

奈米矽溶膠之製備與應用

技術研發背景

一、光學元件用奈米矽溶膠

臺灣的光電產業非常發達，在光學應用方面， SiO_2 （二氧化矽）為用途相當廣泛的光學材料，被大量應用在低熱膨脹玻璃、抗反射鍍膜、截止濾光鏡片、梯度折射率鏡片、抗紫外光薄膜和非線性光學薄膜和平面光波導折射率的調節等多種不同領域。在目前光學混合膜技術日趨成熟的情況下， SiO_2 混合膜的重要性與應用潛力必將與日俱增。而奈米矽溶膠是 SiO_2 系塗膜的製作生產不可缺少的原料。

目前國內已有數家公司以溶膠—凝膠法生產 SiO_2 抗反射薄膜溶膠。然而溶膠不易儲存，其穩定性也不易為使用者所掌控。因此，協助企業研發 SiO_2 - TiO_2 混合膜和增加溶膠穩定性增加的方法，為重要之產學合作研發課題。 SiO_2 - TiO_2 單層抗反射光學混合膜的折射率約於1.46~2.39間，且可降低光之散射效應。在此波長位置並無合適的單一光學材料可供選用，必須以多層膜的設計才能達到抗反射的效果。經過長時間的刻苦攻關，新合成的這種溶膠具有優異的溶膠穩定性，不但可用於製造優良性質的 SiO_2 - TiO_2 光學薄膜、不同折射率的薄膜，還可以適用於各抗反射或抗炫光的光學元件的需求。

研究結果證實，利用溶膠-凝膠法所製備得的 SiO_2 - TiO_2 混合膜在組成成份以及微結構上確實呈現非常細緻之均勻混合。由 SiO_2 - TiO_2 所組成的混合膜，可在不同的溶凝膠製程條件下鍍製而得；然而，絕大多數的文獻作者針對不同 SiO_2 - TiO_2 組成比對於所配製之溶膠的穩定性及其混合膜的品質，甚或對於不同光波長之穿透率、折射率等光學性質以及微結構與表面粗糙度等特性的影響則均未見有報導。

使用金屬烷氧化合物（metal alkoxide）為起始原料以製備高化學組成均勻性的溶膠或凝膠為製造精密材料之重要前驅物。起始原料 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 等金屬烷氧化物極易與溼氣作用，先行水解(hydrolysis)而使化學成份不均勻。研究指出使用醋酸(acetic acid)、二乙胺(diethanolamine)或乙醯丙酮(acetylacetone)等以配位烷氧鈦化

物，可防止烷氧鈦化物之水解。尤其乙醯丙酮能有效與異丙氧基鈦螯合，於 acetylacetone 配位之前導物中水解，較低陰電性之烷氧基團較容易被抽取出（相較於 acetylacetone 基團）。因此，可使水解速率緩慢，以形成較佳均勻性之顆粒。申請人研究乙醯丙酮為螯合劑，藉由溶膠-凝膠技術製備奈米材料多年。今，以此技術應用於矽溶膠之合成。如此， SiO_2 和 TiO_2 二不同材料所形成均勻的混合溶膠，能製得優異光學性質之 SiO_2 或 SiO_2 - TiO_2 混合膜等材料。

二、一般工業用矽溶膠

傳統工業，如皮革業、輪胎業、食品業、精密鑄造業等，於加工過程中常加入矽溶膠，使易於操作。尤其研發精密鑄造產業用的矽溶膠，提升精密鑄造廠商材料耗材之自製率，提升廠商之鑄件產品品質。

奈米矽溶膠材料

由於矽溶膠耐水性好，耐高溫性強，具有透氣性、分散性、抗滑性和無污染性等特點，故其在各個領域中的應用都具有特殊的重要地位。矽溶膠具有良好的粘接性能，以前熔模精密鑄造中常用水玻璃作為型殼的高溫粘合劑，但由於水玻璃中 Na_2O 等雜質含量高，使得鑄件尺寸的精確度較差，表面粗糙。今採用矽溶膠替代水玻璃，可使雜質含量降低，表面張力和黏度減小，型殼的耐火度提升，高溫尺寸穩定，表面致密性佳且光潔度良好。此外，矽溶膠在使用時不需預先水解，貯存穩定，故可降低成本，改善操作條件。

