



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I410384 B

(45)公告日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：098135206

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 10 月 16 日

(51)Int. Cl. : C03B5/16 (2006.01) C03C3/23 (2006.01)

(30)優先權：2008/10/20 美國 61/106,730

2009/07/16 美國 12/504,276

(71)申請人：康寧公司(美國) CORNING INCORPORATED (US)

美國

(72)發明人：布汗特 羅伯史考特 BURKHALTER, ROBERT SCOTT (US)；藍伯森 里沙安
 LAMBERSON, LISA ANN (US)；模瑞 羅伯米企 MORENA, ROBERT MICHAEL
 (US)；項母港 夏馬拉 SHANMUGAM, SHYAMALA (US)；史密司 查里馬利
 SMITH, CHARLENE MARIE (US)

(74)代理人：李世章；蔡坤財

(56)參考文獻：

CN 1915877A

審查人員：鐘文宏

申請專利範圍項數：22 項 圖式數：9 共 0 頁

(54)名稱

形成乾式玻璃系玻璃料之方法

METHOD FOR FORMING A DRY GLASS-BASED FRIT

(57)摘要

本發明揭示出乾式玻璃系之玻璃料以及製造乾式玻璃料的方法。在一項實施例中，乾式玻璃料包含釩、磷以及金屬鹵化物。鹵化物可為例如氟或氯。在另一項實施例中，製造乾式玻璃料包含煅燒玻璃料之批料，在惰性氣體例如氮氣中熔融批料。在另一項實施例中，製造乾式玻璃料之方法包含煅燒玻璃料之批料，在空氣中熔融批料。

A dry glass-based frit, and methods of making a dry glass frit are disclosed. In one embodiment a dry glass frit comprises vanadium, phosphorous and a metal halide. The halide may be, for example, fluorine or chlorine. In another embodiment, a method of producing a dry glass frit comprises calcining a batch material for the frit, then melting the batch material in an inert atmosphere, such as a nitrogen atmosphere. In still another embodiment, a method of producing a dry glass frit comprises calcining a batch material for the frit, then melting the batch material in an air atmosphere, such as a nitrogen atmosphere.

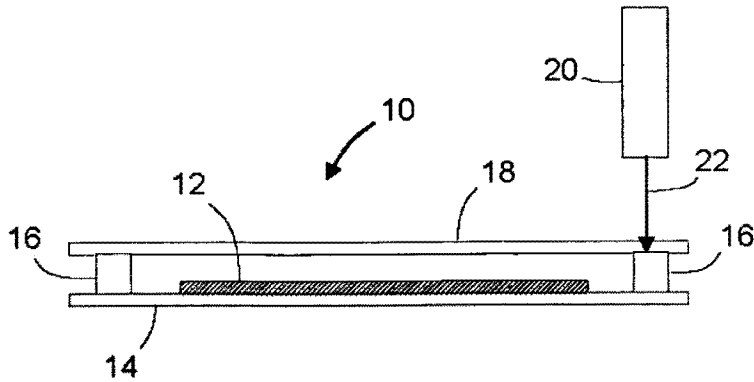


圖 1

- 10 . . . 有機發光二極體顯示器
- 12 . . . 光子材料
- 14 . . . 第一玻璃基板(背板)
- 16 . . . 玻璃料
- 18 . . . 第二玻璃基板
- 20 . . . 輻射源
- 22 . . . 雷射光束

公告本

發明摘要

年 月 日修正本
102 7 11

※ 申請案號：098135206

※ 申請日：2009 年 10 月 16 日

※IPC 分類：C03 B5/16 (2006.01)

C03 C3/23 (2006.01)

【發明名稱】（中文/英文）

形成乾式玻璃系玻璃料之方法

METHOD FOR FORMING A DRY GLASS-BASED FRIT

【中文】

本發明揭示出乾式玻璃系之玻璃料以及製造乾式玻璃料的方法。在一項實施例中，乾式玻璃料包含釩、磷以及金屬鹵化物。鹵化物可為例如氟或氯。在另一項實施例中，製造乾式玻璃料包含煅燒玻璃料之批料，在惰性氣體例如氮氣中熔融批料。在另一項實施例中，製造乾式玻璃料之方法包含煅燒玻璃料之批料，在空氣中熔融批料。

【英文】

A dry glass-based frit, and methods of making a dry glass frit are disclosed. In one embodiment a dry glass frit comprises vanadium, phosphorous and a metal halide. The halide may be, for example, fluorine or chlorine. In another embodiment, a method of producing a dry glass frit comprises calcining a batch material for the frit, then melting the batch material in an inert atmosphere, such as

a nitrogen atmosphere. In still another embodiment, a method of producing a dry glass frit comprises calcining a batch material for the frit, then melting the batch material in an air atmosphere, such as a nitrogen atmosphere.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

