

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

21. Januar 2016 (21.01.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2016/008867 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C03C 3/062 (2006.01) C03C 3/068 (2006.01)

C03C 3/064 (2006.01) C03B 29/00 (2006.01)

C03C 3/066 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/066018

(22) Internationales Anmeldedatum:

14. Juli 2015 (14.07.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2014 109 832.3 14. Juli 2014 (14.07.2014) DE

(71) Anmelder: SCHOTT AG [DE/DE]; Hattenbergstr. 10,
55122 Mainz (DE).

(72) Erfinder: WOLFF, Silke; Huckinger Str. 47a, 42499
Hückeswagen (DE). GUNTHER, Paulus; Westring 283,
55120 Mainz (DE). RITTER, Simone; In den Gärten 19,
55128 Mainz (DE).

(74) Anwalt: FUCHS PATENTANWÄLTE
PARTNERSCHAFT MBB; Westhafenplatz 1, 60327
Frankfurt am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

— mit geänderten Ansprüchen gemäss Artikel 19 Absatz 1

(54) Title: HIGH-REFRACTIVE-INDEX THIN SHEET GLASS

(54) Bezeichnung : HOCHBRECHENDE DÜNNGLÄSER

(57) Abstract: The invention relates to thin sheet glass having a high refractive index (n_d), a combination of layers comprising said thin sheet glass, a method for producing the thin sheet glass, and the uses thereof. The thin sheet glass of the invention can be processed in a flat-glass production method but nevertheless has the optical properties of classic optical glass. The thin sheet glass of the invention is highly transparent, resistant to crystallization, chemically stable, and has a high refractive index. The viscosity-temperature behavior thereof is adapted to the production process in flat-glass production methods.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Dünngläser mit hohem Brechwert (n_d), einen Schichtverbund, der diese Dünngläser umfasst, ein Verfahren zur Herstellung der Dünngläser und deren Verwendungen. Die erfindungsgemäßen Dünngläser können in einem Flachglasfertigungsverfahren verarbeitet werden und weisen dennoch die optischen Eigenschaften eines klassischen optischen Glases auf. Die erfindungsgemäßen Dünngläser sind hochtransparent, kristallisationsresistent, chemisch beständig und hochbrechend. Ihr Viskositäts-Temperatur-Verhalten ist auf den Herstellungsprozess mit Flachglasfertigungsverfahren abgestimmt.



WO 2016/008867 A1

Hochbrechende Dünngläser

Diese Erfindung betrifft Dünngläser mit hohem Brechwert (n_d), einen Schichtverbund, der diese Dünngläser umfasst, ein Verfahren zur Herstellung der Dünngläser und deren Verwendungen.

Gläser mit Brechungsindizes im Bereich oberhalb $n_d = 1,5$ bis hin zu $n_d = 1,7$ sind durchaus bekannt. Im Bereich der technischen Gläser werden diese jedoch durch hohe Zusätze des ökologisch bedenklichen und auch für wirtschaftliche Großprozesse schädlichen Bleioxids erreicht. Bekannte klassisch-optische Gläser mit optischen Lagen im erhöhten Brechwertbereich, die für Licht- und Bildleitung eingesetzt werden und damit die klassischen Applikationsfelder bedienen (u.a. Abbildung, Mikroskopie, Medizintechnik, digitale Projektion, Photolithographie, optische Nachrichtentechnik, Optik/Beleuchtung im Sektor Automotive), werden in der Regel aufgrund der Geometrie ihrer nachfolgend produzierten Erzeugnisse (Linsen, Prismen, Fasern, u.a.) als Bulkmaterial gefertigt. So sind Barrenabschnitte kontinuierlicher Barrenfertigung, Faserkernglasstäbe sowie optische Blöcke Standardformate des Fertigungsprozesses optischer Gläser. Als wirtschaftlich und applikativ sinnvolle Mindestabmessung in Richtung der kleinsten geometrischen Ausdehnung, üblicherweise die Dicke (Barrenabschnitte) oder der Durchmesser (Faserkernglasstäbe) werden 20 mm angesehen, erwünscht sind Dicken ab 40 mm und optische Blöcke beginnen erst bei etwa 150 mm.

Technische Gläser (nach technischen Heißformgebungsverfahren hergestellt) weisen typischerweise Brechungsindizes um 1,50 auf. Gläser mit Brechungsindizes $>1,6$ sind generell kaum geeignet für technische Heißformgebungsverfahren, da sie zumeist eine „steile“ Viskositätskurve aufweisen (starke Änderung der Viskosität mit der Temperatur) und zumeist eine hohe Kristallisationsneigung aufweisen. Diese Eigenschaften sind bei technischen Heißformgebungsverfahren im Vergleich zur Barrenfertigung deshalb ein Problem, weil die Verweildauer in den technischen Großaggregaten deutlich hö-

her ist und damit die Vorkeimzeit/Keimbildungszeit ebenfalls. Zudem sind die technischen Heißformgebungsverfahren mit längeren Prozesszeiten und größeren Prozessfenstern verbunden, in denen sich Keime entsprechend länger zu Kristallen entwickeln können.

Daher unterscheiden sich die klassisch-optischen Gläser in Bezug auf die Kristallisationsneigung und die Steilheit der Viskositätskurve von den technischen Standardgläsern, deren physiko-chemischen Eigenschaftsprofile speziell auf die technischen Rahmenbedingungen der im Vergleich zu den Fertigungsaggregaten optischer Gläser signifikant größeren Fertigungsaggregaten technischer Gläser, eben Flach-, Dünn- und Rohrgläser, zugeschnitten sind.

Technische Gläser besitzen üblicherweise ein „langes“ Viskositätsprofil, das heißt, ihre Viskosität variiert nicht so stark mit sich ändernder Temperatur. Hieraus resultieren längere Zeiten der jeweiligen Einzelprozesse, sowie im Allgemeinen erhöhte Prozesstemperaturen, was sich bei den technischen Großaggregaten weniger ausgeprägt negativ auf die Wirtschaftlichkeit auswirkt. Hinzu kommen signifikant erhöhte Verweilzeiten der Materialien in den Aggregaten, aufgrund von Strömungsbedingungen und Aggregatgröße. Die Verweildauer in den technischen Großaggregaten ist deutlich höher und damit die Vorkeimzeit/Keimbildungszeit ebenfalls. Zudem sind die technischen Heißformgebungsverfahren mit längeren Prozesszeiten verbunden, in denen sich die Keime dann länger zu Kristallen entwickeln können. Dies ist sehr kritisch für Gläser, die eine hohe Kristallisationsneigung haben. Lange Gläser sind in Flachglasfertigungsverfahren vorteilhaft, weil diese Gläser eine größere Temperaturspanne aufweisen, in der sie verarbeitet werden können. Das Verfahren muss also nicht auf eine möglichst schnelle Verarbeitung des noch heißen Glases ausgerichtet sein.

Wollte man nun klassisch-optische Materialien in einem Flachglasfertigungsverfahren (z.B. Ziehen, Overflow Fusion, Down Draw, Walzen) produzieren,

müsste die chemische Zusammensetzung der optischen Gläser gerade auf eine Änderung, normalerweise Reduzierung, des Gehaltes derjenigen Komponenten abzielen, welchen den optischen Gläsern, die gewünschten optischen Eigenschaften verleihen. Solche Maßnahmen wären beispielsweise die Reduktion der Anteile an TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , BaO , CaO , ZnO , SrO oder La_2O_3 . Dies führt dann in der Tat zu längeren und weniger kristallisationsempfindlichen Gläsern, aber auch zu einem deutlichen Verlust an Brechwert- und Dispersionseigenschaften.

Erschwerend kommt hinzu, dass die aktuell aus wirtschaftlichen Gründen favorisierten Flach-/Dünnglasprozesse bestimmte chemische Anforderungen an die zu verarbeitenden Gläser stellen, die von den klassisch-optischen Gläsern nicht eingehalten werden: Es dürften beispielsweise in einem Floatprozess keine redox-sensiblen Komponenten im Glas vorhanden sein. Somit verbieten sich beispielsweise optische Standardkomponenten, wie die Oxide von Blei, Bismut, Wolfram sowie die klassischen polyvalenten Läutermittel (Arsen), deren effektive Wirkung eben genau auf der Verschiebung des Redox-Gleichgewichtes beruht.

Insgesamt unterscheiden sich damit diese beiden klassischen Materialgruppen, die optischen und die technischen Gläser, im Hinblick auf ihre Verarbeitbarkeit in unvereinbarer Art und Weise.

Es gibt zahlreiche Anwendungen für Dünngläser mit hohem Brechungsindex abseits der klassischen Anwendungsfelder. Natürlich besteht die Möglichkeit, solche dünnen Gläser durch Kaltnachverarbeitung eines Barrens optischen Glases herzustellen. Es liegt aber auf der Hand, dass das Schneiden und Polieren solcher Barrenabschnitte extrem teuer ist und außerdem das Glas sehr stark beansprucht. Sehr geringe Dicken sind in großen Abmessungen somit gar nicht zu erzielen. Wo dünne Gläser mechanisch poliert werden, ist die Oberflächenbeschaffenheit nicht optimal.

GB 2447637 B betrifft einen OLED-Schichtverbund, der für Beleuchtungs- oder Displayzwecke eingesetzt werden kann. Hier wird allerdings ein Substratglas verwendet, welches einen Brechwert von lediglich etwa 1,5 aufweist. Die damit einhergehenden Nachteile müssen mit einer Antireflexschicht abgeschwächt werden.

US 2012/194064 A1 beschreibt eine Diffusionsschicht für OLEDs. Das dort verwendete Glas enthält sehr viel Bi_2O_3 und sehr wenig SiO_2 und BaO . Gleiches gilt für US 2011/287264 A1.