一般工業用矽溶膠之製法以矽粉溶解法和離子交換法最常用。以金屬矽粉所製備之二氧化矽溶膠穩定性較佳，但金屬矽粉成本也較高。而，採用水玻璃為原料，經離子交換反應、晶種的製備、粒徑成長反應、濃縮和純化過程製備出產品二氧化矽溶膠。Yong-Kul 等利用水玻璃加水與硝酸混合製備出溼凝膠的矽酸膠，指出在矽酸膠中其 pH 值與 Si 的含量會影響矽酸膠成核速率。Li 等使用水玻璃為材料加入醋酸乙酯，利用共沸蒸餾而產生出矽凝膠，將它乾燥後而得到矽凝膠粉末，並改變熱處理溫度，發現粉末性質會受到影響。

水溶性矽酸鹽、 SiCl_4 、 $(\text{RO})_4\text{Si}$ 或元素 Si 等皆可作為二氧化矽溶膠中矽的來源，

其製備原理為利用含矽的無機或有機物在水溶液中反應生成 SiO_2 超微粒，再使其生長、成核，最後形成矽溶膠，這種方法稱為凝聚法。

奈米矽溶膠之製備方法

一、光學元件用奈米矽溶膠

以四乙氧基矽 (tetraethylorthosilicate, TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) 和異丙氧基鈦 (titanium isopropoxide, TIP, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) 作為配製溶膠的前驅物，並使用乙醇為溶劑以均勻分散溶膠中的膠體粒子；添加水促進溶膠之水解反應；使用鹽酸以調整溶膠的 pH 值控制水解和聚縮合反應速率；應用乙醯丙酮和異丙氧基鈦配位，以減緩異丙氧基鈦迅速水解的特性。最後，進行 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 光學混合膜之製備。本研發之矽化合物溶膠的製備流程，如圖 1 所示。

