製造方法

二、中文發明摘要：

本發明提供一種可於高溫之玻璃基板或玻璃帶上直接形成氧化矽膜而可生產效率良好地製造光反射率低、光穿透率高之附有氧化矽膜之玻璃基板的方法。即，一種附有氧化矽膜之玻璃基板的製造方法，係(1)將有機聚矽氧烷塗佈在處於400~650℃溫度範圍內之玻璃基板上，於玻璃基板上熱分解而形成氧化矽膜之附有氧化矽膜之玻璃基板的製造方法；及(2)將熔融玻璃成形為玻璃帶後，使玻璃帶徐冷，接著予以截斷以製造玻璃基板之玻璃基板的製造方法；其特徵在於：於玻璃帶處在400~650℃之溫度範圍內的位置，將有機聚矽氧烷塗佈於玻璃帶，而於玻璃帶上形成氧化矽膜。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種附有氧化矽膜之玻璃基板的製造方法，其特徵在於：將有機聚矽氧烷塗佈於處在400~650°C之溫度範圍內的玻璃基板，而於玻璃基板上形成氧化矽膜。
2. 如申請專利範圍第1項之製造方法，其中該有機聚矽氧烷係使用下述之有機聚矽氧烷：以升溫速度10°C/min加熱時之主要發熱尖峰在300°C以上且小於塗佈有機聚矽氧烷時之玻璃基板溫度的範圍內。
3. 如申請專利範圍第2項之製造方法，其中有機聚矽氧烷以升溫速度10°C/min加熱時的主要發熱尖峰溫度與塗佈有機聚矽氧烷時之玻璃基板溫度的差為50°C以上。
4. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之製造方法，其係將含有有機聚矽氧烷與液態介質之塗佈液塗佈於玻璃基板上。
5. 如申請專利範圍第4項之製造方法，其中液態介質之沸點為60°C以上。
6. 如申請專利範圍第1至5項中任一項之製造方法，其中有機聚矽氧烷為聚矽氧油(silicone oil)。
7. 一種附有氧化矽膜之玻璃基板的製造方法，係將含有聚矽氧油及溶劑之塗佈液塗佈於已加熱至400~650°C之玻璃基板上，而形成氧化矽膜。
8. 如申請專利範圍第7項之製造方法，其中溶劑之沸點為60°C以上。
9. 如申請專利範圍第6或7項之製造方法，其中聚矽氧油

之黏度換算分子量為3500~130000。

10. 一種附有氧化矽膜之玻璃基板的製造方法，係將熔融玻璃成形為玻璃帶後使玻璃帶徐冷，接著予以切斷而製出玻璃基板之玻璃基板的製造方法，其特徵在於：

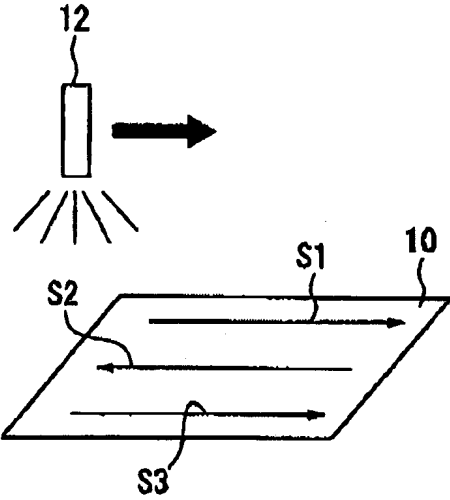
於玻璃帶處在400~650℃之溫度範圍內的位置，將有機聚矽氧烷塗佈於玻璃帶，而於玻璃帶上形成氧化矽膜。

11. 如申請專利範圍第10項之製造方法，其中前述玻璃基板之製造方法為浮式法玻璃製造方法，且於該浮式法玻璃製程之浮浴中使熔融玻璃成形為玻璃帶，並於浮浴與徐冷步驟之間或是徐冷步驟中塗佈有機聚矽氧烷。
12. 如申請專利範圍第10或11項之製造方法，其中該有機聚矽氧烷係使用下述之有機聚矽氧烷：以升溫速度10℃/min加熱時之主要發熱尖峰在300℃以上且小於有機聚矽氧烷塗佈位置之玻璃帶溫度的範圍內。
13. 如申請專利範圍第12項之製造方法，其中有機聚矽氧烷以升溫速度10℃/min加熱時的主要發熱尖峰溫度與有機聚矽氧烷塗佈位置之玻璃帶溫度的差為50℃以上。
14. 如申請專利範圍第10至13項中任一項之製造方法，其係將含有有機聚矽氧烷與液態介質之塗佈液塗佈於玻璃帶上。
15. 如申請專利範圍第14項之製造方法，其中液態介質之