Gerade für die Anwendung als Substrat bzw. Superstrat in einer OLED oder einem Photovoltaikmodul ist es wichtig, das zwischen einem Flachglas und einer angrenzenden Schicht keine oder nur wenig Totalreflexion auftritt. Der Brechungsindex des verwendeten Glases soll möglichst hoch sein. Denn bei vielen Anwendungen in Schichtverbunden grenzt das Glas an eine Schicht mit hohem Brechungsindex, wie beispielsweise ITO in OLEDs. Beim Austritt des in der OLED erzeugten Lichts, muss das Licht aus der ITO-Schicht in das Superstrat aus Glas eindringen. Je größer die Differenz des Brechungsindex zwischen ITO-Schicht und Glas ist, desto ausgeprägter ist die Totalreflexion an der Grenzfläche. Somit können wirtschaftlich hergestellte Dünngläser mit hohem Brechungsindex hier sehr vorteilhaft eingesetzt werden.

Es ist die Aufgabe dieser Erfindung, ein Dünnglas bereit zu stellen, welches in einem Flachglasfertigungsverfahren verarbeitet werden kann und dabei die optischen Eigenschaften eines klassischen optischen Glases aufweist. Mit anderen Worten: das Glas soll die Verarbeitbarkeit eines technischen Glases mit den optischen Eigenschaften eines optischen Glases vereinen.

Diese Aufgabe wird durch die Gegenstände der Patentansprüche gelöst.

Die Dünngläser dieser Erfindung sind hochtransparent, kristallisationsresistent, chemisch beständig und hochbrechend. Ihr Viskositäts-Temperatur-

Verhalten ist auf den Herstellungsprozess mit Flachglasfertigungsverfahren abgestimmt.

Das Glas dieser Erfindung ist ein Flachglas, insbesondere ein Flachglas mit geringer Dicke von vorzugsweise weniger als 2 mm (hiernach „Dünnglas“). Die erfindungsgemäßen Dünngläser unterscheiden sich von klassischen optischen Gläsern nicht nur durch ihre Dicken, sondern auch durch ihre Oberflächenbeschaffenheit. Das hängt mit den Herstellungsverfahren zusammen, mit welchen sie erhältlich sind. Bei dem Versuch, klassisch optische Gläser in Dicken von 2 mm oder weniger herzustellen, würden je nach gewähltem Herstellungsprozess bestimmte Probleme auftreten. Wie oben beschrieben, würde bei den Flachglasfertigungsverfahren aufgrund der Kürze der Gläser und ihrer Kristallisationsneigung kein zufriedenstellendes Ergebnis erzielt werden. Würde hingegen versucht, die Gläser durch Schneiden und Polieren aus Barrenabschnitten herzustellen, würde dies einerseits die Kosten in die Höhe treiben und andererseits eine Oberflächenbeschaffenheit erzielt werden, die kaum den Anforderungen an das Glas gerecht würde. Die Dünngläser dieser Erfindung haben Brechwerte von $>1,60$, bevorzugt $>1,65$, weiter bevorzugt $>1,67$, weiter bevorzugt $>1,68$ noch weiter bevorzugt $>1,69$, noch weiter bevorzugt $>1,70$, noch weiter bevorzugt $>1,72$ und besonders bevorzugt $\geq 1,74$.

Die Dünngläser dieser Erfindung sind aufgrund ihrer Zusammensetzung mit Flachglasfertigungsverfahren herstellbar. Bevorzugte Flachglasfertigungsverfahren sind ausgewählt aus der Gruppe umfassend diskontinuierliche Flachglasfertigungsverfahren, kontinuierliche Flachglasfertigungsverfahren, Inline-Flachglasfertigungsverfahren und Kombinationen davon. Besonders bevorzugte Flachglasfertigungsverfahren sind ausgewählt aus der Gruppe umfassend kontinuierliche Flachglasfertigungsverfahren, Inline-Flachglasfertigungsverfahren und Kombinationen davon.

Bevorzugte Flachglasfertigungsverfahren im Sinne dieser Erfindung sind insbesondere Wiederziehen, Down Draw, Overflow Fusion, Floaten und Walzen. Durch diese Herstellungsverfahren lassen sich Dünngläser herstellen, die eine besondere Oberflächenbeschaffenheit aufweisen. Die Dünngläser haben aufgrund der Herstellungsverfahren, mit denen sie erhältlich sind, bevorzugt wenigstens eine feuerpolierte Oberfläche, insbesondere zwei feuerpolierte Oberflächen. Feuerpolierte Oberflächen sind sehr glatt, d.h. sie weisen nur geringe Rauheit auf. Im Gegensatz zum mechanischen Polieren wird eine Oberfläche beim Feuerpolieren nicht abgeschliffen, sondern das zu polierende Material wird so hoch erhitzt, dass es glattfließt. Daher sind die Kosten für die Herstellung einer glatten Oberfläche durch Feuerpolieren wesentlich geringer als für die Herstellung einer sehr glatten mechanisch polierten Oberfläche. Besonders bevorzugte Flachglasfertigungsverfahren sind Down Draw und Overflow Fusion.

Mit den erfindungsgemäßen Flachglasfertigungsverfahren werden bevorzugt Dünngläser erhalten, die wenigstens eine feuerpolierte Oberfläche aufweisen. Wenn für die Herstellung ein Down Draw oder Overflow Fusion Verfahren verwendet wird, so weisen die erhaltenen Gläser bevorzugt sogar zwei feuerpolierte Oberflächen auf.

Mit „Oberflächen“ sind bezogen auf das erfindungsgemäße Dünnglas die Ober- und/oder Unterseite gemeint, also die beiden Flächen, welche im Vergleich zu den übrigen Flächen die größten sind.

Feuerpolierte Oberflächen zeichnen sich durch eine besonders geringe Rauheit aus. Die Rauheit einer feuerpolierten Oberfläche ist geringer als die einer mechanisch polierten Oberfläche.

Die feuerpolierte/n Oberfläche/n der Dünngläser dieser Erfindung weisen vorzugsweise eine quadratische Rauheit (R_q oder auch RMS) von höchstens 5 nm, bevorzugt höchstens 3 nm und besonders bevorzugt höchstens 1 nm auf. Die Rautiefe R_t beträgt für die Dünngläser vorzugsweise höchstens 6

nm, weiter bevorzugt höchstens 4 nm und besonders bevorzugt höchstens 2 nm. Die Rautiefe wird gemäß DIN EN ISO 4287 bestimmt.

Bei mechanisch polierten Oberflächen sind die Rauheitswerte schlechter. Außerdem sind bei mechanisch polierten Oberflächen Polierspuren unter dem Rasterkraftmikroskop (AFM) erkennbar. Des Weiteren können ebenfalls unter dem AFM Reste des mechanischen Poliermittels, wie Diamantpulver, Eisenoxid und/oder CeO_2 , erkannt werden. Da mechanisch polierte Oberflächen nach dem Polieren stets gereinigt werden müssen, kommt es zu Auslaugung bestimmter Ionen an der Oberfläche des Glases. Diese Verarmung an bestimmten Ionen kann mit Sekundärionenmassenspektrometrie (ToF-SIMS) nachgewiesen werden. Solche Ionen sind beispielsweise Ca, Zn, Ba und Alkalimetalle.

Das Dünnglas dieser Erfindung weist bevorzugt eine Dicke von weniger als 2 mm, weiter bevorzugt höchstens 0,8 mm und mehr bevorzugt höchstens 0,6 mm auf. Besonders bevorzugt beträgt die Dicke höchstens 0,35 mm und insbesondere höchstens 0,2 mm. Ein so dünnes Glas ist hinreichend elastisch, um z.B. flexible OLED-Schichtverbunde zu ermöglichen. Um hinreichende Stabilität zu gewährleisten soll die Dicke vorzugsweise wenigstens 0,02 mm betragen. Allgemein sind Dicken von beispielsweise 15 μm , 30 μm , 50 μm , 70 μm , 100 μm , 0,2 mm, 0,21 mm, 0,3 mm, 0,4 mm, 0,55 mm, 0,7 mm, 0,9 mm, 1,0 mm, 1,1 mm, 1,2 mm oder 2,0 mm bevorzugt, wobei hier ein Vielzahl von Anwendungen möglich sind.

Damit die Dünngläser dieser Erfindung in Flachglasfertigungsverfahren hergestellt werden können, sollten sie hinsichtlich ihrer Kristallisationseigenschaften bestimmte Parameter einhalten. Diese Parameter sind bei klassischen optischen Gläsern nicht in dem Maße wichtig, weil bei der Herstellung optischer Gläser die Gefahr der Kristallisation aufgrund geringer Keimbildungszeiten im Schmelzprozess, geringer Verweilzeiten in den Aggregaten und kurzer Prozessfenster durch die Kürze der Gläser deutlich reduziert ist.

Die optischen Gläser werden also nach geringer bis keiner Vorkeimung schnell von einer Temperatur oberhalb der oberen Entglasungsgrenze (OEG) bis auf eine Temperatur unterhalb der unteren Entglasungsgrenze (UEG) abgekühlt, durchlaufen also das Kristallwachstumsgebiet nach geringer Vorkeimung recht schnell, so dass es zu keiner Kristallisation im HFG-Prozess kommt.

Bei der Verarbeitung mit Flachglasfertigungsverfahren werden die Gläser allerdings für einen längeren Zeitraum bei einer vergleichsweise hohen Temperatur gehalten. Es ist daher für die Kristallisationsbeständigkeit besonders wichtig, dass die erfindungsgemäßen Dünngläser eine möglichst geringe OEG aufweisen, um eine möglichst große Differenz zwischen Heißverarbeitungstemperatur (VA) und OEG zu erzielen.