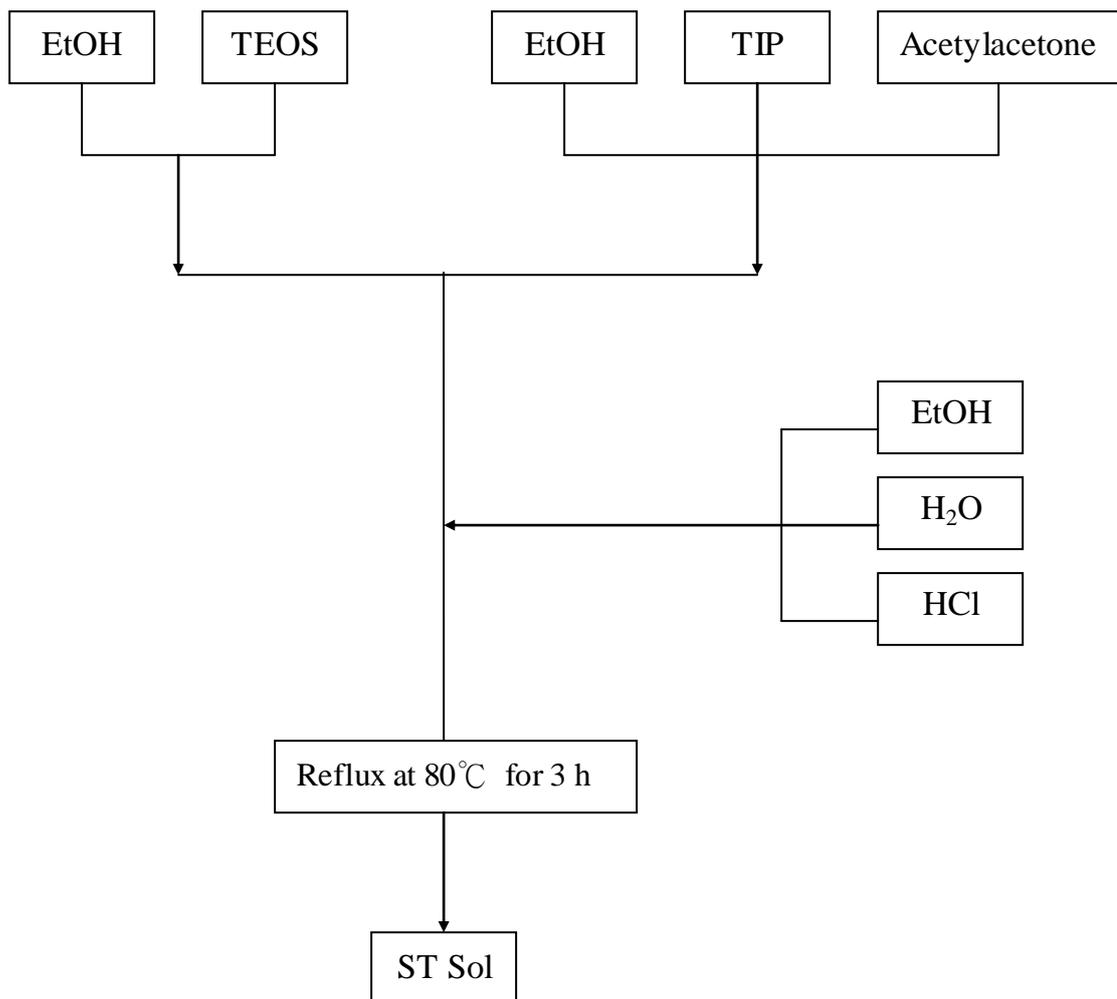


圖 1 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 光學混合膜用溶膠之製備流程。

技術特點：

1. 以溶膠-凝膠法生產矽溶膠，再以此為原料製造 SiO_2 抗反射薄膜。然而矽溶膠不易儲存，其穩定性也不易為使用者所掌控。經過長時間的刻苦攻關，新合成的矽溶膠具有優異的溶膠穩定性，可以協助企業研發製備 SiO_2 、 SiO_2 - TiO_2 混合膜等和增加溶膠穩定性，延長儲存時間。
2. SiO_2 - TiO_2 單層抗反射光學混合膜的折射率約於 1.46—2.39 間，且可降低光之散射效應。在此波長位置並無合適的單一光學材料可供選用，必須以多層膜的設計才能達到抗反射的效果。在目前光學混合膜技術日趨成熟的情況下，調配不同比例之 SiO_2 - TiO_2 混合膜，可有效調控折射率，此為重要之技術突破且具發展潛力。
3. 乙醯丙酮能有效與烷氧鈦化物螯合，使其水解速率緩慢，有利於製備化學組成均勻性較佳之 SiO_2 - TiO_2 光學薄膜。如此， SiO_2 和 TiO_2 二不同材料所形成均勻的混合材薄膜，使材料的光學性質得到最佳的組合。

光擴散玻璃元件

NMT 科技公司，為製造精密化學材料之公司，其生產矽溶膠之前導材料四乙氧基矽(TEOS)，供應給半導體或光電產業等企業。該公司希望產品能夠更多元化，因申請人之學術專長與產學研發經驗，乃委託以應用原研發出之奈米矽溶膠製造技術，研發製備奈米矽鋁溶膠，以供應光電產業相關之協力公司製造光擴散玻璃元件。

光擴散玻璃元件形成原理：

光擴散玻璃元件(diffuser)之塗佈溶膠，為奈米矽鋁溶膠添加特殊添加劑，而使得溶膠經過高溫烘烤後形成多孔性，因這些多孔性，能夠使光穿透 diffuser 薄膜時，使入光光線均勻的透出，達到抗眩光、均勻出光、調節色溫功用。

光擴散玻璃元件之優勢：

因現今面臨地球暖化問題，為防止溫室效應，保護地球環境，是白光 LED 照明的目標。由於省電的白光 LED 可減少發電廠原油的使用量，其在發電過程中所產生的 CO₂ 排放量也大幅減少，對溫室效應的防止與地球環境綠化大有貢獻。

但 LED 光源指向性高，因此 LED 要走入室內需要克服眩光，而使用本發明之 diffuser coating，具有下列優點：

1. 與透明玻璃相比，發光效率只降低 6-8%。
2. 演色性佳。
3. 色溫往暖色系(溫暖的燈光)偏移。
4. 低溫製程、製成成本低。
5. 以溶膠-凝膠技術合成，製程方式多樣化(spray、dipping、Inkjet coating 等)。
6. 產品應用性高，能夠使用在不同形狀的玻璃上。
7. 產品穩定性高。

本產品由楊文都教授，應用製備奈米矽溶膠之技術，成功研發奈米矽鋁溶膠，並結合 NMT 科技公司於特用化學材料之專業技術，開發光擴散膜材料用溶膠，並於玻璃表面上成功的製成性能優異的光擴散元件。此溶膠材料現已供應 LED

相關廠商燈泡光擴散元件之製作。

此外，本產品更於 2012 年 4 月參加於瑞士日內瓦舉辦之「2012 年日內瓦發明展」(世界三大發明展之一)，獲得金牌獎之佳績。產品於國際競賽上受到高度肯定，也為公司增加產品之銷售量。據該公司指出，一年餘來該產品(光擴散膜用溶膠)銷售額成長約 60%。