10	有機發光二極體顯示器
12	光子材料
14	第一玻璃基板(背板)
16	玻璃料
18	第二玻璃基板
20	輻射源
22	雷射光束

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

形成乾式玻璃系玻璃料之方法

METHOD FOR FORMING A DRY GLASS-BASED FRIT

【技術領域】

【0001】 本發明係關於形成為無機玻璃系之乾式玻璃料的方法。特別是，本發明係關於形成適合使用作為玻璃封裝密封介質之乾式無機玻璃系玻璃料的方法。

【先前技術】

【0002】 電致發光裝置諸如有機發光二極體裝置通常於其製造時係使用大尺寸的玻璃主(母)片在單一元件中形成多數裝置。亦即，這些裝置被膠封在兩片大玻璃片或玻璃板之間以形成一複合元件，之後再從複合元件裁切出個別裝置。複合元件的每一裝置包括一密封，其係環繞該個別裝置的有機發光二極體的周緣，而將頂板與底板密封成一體，並保護設置於其內的有機發光二極體，因為有些裝置尤其是有機發光二極體在含有氧氣與水氣的情況中會劣化，而周圍環境中隨時可見氧氣與水氣。電致發光裝置可使用例如環氧樹脂類的黏著劑加以密封；新近幾年亦使用玻璃料經加熱熔化後形成兩玻璃板間的密封。

【0003】 玻璃料密封裝置展現某些高於黏劑密封裝置的優點，尤其是它優異的氣密性，使裝置內不需再密封用以排除污染物的吸氣劑。因此，與黏劑密封裝置所能達到的使用壽命比較時，玻璃料密封裝置可以提供更長的壽命。儘管如此，目前已發現由於玻璃料中包含的水氣會在密封過程中被釋放到包覆有機發光材料的凹孔內，所以玻璃料密封裝置可能難免劣化。

【發明內容】

【0004】 本發明揭露用以形成適於密封電子裝置的乾式玻璃系玻璃料的方法，尤其是包含有機材料的電子裝置，諸如有機發光二極體顯示器、有機發光二極體照明板與一些類別的有機太陽能光電裝置。

【0005】 在一實施例中，係揭示一種形成乾式玻璃料的方法，其包括：形成一包含釩與磷的批料；在一調節步驟中將批料加熱至大約 450°C 至大約 550°C 之間的溫度並維持至少一小時；在調節步驟後熔融批料以形成一玻璃熔體；冷卻玻璃熔體以形成玻璃；其中，玻璃的 OH 含量以直接插入探針質譜測定法測量時係等於或小於大約 20ppm。

【0006】 在另一實施例中，係揭示一種用於形成玻璃系玻璃料的玻璃粉末，其中，該種玻璃粉末包括釩、磷與金屬鹵化物。

【0007】 在另一實施例中，係揭示一種用於形成玻璃系玻璃料的玻璃粉末，其中，該種玻璃粉末包括五氧化二釩、五氧

化二磷、及金屬鹵化物。

【0008】 在另一實施例中，係揭示一種玻璃料的形成方法，其包括：形成一包括五氧化二釩、五氧化二磷及金屬鹵化物的批料；在一調節步驟中將批料加熱至大約 450℃ 至大約 550℃ 之間的溫度並維持大約至少一小時；在調節步驟後熔融批料以形成一玻璃熔體；冷卻玻璃熔體以形成玻璃；其中，玻璃的 OH 含量係大約等於或小於 20ppm。

【圖式簡單說明】

【0009】 圖 1 為包含有機材料範例性玻璃封裝之斷面圖。

【0010】 圖 2 為透射率作為一般 β -OH 量測波數的函數之曲線圖。

【0011】 圖 3 為量測經釋出之水氣的 DIP-MS 裝置示意圖。

【0012】 圖 4 為依據本發明實施例標準加熱計劃之曲線圖。

【0013】 圖 5 為依據本發明實施例加壓加熱計劃之曲線圖。

【0014】 圖 6 為對玻璃料組成份 C₁ 手工粗磨試樣進行 DIP-MS 量測之曲線圖，顯示水份的萃取離子層析圖。

【0015】 圖 7 為如圖 6 所進行對照組 DIP-MS 量測之結果曲線圖，但是並無試樣，顯示出圖 6 中所顯現的情況(尖波)與在 400-700℃ 溫度上昇過程中結構性水份種類釋出氣體相關。

【0016】 圖 8 為對照組(非乾式)玻璃料組成份 C₁ 手工粗磨試樣進行 DIP-MS 量測之曲線圖，與並未顯示尖峰之試樣 C₂ 作比較，其顯示出在 400-700℃ 溫度上昇過程中結構性水份種類之釋出氣體。