Daher sollen die erfindungsgemäßen Dünngläser eine solche Resistenz gegen Kristallisation aufweisen, dass sie selbst dann keine bzw. keine sichtbaren Kristalle zeigen, wenn sie nach aufsteigender Temperaturführung während eines Zeitraumes von 55 Minuten bei Temperaturen von 800°C bis 1050°C (OEG/55) gehalten werden. Dieser Test wird in einem kalibrierten Gradientenofen mit der Pt-Trägerblechmethode durchgeführt. Sichtbare Kristalle sind erfindungsgemäß Kristalle, die einen Durchmesser von mehr als 10 µm aufweisen.

Die Dünngläser dieser Erfindung kommen mit vergleichsweise wenig SiO₂ aus. SiO₂ ist zwar eine wichtige Komponente im Glas, weil sie die Viskositätskurve weniger steil macht. Allerdings kann dann, wenn viel SiO₂ verwendet wird, nur verhältnismäßig weniger an solchen Komponenten zugesetzt werden, die den Brechwert wirksam erhöhen können. Zudem wird durch einen zu hohen SiO₂-Anteil die Einschmelztemperatur stark erhöht, was wiederum die Aggregatstandzeit empfindlich verringert. Die Dünngläser dieser Erfindung enthalten daher nur bis zu 37,5 Gew.-%, vorzugsweise nur bis zu 35 Gew.-%, weiter bevorzugt bis zu 33 Gew.-%, noch weiter bevorzugt bis

zu 31 Gew.-% SiO_2 . Gleichwohl müssen die Dünngläser dieser Erfindung gewissen Anforderungen an die chemische Stabilität und die Steilheit der Viskositätskurve Rechnung tragen, so dass mindestens 15 Gew.-%, bevorzugt mindestens 17 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 18 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 20 Gew.-%, noch weiter bevorzugt mindestens 25 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 30 Gew.-% SiO_2 im Dünnglas enthalten sind.

Die Komponente BaO ist ein wesentlicher Bestandteil der erfindungsgemäßen Dünngläser. BaO trägt dazu bei, dass der hohe Brechwert erreicht werden kann. Zu diesem Zweck ist BaO in einem Anteil von wenigstens 15 Gew.-% und höchstens 40 Gew.-% in dem erfindungsgemäßen Dünnglas enthalten. Bevorzugt beträgt der BaO-Gehalt wenigstens 18 Gew.-%, weiter bevorzugt wenigstens 20 Gew.-% und besonders bevorzugt wenigstens 21 Gew.-%. Zu hohe Anteile können allerdings die chemische Resistenz reduzieren und die Kristallisationstendenz der Gläser verstärken, was bei den erfindungsgemäß bevorzugten Herstellungsverfahren unbedingt vermieden werden muss. Daher ist der BaO-Gehalt vorzugsweise auf höchstens 38 Gew.-%, weiter bevorzugt höchstens 35 Gew.-%, noch weiter bevorzugt höchstens 30 Gew.-% beschränkt.

Ein wichtiges Kriterium im Hinblick auf den gewünschten Brechwert und die benötigte Kristallisationsstabilität ist ein ausgewogenes Verhältnis der Komponenten BaO und SiO_2 im erfindungsgemäßen Dünnglas. Dieses Verhältnis BaO zu SiO_2 ist ein Verhältnis der Gewichtsanteile und beträgt vorzugsweise wenigstens 0,45 und höchstens 2,5, weiter bevorzugt wenigstens 0,5 und höchstens 2,3.

Um den Brechwert der Dünngläser anzuheben und um die chemische Stabilität der Dünngläser zu verbessern, ist TiO_2 ein wesentlicher Bestandteil der erfindungsgemäßen Dünngläser. TiO_2 ist in den erfindungsgemäßen Dünngläsern in einem Gehalt von mindestens 2 Gew.-%, bevorzugt mindestens 5

Gew.-% enthalten. Wird TiO_2 jedoch in zu großen Mengen eingesetzt, erhöht sich die Kristallisationsneigung der Gläser. Daher enthalten die erfindungsgemäßen Dünngläser TiO_2 in einem Anteil von höchstens 15 Gew.-%, bevorzugt höchstens 12 Gew.-%, weiter bevorzugt höchstens 11 Gew.-%.

Ein wichtiges Kriterium im Hinblick auf den gewünschten Brechwert und die benötigte Kristallisationsstabilität ist ein ausgewogenes Verhältnis der Komponenten BaO und TiO_2 im erfindungsgemäßen Dünnglas. TiO_2 führt zu einer weitaus größeren Brechwerterhöhung als BaO. Um einen ausreichend hohen Brechwert zu erreichen, ist das Verhältnis der Gewichtsanteile von BaO zu TiO_2 daher bevorzugt nicht größer als 20, weiter bevorzugt nicht größer als 19, weiter bevorzugt nicht größer als 18, weiter bevorzugt höchstens 15, noch weiter bevorzugt höchstens 8, besonders bevorzugt höchstens 7. Allerdings erhöht TiO_2 die OEG des Glases im Gegensatz zu BaO, das die OEG verringert. Um eine ausreichende Kristallisationsbeständigkeit des Glases zu gewährleisten, beträgt daher das Verhältnis der Gewichtsanteile von BaO zu TiO_2 in den erfindungsgemäßen Gläsern wenigstens 1,5. Bevorzugt beträgt das Verhältnis BaO zu TiO_2 wenigstens 1,8, weiter bevorzugt wenigstens 2.

Ein weiteres wichtiges Kriterium im Hinblick auf den gewünschten Brechwert und die benötigte Kristallisationsstabilität ist ein ausgewogenes Verhältnis des Gewichtsanteils von BaO zur Summe der Gewichtsanteile von SiO_2 und TiO_2 im erfindungsgemäßen Dünnglas. Dieses Verhältnis beträgt vorzugsweise wenigstens 0,45 und höchstens 2,0, weiter bevorzugt wenigstens 0,5 und höchstens 1,5.

Ein wichtiges Kriterium im Hinblick auf den gewünschten Brechwert und das benötigte „lange“ Viskositätsprofil ist ein ausgewogenes Verhältnis der Komponenten SiO_2 und TiO_2 . TiO_2 führt im Gegensatz zu SiO_2 zu einer Erhöhung des Brechwertes des Glases. Um einen ausreichend hohen Brechwert zu erreichen, ist das Verhältnis der Gewichtsanteile von SiO_2 zu TiO_2 daher bevorzugt nicht größer als 15. TiO_2 führt jedoch im Gegensatz zu SiO_2 zu ei-

nem „kurzen“ Viskositätsprofil. Um ein ausreichend „langes“ Viskositätsprofil zu erreichen, beträgt das Verhältnis der Gewichtsanteile von SiO_2 zu TiO_2 daher bevorzugt wenigstens 1,5. Besonders bevorzugt beträgt das Verhältnis der Gewichtsanteile von SiO_2 zu TiO_2 wenigstens 1,6 und höchstens 12,5, weiter bevorzugt wenigstens 2 und höchstens 12.

Ferner können die Dünngläser Nb_2O_5 enthalten, bevorzugt in einem Anteil von 0 bis 7 Gew.-%, weiter bevorzugt von höchstens 5 Gew.-%, noch weiter bevorzugt von höchstens 2 Gew.-%. Eine weitere optionale Komponente ist La_2O_3 , das in einem Gehalt von 0 bis 18 Gew.-% verwendet werden kann. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Dünngläser La_2O_3 in einem Anteil von wenigstens 0,1 Gew.-%, weiter bevorzugt wenigstens 3 Gew.-%, noch weiter bevorzugt wenigstens 5 Gew.-%, besonders bevorzugt wenigstens 8 Gew.-%. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Dünngläser La_2O_3 in einem Anteil von höchstens 15 Gew.-%.

Nb_2O_5 und La_2O_3 dienen der Einstellung der erfindungsgemäß benötigten hohen Brechwerte. Bevorzugt beträgt der Anteil der Summe von Nb_2O_5 und La_2O_3 an den erfindungsgemäßen Dünngläsern wenigstens 5 Gew.-%, weiter bevorzugt mehr als 5 Gew.-%, weiter bevorzugt wenigstens 6 Gew.-%, noch weiter bevorzugt wenigstens 7 Gew.-%, besonders bevorzugt wenigstens 8 Gew.-%. Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Mengen, in denen diese Komponenten eingesetzt werden, begrenzt werden müssen, weil ansonsten die Kristallisationsneigung stark zunimmt. Bevorzugt beträgt der Anteil der Summe von Nb_2O_5 und La_2O_3 an den erfindungsgemäßen Dünngläsern daher höchstens 24 Gew.-%, weiter bevorzugt höchstens 22 Gew.-%, noch weiter bevorzugt höchstens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 18 Gew.-%.

Die Dünngläser dieser Erfindung können B_2O_3 enthalten, vorzugsweise in einem Anteil von höchstens 17 Gew.-%. In bevorzugten Ausführungsformen ist die Menge dieser Komponente auf höchstens 15 Gew.-%, weiter bevor-

zugt höchstens 10 Gew.-%, noch weiter bevorzugt höchstens 8 Gew.-% und besonders bevorzugt höchstens 6,5 Gew.-% begrenzt. Ist der Anteil an B_2O_3 im bevorzugten Glas zu gering, wird die Viskosität des Glases zu hoch. Die Dünngläser der vorliegenden Erfindung enthalten vorzugsweise B_2O_3 in einem Anteil von wenigstens 1 Gew.-%, weiter bevorzugt wenigstens 2 Gew.-%, noch weiter bevorzugt wenigstens 4 Gew.-%, besonders bevorzugt wenigstens 5,5 Gew.-%. Wird hingegen eine zu große Menge an B_2O_3 verwendet, wird die notwendige chemische Beständigkeit nicht erreicht. Dies ist kritisch für die Verarbeitbarkeit des Glases z.B. im Halbleiterprozess (z.B. Reinigung). Ferner erhöhen hohe B_2O_3 -Anteile im Glas die Korrosion und damit den Eintrag des Feuerfestmaterials in die Schmelze während der Herstellung in das Glas. Dies führt zu Inhomogenität, Streuung, heterogenen Keimen und wiederum Kristallisation. Besonders bevorzugte Ausführungsformen sind sogar frei von B_2O_3 .