二、一般工業用奈米矽溶膠

(1) 矽粉溶解法

以金屬矽粉所製備之二氧化矽溶膠穩定性較佳，但金屬矽粉成本也較高，非有特殊之條件廠商，無法以此技術生產競爭。

在鹼性條件下使矽粉與水反應生成含水矽酸單體，單體再聚合形成矽溶膠，如圖2。

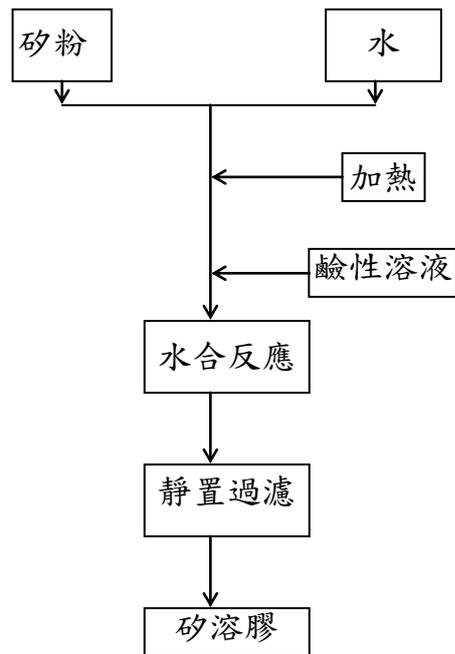


圖 2 金屬矽粉製備奈米矽溶膠流程。

(2) 離子交換反應

以水玻璃為原料，按一定流速流過陽離子交換樹脂，使水玻璃中 Na^+ 與陽離子交換樹脂上的 H^+ 進行離子交換，並隨時取樣檢測。

陽離子交換樹脂進行離子交換後，已喪失交換能力，需用稀硫酸洗滌，以 H_2SO_4 中的 H^+ 離子取代 RSO_3Na^+ 樹脂上的 Na^+ ，使樹脂再生。經離子交換後生成的聚矽酸溶液濃度很低，需加入少量的穩定劑，如 NaOH 溶液。加穩定劑必須定量且快速地一次性加完，並迅速攪拌，使之盡快超越中性區，使二氧化矽溶膠 pH 值很快達到 $9.5\sim 10.5$ ，即溶液呈穩定狀態。實驗流程，如圖3所示。