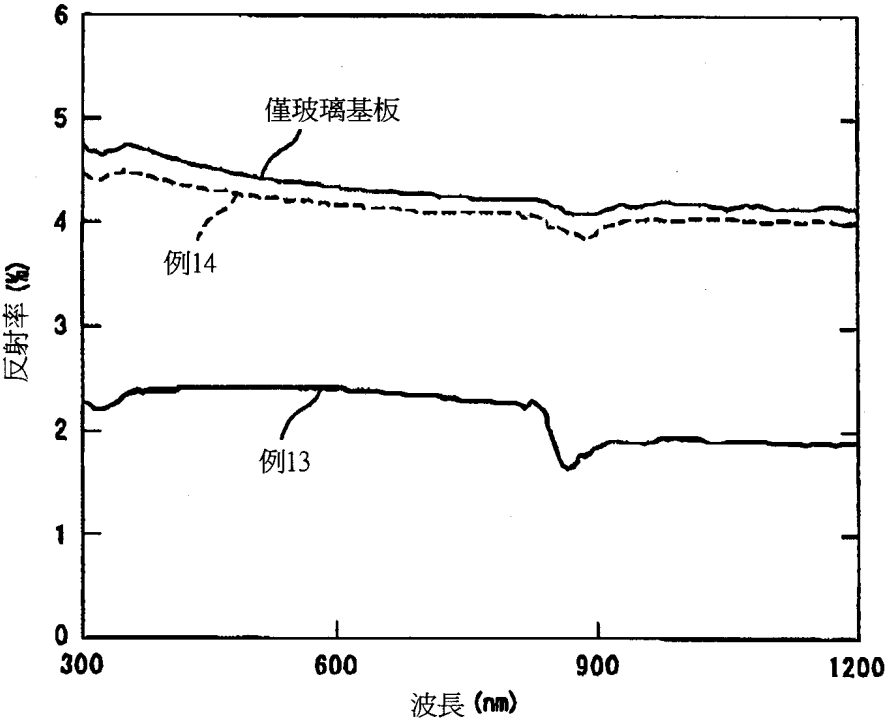
沸點為60°C以上。

16. 如申請專利範圍第10至15項中任一項之製造方法，其中有機聚矽氧烷為聚矽氧油。
17. 如申請專利範圍第16項之製造方法，其中聚矽氧油之黏度換算分子量為3500~130000。
18. 一種附有氧化矽膜之玻璃基板的製造方法，係於以浮式法使熔融玻璃成形而製得玻璃基板之步驟與使該玻璃基板徐冷之徐冷步驟之間，或是於該徐冷步驟中，將如申請專利範圍第7至9項中任一項之塗佈液塗佈於前述玻璃基板上。

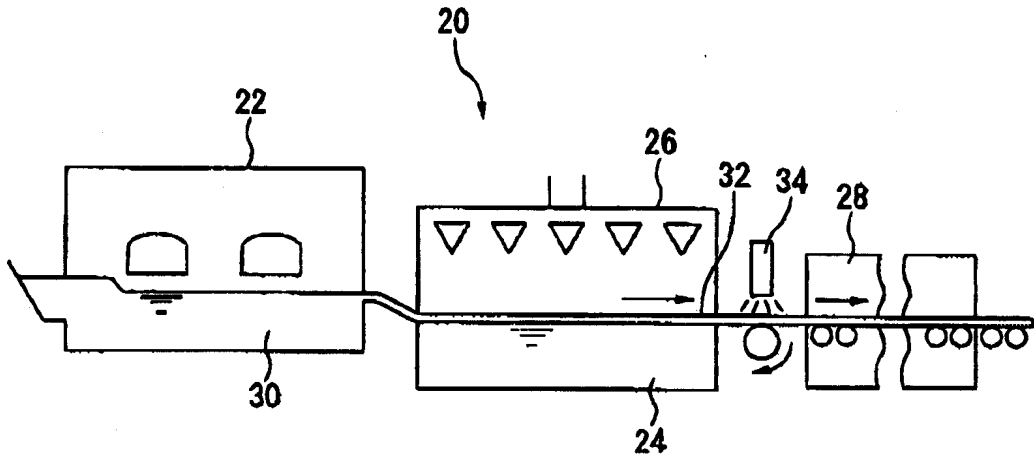
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(3)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

20...玻璃製造裝置

22...熔解窯

24...熔融錫

26...浮浴

28...徐冷窯

30...熔融玻璃

32...玻璃帶

34...空氣式噴槍

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)