B_2O_3 ist wie SiO_2 ein Glasbildner; es ist vorteilhaft, wenn der Gehalt von SiO_2 und B_2O_3 so gewählt wird, dass die Summe von SiO_2 und B_2O_3 in einem Wertebereich von 20 bis 50 Gew.-% angesiedelt ist. Weiter bevorzugt ist eine Summe in einem Bereich von 25 bis 45 Gew.-% und besonders bevorzugt in einem Bereich von 30 bis 40 Gew.-%. Werden diese bevorzugten Werte überschritten, werden Gläser mit zu geringem Brechwert erhalten. Werden die Werte unterschritten würde ein solches Glas zu Kristallisation neigen und eine schlechte chemische Resistenz aufweisen.

Im Gegensatz zu SiO_2 führt B_2O_3 zu verringerten Einschmelztemperaturen der erfindungsgemäßen Gläser. Allerdings verringert ein erhöhter B_2O_3 -Anteil die chemische Beständigkeit des Materials. Um eine ausreichende chemische Beständigkeit zu erhalten, beträgt das Verhältnis der Gewichtsanteile von B_2O_3 zu SiO_2 in den erfindungsgemäßen Gläsern daher bevorzugt höchstens 0,75, weiter bevorzugt höchstens 0,5.

Al_2O_3 führt zu erhöhten Einschmelztemperaturen des Glases, was zu erhöhtem Energieverbrauch und verringerten Aggregatsstandzeiten führt. Das erfindungsgemäße Dünnglas enthält bevorzugt weniger als 1,5 Gew.-%, weiter bevorzugt weniger als 1 Gew.-%, noch weiter bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% Al_2O_3 . Ganz besonders bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind sogar frei von Al_2O_3 .

Besonders in Kombination mit B_2O_3 kann Li_2O die Herstellungsanlagen stark angreifen (Korrosion), was zu Materialabtrag (Glasdurchbruch), Trübung, heterogener Keimung und geringen Standzeiten der Aggregate führt. Ferner führt Li_2O zu erhöhter Mobilität der Kristallwachstumskomponenten im Glas, so dass es die Kristallisationsneigung des Glases verstärkt. Außerdem wird die chemische Resistenz des Glases verringert. Daher sind die erfindungsgemäßen Dünngläser bevorzugt frei von Li_2O .

Die erfindungsgemäßen Dünngläser können K_2O umfassen. K_2O dient der Feineinstellung der Viskosität. Es ist bevorzugt in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt bis 7 Gew.-%, weiter bevorzugt bis 5 Gew.-%, noch weiter bevorzugt bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt bis 1 Gew.-% im Glas enthalten. Ein zu großer Anteil am Glas führt zu erhöhter Mobilität und geringer chemischer Resistenz, so dass bevorzugte Dünngläser keinerlei K_2O enthalten.

Die erfindungsgemäßen Dünngläser können Na_2O umfassen. Na_2O dient der Feineinstellung der Viskosität. Es ist bevorzugt in Mengen von 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt bis 3 Gew.-%, weiter bevorzugt bis 2,5 Gew.-%, noch weiter bevorzugt bis 1 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt bis 0,1 Gew.-% im Glas enthalten. Ähnlich wie K_2O führt ein zu großer Anteil am Glas zu erhöhter Mobilität und geringer chemische Resistenz. Daher sind bevorzugte Ausführungsformen frei von Na_2O .

Ein zu großer Anteil an Alkalimetalloxiden führt zu erhöhter Mobilität und geringer chemischer Resistenz. Daher beträgt der Anteil der Summe von Li_2O , K_2O und Na_2O am Glas bevorzugt höchstens 6 Gew.-%, weiter bevorzugt höchstens 5 Gew.-%, noch weiter bevorzugt höchstens 3 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 1 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Dünngläser können MgO umfassen. MgO wird eingesetzt, um die Viskosität des Glases einzustellen. Bevorzugt liegt dessen Gehalt bei bis zu 5 Gew.-%, weiter bevorzugt bis zu 2 Gew.-%. Wird zu viel MgO eingesetzt, wird die Viskosität zu gering. Außerdem können zu „kurze“ Gläser erhalten werden. Deshalb sind bevorzugte Ausführungsformen frei von MgO .

Die Dünngläser können SrO umfassen. Dieses liegt dann bevorzugt in Mengen von bis zu 10 Gew.-%, weiter bevorzugt bis zu 7 Gew.-%, noch weiter bevorzugt kleiner als 4 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner als 2 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt kleiner als 1 Gew.-% vor, um die Viskosität des Glases einzustellen. Wird zu viel SrO eingesetzt, werden zu kurze Gläser erhalten. Außerdem ist die Verwendung von SrO mit hohen Kosten verbunden. Ganz besonders bevorzugte Ausführungsformen sind sogar frei von SrO .

Mit einem zu hohen Anteil an SrO werden zu kurze Gläser erhalten, was sich, wie oben erläutert, insbesondere auf die Verarbeitbarkeit der Gläser im Flachglasprozess negativ auswirkt. Dieser negative Effekt tritt vor allem dann auf, wenn die Gläser ohnehin bereits erhöhte Einschmelztemperaturen aufweisen, was sich in erster Linie aus einem zu hohen Gehalt an Al_2O_3 ergibt. Die Summe der Anteile von Al_2O_3 und SrO an den erfindungsgemäßen Dünngläsern ist daher bevorzugt kleiner als 5 Gew.-%, weiter bevorzugt kleiner als 4 Gew.-%, noch weiter bevorzugt kleiner als 3 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner als 2 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt kleiner als 1 Gew.-%.

Die Dünngläser dieser Erfindung können CaO enthalten, um die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur einzustellen. Zu diesem Zweck wird CaO in Mengen von bevorzugt bis zu 10 Gew.-%, weiter bevorzugt bis zu 8 Gew.-%, noch weiter bevorzugt bis zu 7 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 6 Gew.-% eingesetzt. Wird zu viel CaO eingesetzt, wird ein zu kurzes Glas erhalten. Bevorzugte Ausführungsformen weisen wenigstens 1 Gew.-%, weiter bevorzugt wenigstens 3 Gew.-% CaO auf.

Die erfindungsgemäßen Dünngläser können ZnO enthalten. ZnO dient der Einstellung der Viskosität des Glases und der Verringerung der Kristallisationsneigung. Bevorzugt liegt der Gehalt von ZnO bei höchstens 9 Gew.-%, bevorzugt höchstens 8,5 Gew.-%, weiter bevorzugt höchstens 7 Gew.-%, noch weiter bevorzugt höchstens 5 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 3 Gew.-%. Der Gehalt an ZnO darf nicht zu hoch sein, da die Gläser sonst zu „kurz“ werden.

Um die Länge des Glases optimal einzustellen, soll der Gewichtsanteil der Summe der Oxide BaO, SrO, CaO, MgO und ZnO zusammen vorzugsweise einen Wert von wenigstens 20 Gew.-% annehmen.

Der Anteil der Summe der Komponenten SiO₂, B₂O₃, CaO und La₂O₃ an den erfindungsgemäßen Dünngläsern beträgt bevorzugt höchstens 60 Gew.-%, weiter bevorzugt höchstens 55 Gew.-%, noch weiter bevorzugt höchstens 52 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt höchstens 50 Gew.-%. Ist der Gesamtanteil dieser Komponenten zu groß, ist die Kristallisationstendenz der Gläser zu hoch.

Um den Brechwert des Dünnglases anzuheben, kann ZrO₂ verwendet werden. Dabei liegt der Gehalt an ZrO₂ in den erfindungsgemäßen Gläsern bei vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-%. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Gläser ZrO₂ in einem Anteil von höchstens 7,5 Gew.-%, weiter bevorzugt höchstens 5 Gew.-%. Wird ZrO₂ in zu großer Menge eingesetzt, erhöht sich die Kristallisationsneigung der Gläser durch erhöhte Keimbildung. In beson-

ders bevorzugten Ausführungsformen werden wenigstens 2 Gew.-% ZrO_2 verwendet. Durch die Zugabe von ZrO_2 wird auch die chemische Stabilität verbessert.

Die hochbrechenden Komponenten TiO_2 , ZrO_2 und Nb_2O_5 können dazu verwendet werden, den Brechwert der erfindungsgemäßen Dünngläser zu erhöhen. Werden diese Komponenten jedoch in zu hoher Menge eingesetzt, ist die Kristallisationsneigung der Gläser zu hoch. Überraschenderweise wurde festgestellt, dass auch das Gewichtsverhältnis der Summe von ZrO_2 und Nb_2O_5 zu TiO_2 einen Einfluss auf die Kristallisationsneigung der Gläser hat. Bevorzugt sollte dieses Verhältnis einen Wert von 7,5, weiter bevorzugt von 5, weiter bevorzugt von 3,5, weiter bevorzugt von 1,5, noch weiter bevorzugt von 1,0, noch weiter bevorzugt von 0,8, besonders bevorzugt von 0,7 nicht überschreiten.