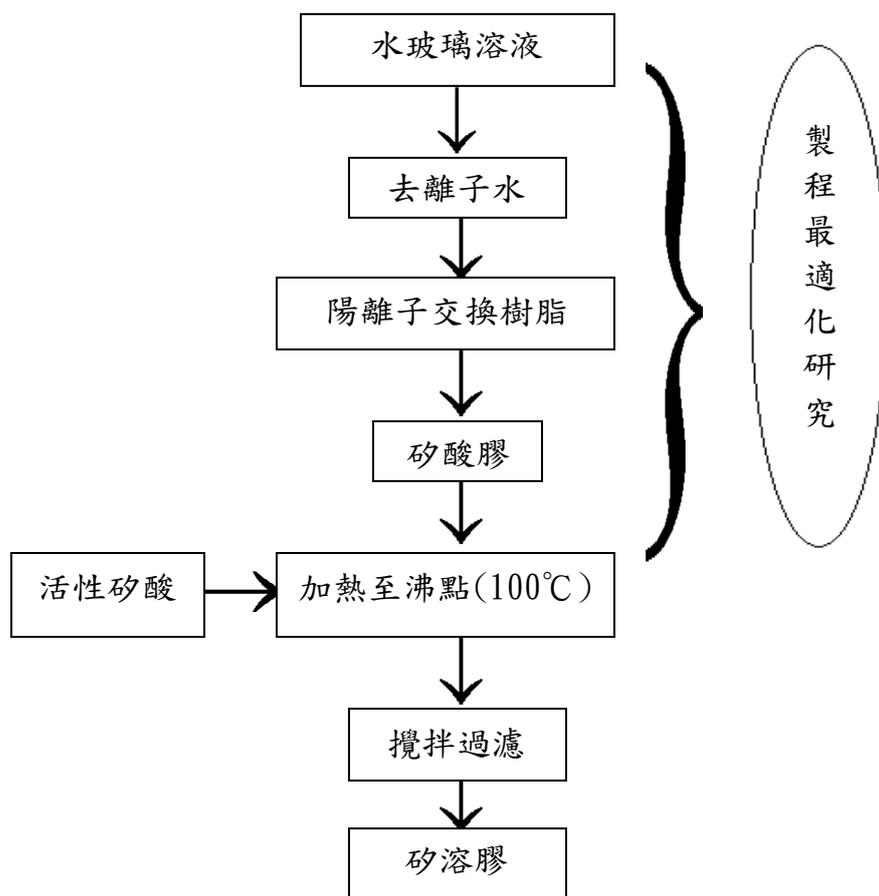


圖3 離子交換法合成矽溶膠之流程。

技術特點：

1. 以金屬矽粉所製備之二氧化矽溶膠穩定性較佳，但金屬矽粉成本也較高，非有特殊之條件廠商，無法以此技術生產競爭。此製程可回收再利用半導體相關產業之廢矽晶圓，達廢棄物資源化。
2. 矽粉溶解法製備之奈米矽溶膠，製備產率可高達 90% 以上，矽溶膠之穩定性至少可儲存 6 個月，溶膠之性質如下，頗具商業上之多種用途。

| 矽溶膠性質 | 性質範圍 |
|-----------------------|--------------|
| pH值 | 9.50 ~ 10.00 |
| 膠化, 60 °C , 24 h | 無膠化 |
| SiO ₂ (%) | 30 ~ 32 |
| Na ₂ O (%) | <0.50 |
| 粒徑 (nm) | 10~15 |

3. 離子交換技術製奈米矽溶膠技術，可供精密鑄造業自行製造，生產精密鑄造用奈米矽溶膠材料，以改善供應商所提供品質較不穩定的矽溶膠，進而提升企業之精密鑄造產品的品質。

專利與發明獎項

1. 楊文都*、謝慶燮、黃建翔、方馨芸，含矽與鈦之光學材料的製備方法，中華民國專利，發明 I 379807號，101年。
2. 邱正杰、莊惠如、楊文都*，光擴散玻璃元件於「2012年日內瓦發明展」獲金牌獎。

產學研發合作之具體績效

一、 應用溶膠-凝膠技術開發研製 SiO₂-TiO₂ 光學薄膜

1. 以溶膠-凝膠法生產奈米矽溶膠，新合成的矽溶膠具有優異的溶膠穩定性、長久儲存性(常溫下可儲存 6 個月以上)，協助企業研發生產 SiO₂、SiO₂-TiO₂ 混合膜等。
2. 提供廠商製造不同折射率之 SiO₂-TiO₂ 單層抗反射光學混合膜(折射率約於 1.46—2.39 間)的製造條件，且可降低光之散射效應。增加公司承接訂單之技術競爭力。在目前光學混合膜技術日趨成熟的情況下，SiO₂-TiO₂ 混合膜的重要性與應用潛力勢必與日俱增。
3. 相關技術獲中華民國專利一件：楊文都*、謝慶燮、黃建翔、方馨芸，含矽與鈦之光學材料的製備方法，中華民國專利，發明 I 379807號，101年。

二、 矽溶膠的研究開發

1. 矽粉溶解法：完成協助合作廠商開發以金屬矽粉所製備之二氧化矽溶膠之技術。此技術製備之奈米矽溶膠，產率高達 90% 以上，矽溶膠之穩定性至少可儲存 6 個月，溶膠之性質如下，頗具商業上之多種用途。該公司已建立生產線以此技術生產奈米矽溶膠，供相關產業使用。因該公司擁有多量庫存之廢矽粉材料，充分為公司達廢棄物資源化之目標。
2. 離子交換法製矽溶膠：矽溶膠為精密鑄造業之一重要且大耗量之材料。合作公司近年來積極轉型，承製渦輪葉片、精密尺寸元件、航太鑄件等高精密鑄件，品質之要求亦更加嚴謹，如鑄件表面之光滑度、鑄件邊角之精準度和原件紋路

再現等。因此，在產品之製造過程中，矽溶膠品質為重要之關鍵材料之一。然，該公司矽溶膠之來源為外購，因來源品質極不穩定且價格昂貴，故對精密鑄件之品質產生很大的影響。由申請人協助研發符合公司需求之矽溶膠材料。該公司自行生產符合自身需求之矽溶膠，大幅提升精密鑄件之品質，增進公司之競爭力。

三、 奈米矽溶膠技術之應用

1. 應用製備奈米矽溶膠之技術，成功研發奈米矽鋁溶膠，並結合 NMT 科技公司於特用化學材料之專業技術，開發出光擴散膜材料用溶膠，並於玻璃表面上成功的製成性能優異的光擴散玻璃元件(LED 產品用)。
2. 本光擴散玻璃元件參加於 2012 年 4 月，瑞士日內瓦舉辦之「2012 年日內瓦發明展」，獲得金牌獎之佳績。產品於國際競賽上受到高度肯定。公司指出，一年來該產品(光擴散膜用溶膠)銷售額成長約 60 %。