Ein zu geringes Gewichtsverhältnis von Flussmitteln zu Glasbildnern führt dazu, dass das Glas schlecht aufschmilzt und dass das Glas eine erhöhte Kristallisationsneigung aufweist. Als Flussmittel werden erfindungsgemäß die Alkalioxide Li_2O , Na_2O und K_2O bezeichnet. Unter Glasbildner sind erfindungsgemäß SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 , GeO_2 und Sb_2O_5 zu verstehen. Bevorzugt beträgt das Verhältnis von Flussmitteln zu Glasbildnern höchstens 0,15, weiter bevorzugt höchstens 0,10, weiter bevorzugt höchstens 0,08, noch weiter bevorzugt höchstens 0,07, besonders bevorzugt höchstens 0,06.

Des Weiteren wurde festgestellt, dass auch das Gewichtsverhältnis der Summe der Flussmittel und der hochbrechenden Komponenten TiO_2 , ZrO_2 und Nb_2O_5 zu den Glasbildnern einen Einfluss auf die Kristallisationsneigung der erfindungsgemäßen Dünngläser hat. Bevorzugt sollte dieses Verhältnis in einem Bereich von 0,1 bis 1,0, weiter bevorzugt von 0,25 bis 0,8, noch weiter bevorzugt von 0,4 bis 0,6 liegen.

Die Gläser der vorliegenden Erfindung können Ta_2O_5 enthalten. Ta_2O_5 führt zu einer sehr guten Kristallisationsbeständigkeit der erfindungsgemäßen

Gläser. Der Gehalt an Ta_2O_5 beträgt bevorzugt wenigstens 1 Gew.-%, weiter bevorzugt wenigstens 2 Gew.-%, weiter bevorzugt wenigstens 4 Gew.-%. Ta_2O_5 führt allerdings zu einer starken Erhöhung des Glaspreises. Daher enthalten die erfindungsgemäßen Gläser bevorzugt nicht mehr als 7 Gew.-%, weiter bevorzugt nicht mehr als 5 Gew.-% Ta_2O_5 . Besondere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind daher sogar frei von Ta_2O_5 .

Die Gläser der vorliegenden Erfindung können GeO_2 enthalten. GeO_2 führt zu einer sehr guten Kristallisationsbeständigkeit der erfindungsgemäßen Gläser. Der Gehalt an GeO_2 beträgt bevorzugt wenigstens 1 Gew.-%, weiter bevorzugt wenigstens 2 Gew.-%, besonders bevorzugt wenigstens 4 Gew.-%. GeO_2 führt allerdings zu einer starken Erhöhung des Glaspreises. Daher enthalten die erfindungsgemäßen Gläser bevorzugt nicht mehr als 9 Gew.-% GeO_2 , weiter bevorzugt nicht mehr als 7 Gew.-%, noch weiter bevorzugt nicht mehr als 5 Gew.-%. Besondere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind daher sogar frei von GeO_2 .

Wenn es in dieser Beschreibung heißt, die Gläser seien frei von einer Komponente oder enthalten eine gewisse Komponente nicht, so ist damit gemeint, dass diese Komponente allenfalls als Verunreinigung in den Gläsern vorliegen darf. Das bedeutet, dass sie nicht in wesentlichen Mengen zugesetzt wird oder enthalten ist. Nicht wesentliche Mengen sind erfindungsgemäß Mengen von weniger als 1000 ppm, bevorzugt weniger als 500 ppm und am meisten bevorzugt weniger als 100 ppm. Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Dünngläser frei von in dieser Beschreibung nicht als Glasbestandteil genannten Komponenten. Insbesondere sind die Dünngläser dieser Erfindung vorzugsweise frei von PbO , weil PbO eine nicht umwelt- und gesundheitsverträgliche Komponente ist. Ferner ist das Glas vorzugsweise frei von Bi_2O_3 , weil diese Komponente die Kristallisationstendenz und die Rohstoffkosten der Gläser stark erhöht und die Transmission erniedrigt. Das Glas enthält vorzugsweise kein Fe_2O_3 , weil Fe_2O_3 die Transmission verrin-

gert. Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind frei von Y_2O_3 , P_2O_5 und F^- .

Zusätzlich können dem Dünnglas zur Läuterung die üblichen Läutermittel zugesetzt werden wie insbesondere SnO_2 , Sb_2O_3 , Sulfate und/oder Chloride. As_2O_3 könnte ebenfalls zugesetzt werden, darauf wird aber aus toxikologischen und umweltkritischen Gründen bevorzugt verzichtet.

Wie zuvor erwähnt, weisen die erfindungsgemäßen Gläser vergleichsweise geringe Schmelz- und Heißverarbeitungstemperaturen auf. Die Heißverarbeitungstemperaturen (VA) der erfindungsgemäßen Gläser liegen bei vorzugsweise weniger als 1000°C , weiter bevorzugt in einem Bereich von 800°C bis 1000°C und besonders bevorzugt in einem Bereich von 820°C bis 970°C . Niedrige Verarbeitungstemperaturen schonen die Aggregate und erhöhen somit die Wirtschaftlichkeit der Herstellung.

Die Schmelztemperaturen (T_m) der Gläser – ausgedrückt durch die Temperaturen, bei denen die Gläser eine Viskosität von 10^2 dPas aufweisen – liegen erfindungsgemäß bevorzugt in einem Bereich von wenigstens 950°C und höchstens 1250°C , weiter bevorzugt in einem Bereich von mindestens 1000°C und höchstens 1200°C .

Die Transformationstemperaturen (T_g) der erfindungsgemäßen Gläser liegen vorzugsweise in einem Bereich von mehr als 550°C , weiter bevorzugt mehr als 600°C und vorzugsweise weniger als 750°C , weiter bevorzugt weniger als 700°C .

Die Dünngläser dieser Erfindung werden vorzugsweise in einem Flachglasfertigungsverfahren hergestellt. Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst die folgenden Schritte

- a. Schmelzen eines Glasgemenges, das die folgenden Komponenten in Gew.-% umfasst

	von	bis
SiO ₂	15	37,5
BaO	15	40
TiO ₂	2	15
Nb ₂ O ₅	0	7
La ₂ O ₃	0	18
ZnO	0	9
Al ₂ O ₃ + SrO	0	<2

- b. Verarbeiten der Glasschmelze oder des aus der Glasschmelze erhaltenen Glases zu einem Dünnglas.

Die Verarbeitung der Glasschmelze oder des aus der Glasschmelze erhaltenen Glases zu einem Dünnglas erfolgt vorzugsweise in einem Flachglasfertigungsverfahren. Flachglasfertigungsverfahren im Sinne dieser Erfindung sind vorzugsweise Wiederziehen, Down Draw, Overflow Fusion, Floaten und Walzen. Die Flachglasfertigungsverfahren sind vorzugsweise Down Draw oder Overflow Fusion. Andere Verfahren wie Floaten und Walzen sind auch möglich, aber aufgrund einer tendenziell schlechteren Glasoberfläche nicht bevorzugt. Falls das Glas gefloatet werden soll, sind außerdem redox-spezifische Eigenschaften bestimmter Einzelkomponenten zu beachten. Daher ist dieser Heißformgebungsprozess nicht bevorzugt. In alternativen Ausführungsformen ist das Wiederziehen ein bevorzugtes Flachglasfertigungsverfahren. Das Wiederziehen ermöglicht bevorzugt das Herstellen kleiner Losgrößen des erfindungsgemäßen Dünnglases. Andere Flachglasfertigungsverfahren sind eher zur Herstellung größerer Losgrößen geeignet. Außerdem wird durch das Wiederziehen bevorzugt ein variablerer Glaswechsel ermöglicht.

Die erfindungsgemäßen Flachglasfertigungsverfahren sind vorzugsweise sogenannte Inline-Verfahren, bei denen das Dünnglas geschmolzen und unmit-

telbar im Anschluss geformt wird. Ein Inline-Verfahren zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass die Glasschmelze in geschmolzenem Zustand weiter verarbeitet wird, ohne dass sie zuvor abgekühlt wird. Das Dünnglas wird also in Inline-Verfahren nicht zunächst in Barren gegossen und dann weiter verarbeitet, sondern direkt nach der Schmelze zu einem Dünnglas geformt. In alternativen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind die Flachglasfertigungsverfahren vorzugsweise keine Inline-Verfahren.

Bevorzugte Flachglasfertigungsverfahren sind das Down Draw- und das Overflow Fusion-Verfahren sowie das Wiederziehen. Das Down Draw- sowie das Overflow Fusion-Verfahren sind besonders bevorzugt. Das Down Draw-Verfahren ist in WO 02/051757 A2 und das Overflow Fusion-Verfahren in WO 03/051783 A1 beschrieben.

Im Down Draw-Verfahren wird eine Glasschmelze, die aus einem Ziehtank durch eine Düse fließt, ggf. unter Verwendung eines Leitkörpers zu einem Glasband geformt, welches von seitlich angeordneten Walzen auf die gewünschte Dicke und Breite nach unten gezogen wird.

Im Overflow Fusion-Verfahren wird eine Glasschmelze in eine Überlaufwanne geleitet, aus der die Glasschmelze an mindestens zwei Seiten über den Rand läuft (Overflow). Die beiden Bänder herabfließender Glasschmelze laufen an den Wänden der Überlaufwanne hinab und vereinigen sich (Fusion) am unteren Teil der spitz zulaufenden Wände zu einem Glasband.

In beiden Verfahren wird die Glasschmelze relativ lang in einem flüssigen Zustand gehalten und bewegt. Dadurch ist die Gefahr der Kristallisation vergleichsweise hoch. Somit muss der Aspekt der Kristallisation besonders beachtet werden. Ein anderer wichtiger Aspekt ist das Temperatur-Viskositäts-Profil der Gläser. Die Verarbeitung gelingt wesentlich besser, wenn die Gläser mit abnehmender Temperatur nicht zu schnell zu dickflüssig werden und die Verarbeitungstemperatur nicht zu hoch ist. Die Gläser dieser Erfindung haben diese Eigenschaften, wodurch die Prozessführung stabiler gestaltet

werden kann sowie die Standzeit der verwendeten Produktionsgeräte (Zieh-tanks, Overflow Fusion-Rinne etc.) merklich gesteigert werden kann.