日內瓦國際發明展台灣大放異彩高應大四金二銀一特別獎最亮眼

公佈事項：日內瓦國際發明展台灣大放異彩高應大四金二銀一特別獎最亮眼

發佈日期：2012-04-25

公佈單位：秘書室



2012 瑞士日內瓦國際發明展成績揭曉，台灣發明團隊共有 125 件作品參展，一舉奪得 45 面金牌、52 面銀牌與 25 面銅牌及 8 項特別獎，其中國立高雄應用科技大學楊文都、王嘉男及洪盟峰等三位老師六項作品經大會嚴格審查，抱回四面金牌、兩面銀牌和一個特別獎，金牌獲得率高達 67%，為全台參展之大學金牌獲獎率最高之學校。

瑞士日內瓦發明展與美國匹茲堡發明展及德國紐倫堡發明展並列世界三大發明展，今年第 40 屆日內瓦發明展於本月 18 至 22 日舉行，共吸引來自世界 46 個國家及地區 789 名選手近千件作品參展，堪稱盛況空前，台灣團隊不僅是連續第三年稱霸，得獎數也再度刷新紀錄。

高應大這次由工學院院長楊文都、工業工程與管理系副教授王嘉男及電子工程系副教授洪盟峰提出六項作品參展，其中洪盟峰的「用於上肢復健的智慧型彈力棒」同時拿下金牌獎及羅馬尼亞教育部特別獎，「可提高用電安全的插座裝置」與「車輛危險駕駛行為警報器」則分別獲得拿下金牌獎及銀牌獎；楊文都兩項作品「光擴散玻璃元件」與「高性能可見光用光觸媒」分別抱得金牌獎及銀牌獎；王嘉男的「一種能大量生產的血管支架之設計與製造方法」也被評為金牌獎。

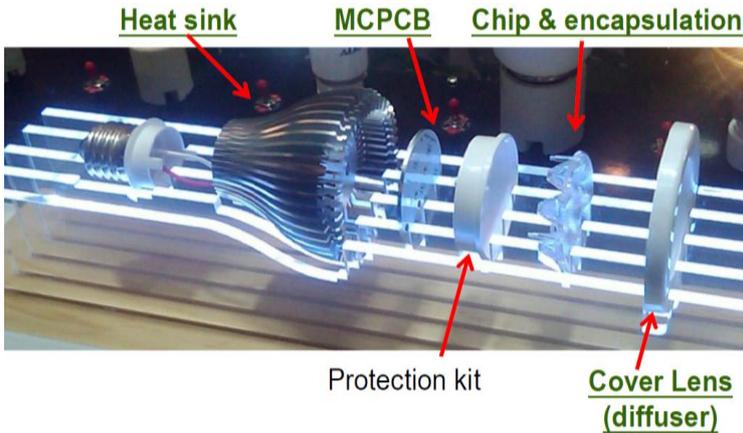
其中獲得殊榮的「用於上肢復健的智慧型彈力棒」，上月甫在第 15 屆莫斯科阿基米德國際發明展贏得金牌獎，產品利用壓力感測器取得彈力棒彎曲強度，進而轉換成表示強度的訊號，同時透過短距離無線通訊技術傳送至嵌入式系統平台，復健治療師則可使用平板電腦跟智慧型手機取得儲存在平台的患者復健資訊，分析較安全且有效的復健方式，同時透過多波段 LED 控制引導傷者進行正確、有效、安全的復健，避免造成二次傷害，改善傳統彈力棒無法有效協助患者適度施力及操作次數進行復健的缺點，為橈骨、尺骨和肱骨復健患者帶來一線生機，也可以提供一般人用於健身與娛樂效果。

一種能大量生產的血管支架之設計與製造方法」選擇血管支架金屬材料、設計並繪製各種型式樣式的血管支架圖案、衝壓模具(含線肋衝孔或壓痕)之設計及製作、夾具設計及製作、金屬薄片取料並上模具以夾具定位，最後以精密衝壓(含線肋衝孔或壓痕)製程直接製成平面網狀支架半成品，產品特色以精密衝壓製程降低血管支架成本，對於患有心臟血管疾病的病患不僅是一大福音，更是精密醫療技術的改良創新。



Light Diffuser Glass

Nanomate Applications to LED Materials



T8 LED Tube

- Advantage of LED tube
 - Long lifetime
 - Energy saving 60-80%
 - No mercury & other hazardous material
 - Directional light
 - Start instantly
 - Solid state, vibration resistant
 - Rugged durability
 - Dimmable
 - Cold temperature

Why use the NM diffuser glass?



LED chip can be easily seen if no diffuser is applied.



No LED dies are seen after diffuser film is applied.

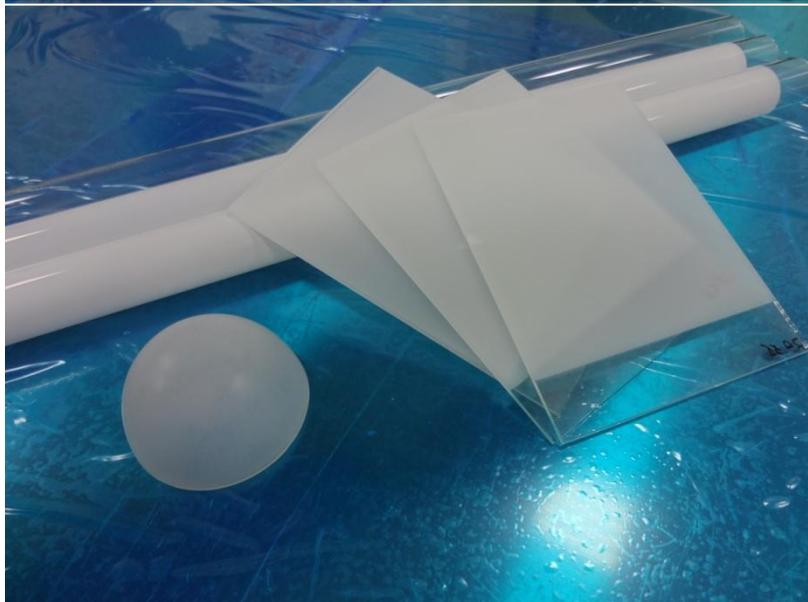
- Efficiency drops only 6-8% when compared to clear glass.
- No color rendering shift.
- Color temperature drops ~200K → warmer lighting.
- Low cost & product stable.

Performance (compare with T8 (commercial product))

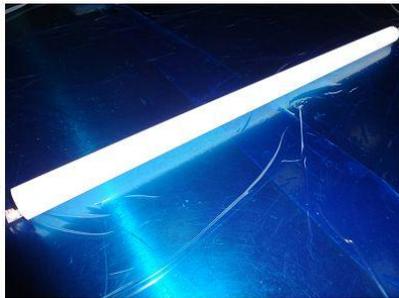
| Item No. | Flux | CCT | Ra | Efficiency | Power (W) |
|----------------------|--------|------|------|------------|-----------|
| T8-Clear glass 1 | 1472.8 | 5694 | 75.0 | 50.1 | 29.37 |
| T8-Clear glass 2 | 1435.2 | 5716 | 75.1 | 49.2 | 29.15 |
| NM diffuser glass -1 | 1296.1 | 5526 | 74.8 | 46.3 | 28.01 |
| NM diffuser glass -2 | 1225.8 | 5565 | 75.2 | 44.2 | 27.76 |

National Kaohsiung University of Applied Sciences (國立高雄應用科技大學)
NMT Technology Co. Ltd.

光擴散玻璃元件 / Light diffuser glass

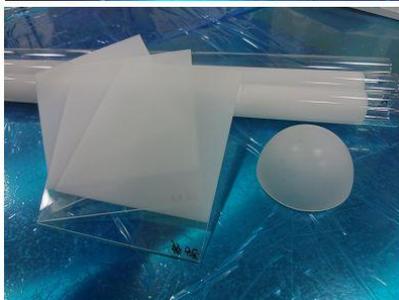
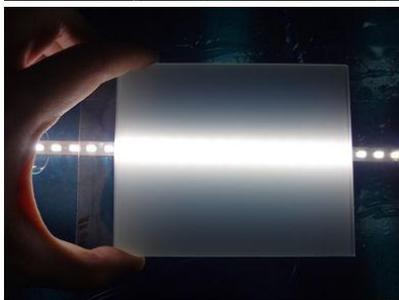


由楊文都教授和南美特科技公司聯合開發完成之光擴散膜用矽鋁溶膠材料，經噴塗於玻璃載片(如玻璃燈管、燈泡、管型燈管等)。再經烘烤處理，即得對光能產生均勻散射之光擴散玻璃元件。