In alternativen Ausführungsformen ist das Wiederziehen ein bevorzugtes Flachglasfertungsverfahren. Beim Wiederziehen wird ein Glasstück partiell erwärmt und über geeignete mechanische Betriebsmittel in die Länge gezogen. Beim Wiederziehen von Gläsern wird in der Regel eine längliche Vorform einseitig in eine Halterung eingespannt und am anderen Ende erwärmt. Sobald das Glas verformbar wird, wird dieses durch Aufbringen eines Zugs auf das in der Halterung eingespannte Ende der Vorform ausgezogen. Beim Wiederziehen wird aus einer Vorform mit einer Breite B und einer Dicke D ein Dünnglas mit einer Breite b und einer Dicke d hergestellt. Bevorzugt ist das Verhältnis b/d größer als das Verhältnis B/D .

Für das Wiederziehen bestehen noch höhere Anforderungen an die Kristallisationsbeständigkeit der verarbeiteten Gläser als für andere Flachglasfertungsverfahren, da Teile der Vorform für längere Zeit bei einer Temperatur gehalten werden müssen, die das Kristallwachstum ermöglicht. Zudem hat das Glas der Vorform im Herstellungsprozess schon einmal das Kristallwachstumsgebiet durchlaufen, so dass bereits vergrößerte Keime im Glas vorhanden sein können, die zu einer beschleunigten Kristallisation beitragen. Klassisch-optische Gläser sind aufgrund ihrer geringen Kristallisationsbeständigkeit daher kaum für das Wiederziehen geeignet. Darüber hinaus sollten Gläser für das Wiederziehen ein besonders „langes“ Viskositätsprofil aufweisen. Die Viskosität sollte sich also bei kleineren Temperaturschwankungen nur geringfügig ändern, damit das Wiederziehen unter möglichst konstanten Viskositätsbedingungen erfolgen kann. Ansonsten kann es zu merklichen Qualitätseinbußen des wiedergezogenen Glases kommen, insbesondere durch ungewollte Schwankungen der Glasdicke.

Das Dünnglas der vorliegenden Erfindung weist bevorzugt die für das Wiederziehen vorteilhafte hohe Kristallisationsbeständigkeit auf. Das Dünnglas

der vorliegenden Erfindung weist bevorzugt das für das Wiederziehen vorteilhafte „lange“ Viskositätsprofil auf.

Bevorzugt kann die Wiederziehbarkeit des Glases durch erfindungsgemäße Wiederziehparameter verbessert werden.

Um der Kristallisation entgegenzuwirken, ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass die Höhe der Verformungszone der Vorform möglichst klein ist. Dadurch kann erreicht werden, dass Kristallisation ermöglichende Temperaturbereiche nur kurz durchlaufen werden. Die Verformungszone ist der Bereich, in dem die Vorform eine Dicke zwischen $0,95 \cdot D$ und $1,05 \cdot d$ aufweist. Es ist also ein Bereich, in welchem das Glas sich verformt. Die Dicke ist kleiner als die ursprüngliche Dicke D , die finale Dicke d ist aber noch nicht erreicht. Die Verformungszone der Vorform kann beispielsweise eine Verformungstemperatur annehmen, bei der das Glas eine Viskosität zwischen 10^4 dPas und 10^8 dPas aufweist. Die Verformungszone weist bevorzugt eine Höhe von höchstens $6 \cdot D$ (insbesondere höchstens 100 mm), weiter bevorzugt höchstens $5 \cdot D$ (insbesondere höchstens 40 mm) und besonders bevorzugt höchstens $4 \cdot D$ (insbesondere höchstens 30 mm) auf.

Die Erwärmung der Verformungszone der Vorform auf die Verformungstemperatur wird bevorzugt mit einer Heizeinrichtung erzielt. Bei der Heizeinrichtung kann es sich vorzugsweise um einen elektrischen Widerstandsheizer, eine Brenneranordnung, einen Strahlungsheizer, einen Laser mit oder ohne Laserscanner oder eine Kombination aus diesen handeln. Eine kleine Verformungszone wird bevorzugt dadurch erhalten, dass die Heizeinrichtung Blenden umfasst, die diejenigen Teile der Vorform, die nicht erwärmt werden sollen, abschatten. Alternativ oder zusätzlich kann eine Heizeinrichtung verwendet werden, die eine fokussierte Erwärmung der Vorform erlaubt, wie etwa ein Laser oder ein Laserscanner. Eine weitere alternative Ausführung betrifft eine Heizeinrichtung, die selbst nur eine geringe Höhe hat und sich nah an der Verformungszone befindet, so dass die Wärme nicht wesentlich

in nicht zu erwärmende Bereiche vordringt. Zusätzlich kann eine Kühleinrichtung vorgesehen sein, die vorzugsweise direkt hinter der Heizeinrichtung angeordnet ist. Dadurch wird das Glas vorzugsweise direkt nach dem Verformen auf eine Viskosität $>10^9$ dPas gebracht, so dass es sich nicht mehr nennenswert verformt. Diese Abkühlung erfolgt vorzugsweise so, dass sich eine Viskositätsänderung von mindestens 10^6 dPas/s ergibt. Dadurch kann das Glas schnell auf Temperaturen unterhalb des Kristallwachstumsgebiets abgekühlt werden.

Besonders bevorzugt ist die Heizeinrichtung ein Laser mit oder ohne Laserscanner, ganz besonders bevorzugt ein Laser mit Laserscanner. Wie oben beschrieben trägt die fokussierte Erwärmung der Vorform mit einem Laser zu einer möglichst kleinen Verformungszone bei. Darüber hinaus kann mit einem Laser der Wärmeeintrag in das Glas besonders exakt eingestellt werden. Somit lässt sich mit einem Laser die Temperatur der Verformungszone besonders exakt einstellen. Mit einem Laser können also temperaturbedingte Viskositätsschwankungen minimiert werden, so dass Dünnglas mit geringerer Variabilität der Glasdicke erhalten werden kann.

Der Laser kann mit hoher Frequenz über die Breite der Vorform geleitet und dabei in seiner Leistung entsprechend der zu erreichenden Wärmezufuhr verändert werden. Die im Laserstrahl enthaltene Lichtenergie kann sehr fein dosiert und gerichtet werden, sodass sie in kleinen wählbaren Bereichen direkt von der Vorform absorbiert werden kann. Das Temperaturprofil kann feiner gestaltet und die Beeinflussung der Vorform in kleineren Bereichen, d. h. in feinerer Auflösung, vorgenommen werden, was schließlich zur Verbesserung der Qualität des gezogenen Dünnglases führt. Der Anteil an zugeführter Wärme wird dabei bevorzugt durch die entsprechend gewählte Leistung des Laserstrahles geregelt.

Die Frequenz des Laserstrahles, mit der dieser über die Breite der Vorform hin und her bewegt wird, kann bevorzugt so hoch gewählt werden, dass dies

einer quasi stabilen Wärmezufuhr gleichkommt. Zudem kann dadurch die Dosierung der Lichtenergie viel exakter vorgenommen werden. All dies wirkt sich auf die Qualität des gezogenen Dünnglases vorteilhaft aus. Bevorzugt ist die Frequenz des Laserstrahls größer als 5 kHz, weiter bevorzugt größer als 8 kHz, noch weiter bevorzugt größer als 10 kHz, besonders bevorzugt größer als 12 kHz, ganz besonders bevorzugt größer als 15 kHz.

Bevorzugt wird der Laserstrahl von einem CO₂-Laser mit einer Wellenlänge in einem Bereich von 9 µm bis 12 µm, weiter bevorzugt mit einer Wellenlänge in einem Bereich von 10 µm bis 11 µm, besonders bevorzugt mit einer Wellenlänge von etwa 10,6 µm erzeugt. Bevorzugt wird der Laserstrahl mittels eines Scanners über die Vorform bewegt.

Die Auflösung der selektiven Wärmezufuhr in die Vorform ist nach einer bevorzugten Ausgestaltung so festgelegt, dass der Laserstrahl von einem optischen System erzeugt wird, dessen Fokus mit etwa 1 mm² in der Vorform zur Wirkung kommt.

Bei den üblichen Ziehgeschwindigkeiten handelsüblicher Flachglas-Herstellungsanlagen wird nach einer bevorzugten Ausgestaltung so verfahren, dass der Laserstrahl bei einer Ziehgeschwindigkeit von 0,3 bis 10 m/min und einer Frequenz größer als 10 kHz über die Breite 0,5 bis 1 m der Vorform geführt wird.

Erfindungsgemäß ist auch ein Schichtverbund, der wenigstens eines der Dünngläser dieser Erfindung umfasst. Der Schichtverbund ist vorzugsweise transparent oder mindestens zu einer Seite hin transparent.

Der erfindungsgemäße Schichtverbund umfasst vorzugsweise eine Halbleiterschicht und zwei Elektroden. Eine Elektrode kann dabei eine leitfähige transparente Oxidschicht (z.B. ITO) oder auch eine Elektrode aus Silbernanodrähten sein, die durch ihre Anordnung eine elektrische Leitung ermöglichen. Der Schichtverbund umfasst ferner bevorzugt eine Substrat- oder

Superstratschicht, wobei die Substratschicht bzw. Superstratschicht das erfindungsgemäße Dünnglas umfasst oder daraus besteht.