光擴散玻璃元件可應用於 LED 燈，以改善 LED 燈高強度刺眼之缺失。

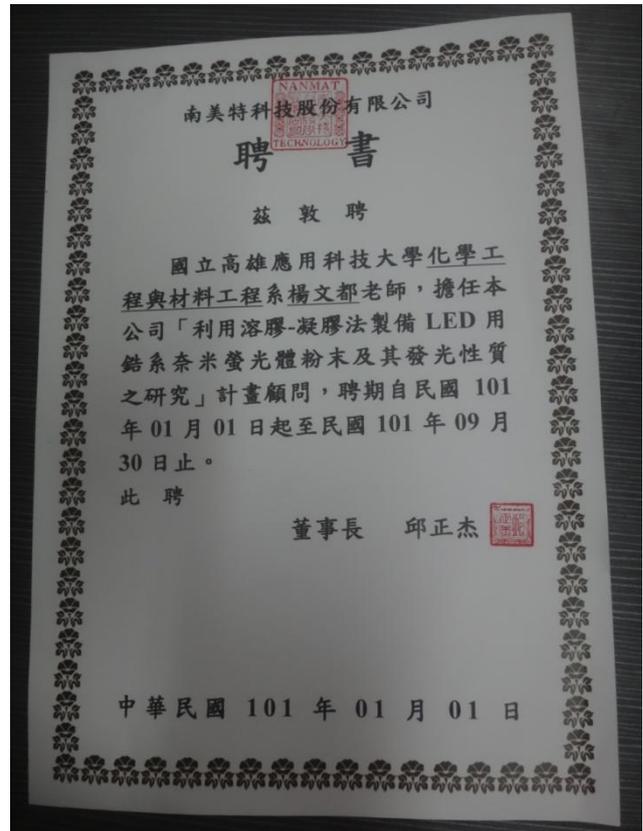
左圖顯示：高亮度 LED 燈泡，佐以光擴散玻璃元件，可使燈泡光線均勻，大幅降低投影光紋及眩光之缺點。



本產品的特色在於使用一濕式法製得光擴散玻璃，有別於一般常見之結構式光擴散元件，此光擴散元件能夠有效均勻化光源，降低投影光紋及眩光，大大增加 LED 照明的應用性，且該製作方法為簡單、迅速且可大面積製備之方法，使其於未來商業量產化有很大的潛力。(Chinese)

The features of this product is using a wet-chemical method to prepare the light diffusing glass. Unlike general structured light diffusing element, the diffusing glass can homogenize light source, and then reduce the pattern of projecting light, so that greatly increases the application of LED lighting. The method of manufacturing the diffusing glass is a simple, rapid method, and able to large area preparation, so there is great potential for future commercial mass production. **(English)**

La caractéristique de ce produit est de fabriquer des verres à diffusion de la lumière en utilisant un procédé chimique par voie humide. La distinction par rapport aux composants structurés à la diffusion de la lumière que nous rencontrons généralement, c'est que ce genre de verre à diffusion de la lumière est doté d'une grande efficacité d'homogénéiser des sources de lumière, puis de réduire l'ondulation lumineuse venant des projections, de sorte que l'application de l'éclairage LED puisse être augmentée considérablement. Avec l'avantage d'une méthode simple, rapide, et valable pour la préparation de grandes surfaces et qui possède un grand potentiel pour une future production commerciale. **(French)**



楊文都教授以溶膠-凝膠之技術專長，擔任南美特之顧問，並執行產學合作研發計畫。以奈米矽溶膠之研發技術，協助南美特公司開發光擴散膜溶膠，製作「光擴散玻璃元件」，獲 **2012 年日內瓦世界發明展金牌獎** 之佳績。

參展時間：2012 年 4 月 18-22 日

地點：瑞士日內瓦市 Palexpo hall 7



國立高雄應用科技大學化材系楊文都教授參加 2012 年瑞士日內瓦國際發明展(光擴散玻璃元件獲金牌獎)



中華民國專利證書

發明第 I 379807 號

發明名稱：含矽與鈦之光學材料的製備方法

專利權人：國立高雄應用科技大學

發明人：楊文都、謝慶燮、黃建翔、方馨芸

專利權期間：自2012年12月21日至2028年11月27日止

上開發明業經專利權人依專利法之規定取得專利權

經濟部智慧財產局

局長

王美花

中華民國

101



月

21

日

注意：專利權人應依該項專利權之規定，其專利權之行使應受專利法之規定。