Da die erfindungsgemäßen Dünngläser in der Regel sehr alkalimetalloxidarm sind, kann in einer bevorzugten Ausführung des Schichtverbunds auf eine Sperr- oder Barrierschicht zwischen Dünnglas und Halbleiterschicht verzichtet werden. Diese Sperrschicht ist bei bestimmten Halbleiterschichten normalerweise notwendig um eine Diffusion von Alkaliionen in die Halbleiterschicht zu vermeiden. Alkaliionen, die in die Halbleiterschicht diffundieren, können zu Defekten bis hin zum kompletten Ausfall des Systems führen (z.B. bei Anwendungen im TFT-Display).

Auch ein System mit Glassubstraten auf beiden Seiten des Schichtverbundes ist möglich, besonders bevorzugt bei transparenten OLED-Beleuchtungssystemen, oder auch, um mit dem Glas eine hermetische Verkapselung eines OLED- oder PV-Systems zu erreichen.

In bevorzugten Ausführungsformen wird der Schichtverbund für den Aufbau eines lichterzeugenden OLED-Systems verwendet.

Ein erfindungsgemäßer Schichtverbund mit dem erfindungsgemäßen Dünnglas als Substrat- oder Superstratschicht ist allgemein besonders geeignet für alle Anwendungen bei denen Strahlung wie z.B. sichtbares Licht, UV-, IR- oder sonstige Strahlung durch das System geleitet werden soll und eine bzw. mehrere Schichten einen erhöhten Brechungsindex aufweisen, wobei es an der Grenzfläche zwischen der bzw. den Schichten zu Reflexionen kommen kann.

Dies sind z.B. ganz allgemein optische und insbesondere Halbleiteranwendungen z.B. OLED-Systeme (als Display und insbesondere auch zur Flächenbeleuchtung als Leuchtmittel). Eine andere Halbleiteranwendung ist z.B. Dünnschicht-Photovoltaik, besonders bevorzugt organische Dünnschicht-PV.

In alternativen Ausführungsformen können die erfindungsgemäßen Schichtverbunde auch in Solarmodulen oder als Solarmodule zum Einsatz kommen. Es liegt auf der Hand, dass mit Hilfe der erfindungsgemäß verwendeten Gläser auch für Solarmodule vorteilhafte Eigenschaften im Schichtverbund erzielt werden können, weil es auch dort auf den ungehinderten Durchgang von Licht durch ein Substratglas ankommt. Folglich können unter Verwendung der Schichtverbunde Solarmodule mit verbessertem Wirkungsgrad erhalten werden. Auch in solchen Solarmodulen wird der Schichtverbund zusammen mit Elektroden eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Dünnglas ist über ein Flachglasfertigungsverfahren herstellbar. Unter „Flachglasfertigungsverfahren“ wird erfindungsgemäß bevorzugt ein Prozess verstanden, der Zugang zu Glas in dem im Weiteren beschriebenen Aspektverhältnis (Dicke zu Flächenausdehnung) von Scheiben gewährt. Diese Scheiben zeichnen sich durch minimale Dicken von 0,02 mm (Dünnstgläser) über Standarddicken von 0,1 - 1 mm, bis hin zu Dicken von 3 mm aus. Die Breiten liegen vorzugsweise zwischen 0,1 bis 3 m. Die Art des Flachglasfertigungsverfahrens variiert mit dem angestrebten Aspektverhältnis zwischen den oben beschriebenen bevorzugten Verfahren und verwandten Prozessen. Dadurch wird erfindungsgemäß die erforderliche Dicke des Dünnglases in der Substratschicht erreicht. Mit üblichen optischen Gläsern, die einen Brechungsindex von $>1,6$ aufweisen, können diese Flachglasfertigungsverfahren nicht durchgeführt werden, weil sie Komponenten enthalten bzw. Zusammensetzungen aufweisen, welche zu einer geringen Kristallisationsstabilität der Gläser führen.

Die Substratschicht im Schichtverbund weist vorzugsweise eine Schichtdicke von weniger als 3 mm auf. Weiter bevorzugt beträgt diese Schichtdicke weniger als 2 mm und besonders bevorzugt weniger als 1 mm oder weniger als 0,5 mm. In der bevorzugten flexiblen Form des Schichtaufbaus beträgt die Schichtdicke bevorzugt $<500\text{ }\mu\text{m}$, besonders bevorzugt $<200\text{ }\mu\text{m}$. Dies ist vorteilhaft, weil die Elastizität des Glases mit sinkender Dicke steigt. Der

Schichtverbund würde also mit steigender Dicke insgesamt weniger elastisch. Wird die Schichtdicke aber zu klein gewählt, erschwert sich zum einen die Verarbeitbarkeit, zum anderen wird der Schichtverbund insgesamt weniger resistent gegen Beschädigung. Daher beträgt die Schichtdicke der Substratschicht vorzugsweise wenigstens 0,03 mm und weiter bevorzugt wenigstens 0,05 mm. Die vorteilhafte Elastizität des Dünnglases wird durch geeignete Auswahl der Inhaltsstoffe erzielt.

Der Schichtverbund ist vorzugsweise Bestandteil eines OLED-Beleuchtungssystems (Leuchtmittel). Erfindungsgemäß ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Gläser als Substratgläser für eine OLED bzw. in einem OLED Beleuchtungssystem.

Erfindungsgemäß ist auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Glases in Form eines Dünnglases als Substrat oder Superstrat, insbesondere in einem Schichtverbund mit einer Halbleiterschicht. Bevorzugt erfolgt die Verwendung in einem oben beschriebenen Schichtverbund.

Beispiele

Die folgenden Beispiele in den Tabellen 1 bis 3 zeigen Synthesezusammensetzungen der Dünngläser dieser Erfindung sowie einige Parameter, die diesen Gläsern eigen sind. Die Angaben sind in Gew.-%. Alle Beispielgläser konnten mit erfindungsgemäßen Flachglasfertigungsverfahren zu Dünngläsern dieser Erfindung verarbeitet werden, ohne dass Kristallisation auftrat.

Tabelle 1

	G01	G02	G03	G04	G05	G06	G07	G08	G09
SiO ₂	30,0	25,0	30,0	30,0	30,0	20,0	24,0	24,0	25,0
B ₂ O ₃	6,0	15,0	6,0	6,0	6,0	15,0	6,0	6,0	15,0
Na ₂ O		3,0		3,0		3,0	3,0	3,0	3,0
MgO				5,0	5,0	5,0			
CaO			7,0				7,0		7,0
BaO	38,0	40,0	35,0	15,0	34,0	40,0	36,0	27,0	15,0
ZnO	7,0			7,0					7,0
TiO ₂	2,0	10,0	2,0	2,0	10,0	2,0	2,0	10,0	8,0
ZrO ₂	2,0	2,0	10,0	2,0	10,0	10,0	2,0	10,0	10,0
Nb ₂ O ₅				5,0	5,0		5,0		5,0
La ₂ O ₃	15,0			15,0			15,0	15,0	
Ta ₂ O ₅		5,0	5,0	5,0					
GeO ₂			5,0	5,0		5,0		5,0	5,0
Sb ₂ O ₃	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
n _d	1,69	1,70	1,69	1,69	1,74	1,67	1,71	1,76	1,71
v _d	49,1	39,7	46,8	44,0	36,5	48,3	44,9	37,0	38,2
α _{20/300} [ppm/K]	8,1	8,2	7,5	7,3	7,0	8,6	10,1	8,1	7,0
T _g [°C]	663	620	714	623	694	587	592	653	592
T _m [°C]	1128	995	1194	1094	1136	1027	1045	1103	1013

Tabelle 2

	G10	G11	G12	G13	G14	G15	G16	G17	G18
SiO ₂	17,1	17,1	17,1	17,1	17,1	24,2	28,0	25,0	23,9
B ₂ O ₃	12,9	12,9	12,9	12,9	12,9	10,9	6,0	10,0	6,1
Na ₂ O			3,0		3,0	1,5			1,7
MgO		5,0	5,0	5,0	5,0	2,4			
CaO		7,0	7,0		7,0	3,5	7,0		6,1
BaO	40,0	37,0	16,0	28,0	20,0	26,6	20,0	28,0	32,9
ZnO		7,0	7,0	7,0		3,5	7,0		
TiO ₂	10,0	2,0	2,0	10,0	10,0	6,0	10,0	2,0	10,2
ZrO ₂	2,0	2,0	10,0	10,0	10,0	6,0	2,0	10,0	
Nb ₂ O ₅	5,0	5,0			5,0	2,5	5,0	5,0	2,1
La ₂ O ₃	8,0		15,0			7,8	10,0	15,0	8,4
Ta ₂ O ₅		5,0	5,0	5,0	5,0	2,5	5,0	5,0	3,9
GeO ₂	5,0			5,0	5,0	2,5			4,7
Sb ₂ O ₃	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
n _d	1,77	1,71	1,72	1,76	1,76	1,72	1,76	1,73	1,75
v _d	36,1	44,4	44,8	36,2	35,2	41,3	35,8	42,5	37,6
α _{20/300} [ppm/K]	8,1	9,1	8,8	7,0	8,2	7,8	7,3	6,8	8,9
Tg [°C]	647	603	581	623	610	635	656	687	650
Tm [°C]	989	951	962	1006	984	1044	1093	1164	1045

Tabelle 3

	G19	G20	G21	G22	G23	G24	G25
SiO ₂	23,8	30,3	29,8	29,7	28,0	30,0	28,5
B ₂ O ₃	6,3		1,1	0,3	2,0		1,5
Na ₂ O		2,1	2,0	0,1		2,9	2,9
MgO							0,7
CaO	6,2	5,3	6,8	5,8	6,0	6,3	7,0
BaO	37,0	25,7	29,4	33,8	34,9	24,5	39,4
ZnO				0,3		2,3	
TiO ₂	14,2	9,6	11,2	10,3	9,4	12,1	10,0
ZrO ₂		4,6	2,4	4,1	4,1	5,0	2,1
Nb ₂ O ₅	1,8	1,4	5,0	3,5	0,3		5,0
La ₂ O ₃	3,4	10,1	7,7	10,5	13,9	10,1	2,9
Ta ₂ O ₅	1,2	4,1					
GeO ₂	6,1	6,8	4,6	1,6	1,4	6,8	
Sb ₂ O ₃	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
n _d	1,76	1,74	1,75	1,76	1,75	1,75	1,74
v _d	34,9	37,4	36,1	37,0	39,2	36,5	37,5
α _{20/300} [ppm/K]	8,5	8,1	8,6	8,4	8,7	8,5	9,7
T _g [°C]	680	714	692	745	740	688	643
T _m [°C]	1051	1191	1131	1183	1160	1141	1089

Ansprüche

1. Dünnglas mit einem Brechungsindex von mehr als 1,60 umfassend die folgenden Komponenten in Gew.-%

	von	bis
SiO ₂	15	37,5
BaO	15	40
TiO ₂	2	15
Nb ₂ O ₅	0	7
La ₂ O ₃	0	18
ZnO	0	9
Al ₂ O ₃ + SrO	0	< 2

wobei das Gewichtsverhältnis von BaO zu TiO₂ wenigstens 1,5 beträgt.

2. Dünnglas nach Anspruch 1 umfassend die folgenden Komponenten in Gew.-%

	von	bis
SiO ₂	15	37,5
B ₂ O ₃	0	17
Na ₂ O	0	5
K ₂ O	0	10
MgO	0	5
CaO	0	10
SrO	0	< 2
BaO	15	40
ZnO	0	9
TiO ₂	2	15
ZrO ₂	0	10

Nb_2O_5	0	7
La_2O_3	0	18
Ta_2O_5	0	7
GeO_2	0	9

3. Dünnglas nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Summe der Gehalte von BaO, SrO, CaO, MgO und ZnO wenigstens 20 Gew.-% beträgt.
4. Dünnglas nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche umfassend die folgenden Komponenten in Gew.-%:

	von	bis
SiO_2	30	37,5
BaO	21	38
TiO_2	2	11
ZrO_2	2	7,5
La_2O_3	5	15

5. Dünnglas nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Dünnglas weniger als 0,1 Gew.-% Al_2O_3 enthält.
6. Dünnglas nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche mit einem La_2O_3 -Gehalt von wenigstens 3 Gew.-%.
7. Dünnglas nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, mit wenigstens einer feuerpolierten Oberfläche.
8. Schichtverbund, insbesondere OLED, umfassend ein Dünnglas nach einem der vorhergehenden Ansprüche und wenigstens eine Halbleiterschicht.
9. Verfahren zur Herstellung eines Dünnglases nach einem der Ansprüche 1 bis 7 mit den Schritten

- a. Schmelzen eines Glasgemenges, das die folgenden Komponenten in Gew.-% umfasst

	von	bis
SiO ₂	15	37,5
BaO	15	40
TiO ₂	2	15
Nb ₂ O ₅	0	7
La ₂ O ₃	> 5	18
ZnO	0	9
Al ₂ O ₃ + SrO	0	< 2

- b. Verarbeiten der Glasschmelze oder des aus der Glasschmelze erhaltenen Glases zu einem Dünnglas.
10. Verwendung eines Glases nach einem der Ansprüche 1 bis 7 in Form eines Dünnglases als Substrat oder Superstrat.

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE
beim Internationalen Büro eingegangen am 09. Dezember 2015 (09.12.2015)

1. Dünnglas mit einem Brechungsindex von mehr als 1,60 umfassend die folgenden Komponenten in Gew.-%

	von	bis
SiO ₂	15	37,5
BaO	15	40
TiO ₂	2	15
Nb ₂ O ₅	0	7
La ₂ O ₃	0	18
ZnO	0	9
Al ₂ O ₃ + SrO	0	<2

wobei das Gewichtsverhältnis von BaO zu TiO₂ wenigstens 1,5 beträgt.

2. Dünnglas nach Anspruch 1 umfassend die folgenden Komponenten in Gew.-%

	von	bis
SiO ₂	15	37,5
B ₂ O ₃	0	17
Na ₂ O	0	5
K ₂ O	0	10
MgO	0	5
CaO	0	10
SrO	0	<2
BaO	15	40
ZnO	0	9
TiO ₂	2	15
ZrO ₂	0	10

Nb ₂ O ₅	0	7
La ₂ O ₃	0	18
Ta ₂ O ₅	0	7
GeO ₂	0	9

3. Dünnglas nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Summe der Gehalte von BaO, SrO, CaO, MgO und ZnO wenigstens 20 Gew.-% beträgt.
4. Dünnglas nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Dünnglas eine Dicke von weniger als 2 mm aufweist.
5. Dünnglas nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Dünnglas eine Dicke von höchstens 0,8 mm aufweist.
6. Dünnglas nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche umfassend die folgenden Komponenten in Gew.-%:

	von	bis
SiO ₂	30	37,5
BaO	21	38
TiO ₂	2	11
ZrO ₂	2	7,5
La ₂ O ₃	5	15

7. Dünnglas nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Dünnglas weniger als 0,1 Gew.-% Al₂O₃ enthält.
8. Dünnglas nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche mit einem La₂O₃-Gehalt von wenigstens 3 Gew.-%.
9. Dünnglas nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, mit wenigstens einer feuerpolierten Oberfläche.

10. Schichtverbund, insbesondere OLED, umfassend ein Dünnglas nach einem der vorhergehenden Ansprüche und wenigstens eine Halbleiterschicht.
11. Verfahren zur Herstellung eines Dünnglases nach einem der Ansprüche 1 bis 9 mit den Schritten
- a. Schmelzen eines Glasgemenges, das die folgenden Komponenten in Gew.-% umfasst

	von	bis
SiO ₂	15	37,5
BaO	15	40
TiO ₂	2	15
Nb ₂ O ₅	0	7
La ₂ O ₃	>5	18
ZnO	0	9
Al ₂ O ₃ + SrO	0	<2

- b. Verarbeiten der Glasschmelze oder des aus der Glasschmelze erhaltenen Glases zu einem Dünnglas.
12. Verwendung eines Glases nach einem der Ansprüche 1 bis 9 in Form eines Dünnglases als Substrat oder Superstrat.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/066018

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C03C3/062 C03C3/064 C03C3/066 C03C3/068 C03B29/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C03C C03B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 31 580 C1 (SCHOTT GLASWERKE [DE]) 20 November 1997 (1997-11-20) column 4; example 2; table 1 -----	1-10
X	DE 41 01 365 C1 (SCHOTT GLASWERKE [DE]) 16 April 1992 (1992-04-16) examples 1-6; table 1 -----	1-10
X	DE 28 02 223 A1 (HOYA CORP) 3 August 1978 (1978-08-03) page 7; example 7; table 1 -----	1-10
A	DE 10 2013 102848 B3 (SCHOTT AG [DE]) 6 February 2014 (2014-02-06) paragraphs [0005] - [0015], [0076]; examples 1-18 -----	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 September 2015

Date of mailing of the international search report

24/09/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lecerf, Nicolas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/066018

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19631580	C1	20-11-1997	NONE

DE 4101365	C1	16-04-1992	DE 4101365 C1 16-04-1992
		FR 2671794 A1	24-07-1992
		GB 2251854 A	22-07-1992

DE 2802223	A1	03-08-1978	DE 2802223 A1 03-08-1978
		JP S594390 B2	30-01-1984
		JP S5392816 A	15-08-1978
		US 4179300 A	18-12-1979

DE 102013102848 B3	06-02-2014	CN 104058589 A	24-09-2014
		DE 102013102848 B3	06-02-2014
		FR 3003559 A1	26-09-2014
		JP 2014196238 A	16-10-2014
		KR 20140115270 A	30-09-2014
		TW 201500317 A	01-01-2015
		US 2014284577 A1	25-09-2014

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C03C3/062 C03C3/064 C03C3/066 C03C3/068 C03B29/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C03C C03B		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 196 31 580 C1 (SCHOTT GLASWERKE [DE]) 20. November 1997 (1997-11-20) Spalte 4; Beispiel 2; Tabelle 1 -----	1-10
X	DE 41 01 365 C1 (SCHOTT GLASWERKE [DE]) 16. April 1992 (1992-04-16) Beispiele 1-6; Tabelle 1 -----	1-10
X	DE 28 02 223 A1 (HOYA CORP) 3. August 1978 (1978-08-03) Seite 7; Beispiel 7; Tabelle 1 -----	1-10
A	DE 10 2013 102848 B3 (SCHOTT AG [DE]) 6. Februar 2014 (2014-02-06) Absätze [0005] - [0015], [0076]; Beispiele 1-18 -----	1-10
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
15. September 2015		24/09/2015
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Lecerf, Nicolas

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/066018

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19631580	C1	20-11-1997	KEINE
DE 4101365	C1	16-04-1992	DE 4101365 C1 16-04-1992 FR 2671794 A1 24-07-1992 GB 2251854 A 22-07-1992
DE 2802223	A1	03-08-1978	DE 2802223 A1 03-08-1978 JP S594390 B2 30-01-1984 JP S5392816 A 15-08-1978 US 4179300 A 18-12-1979
DE 102013102848 B3	06-02-2014	CN 104058589 A 24-09-2014 DE 102013102848 B3 06-02-2014 FR 3003559 A1 26-09-2014 JP 2014196238 A 16-10-2014 KR 20140115270 A 30-09-2014 TW 201500317 A 01-01-2015 US 2014284577 A1 25-09-2014	