【0017】 圖 9 為相片圖，其顯示出在 485°C 煨燒(左邊)以及 600°C 煨燒(右邊)後對照批料組成份之熔融石英坩堝。

【實施方式】

【0018】 在下列詳細說明中，揭示出特定細節之範例性實施例提供完全瞭解本發明之原理，其作為說明用途以及並非作為限制用途。因而業界熟知此技術者受益於所揭示內容了解本發明能夠實施於其他實施例中而並不會脫離在此所揭示本發明之內容。除此，為人所熟知之裝置，方法以及材料能夠加以省略而並不會妨礙本發明原理之說明。最後，儘可能地，類似的元件符號代表類似的元件。

【0019】 以氣密性密封的玻璃封裝可用於多種用途，包括各種光子裝置，諸如光學顯示器(例如平面電視、行動電話顯示器、相機顯示器)與太陽能光電裝置(例如太陽能電池)。雖然環氧樹脂密封劑已被廣泛用於一些元件，諸如液晶顯示器，但是更新近的技術發展係在膠封的有機材料，此種材料可用於類似的目的。例如，目前已發現有機發光二極體可應用在顯示裝置與照明裝置二者。同時也已發現有些有機材料可用在太陽能光電領域，其中有機太陽能電池顯示相當樂觀的前景。

【0020】 雖然有機材料提供若干效益，但是構成裝置的有機材料易因曝露在高溫、氧氣及水氣中而受到影響。亦即，當有機材料曝露在大約 100°C 以上的高溫、氧氣或水之中時，會快速降解。因此，必須極其小心地確保採用有機材料的裝置

為氣密密封。密封方法之一包括將有機材料密封在玻璃板之間。無機玻璃特別適於作為包覆有機材料的容器。無機玻璃大致具有環境穩定性，並且高度不滲透水氣與氧氣。然而，所產生的封裝品質係由形成玻璃板間密封的材料而決定。

【0021】 先前技術之裝置經常採用環氧樹脂黏著劑作為玻璃板間的密封介質。液晶顯示器的製作即是一例。然而，對於一些適於用在電子裝置中的有機材料，例如用在前述顯示器、照明板與太陽能光電裝置時，這些有機材料所需的長期氣密性最能經由玻璃板間的玻璃密封來達成。因此，使用無機玻璃系玻璃料已成為有機電子裝置密封介質的選擇。

【0022】 舉例而言但不限於此，有機發光二極體顯示器 10(圖 1)的範例玻璃料密封方法可包括：在第一(背板)玻璃基板 14 上形成光子材料 12。光子材料 12 通常包括一陽極電極與陰極電極(圖中未示)以及置於兩電極間的一層或多層光子材料層(例如有機發光材料)。在該背板基板與第二玻璃(蓋板)基板 18 之間，設置玻璃料 16。該玻璃料例如可先配置在蓋板基板上。在一些實施例中，玻璃料係以膏狀物先配置在蓋板基板 18 上，然後加熱燒結玻璃料使之黏著於蓋板基板。燒結作業可在烘爐中進行。隨後放置蓋板基板 18，使其與背板基板間至少局部呈上下平放對齊，並用輻射源 20 加熱玻璃料諸如使用雷射 20 放射雷射光束 22 軟化玻璃料而在蓋板基板與背板基板之間形成氣密密封，藉此產生容置有機發光二極體的氣密玻璃封裝。

【0023】 通常，玻璃中出現的水份可以分成兩個概括的類

組：一是結構水，另一是表面水。在熔融處理中，結構水的水原子(通常以氫氧基或 OH 離子的型態出現)係附著在形成玻璃的多面體分子結構上，並成為玻璃網狀結構的基本部份；以及例如存在於玻璃球磨研磨過程中存在之表面水在研磨過程中將產生玻璃料本身黏附至由斷裂鍵產生玻璃料顆粒表面上不飽和原子價位置。通常，利用簡易的乾燥處理，諸如加熱玻璃料的玻璃可以去除表面水。而結構水的結合力則強得多，並可於任何乾燥步驟中持續停留在玻璃內。

【0024】 雖然玻璃中出現水份未必會使玻璃的特性劣化(除了中紅外線吸收率增加)，但在玻璃料密封處理的後續加熱期間釋出水份時(釋出氣體)可能會影響到玻璃的商業用途。因水份釋出氣體而受影響的特定應用涉及到玻璃料在密封有機發光二極體裝置上的用途，因為即使是數個 ppm 的水量也對有機發光二極體裝置有極大的影響。在本文述及的水份可能以汽相的形式呈現(諸如釋出氣體期間，或如氫氧基離子、OH 的形式)。

【0025】 在一典型的玻璃料處理中，是用傳統的玻璃形成方法來形成玻璃，例如溶膠-凝膠法或加熱粒狀批料(砂粒)法。隨後可熔融所產生的玻璃製成薄帶狀，然後用球磨研磨成所要的粒徑。例如，3 微米的平均粒徑適合用於製作有機發光二極體裝置。在球磨研磨之後，可將粉末狀玻璃料與填充料混合，使產生的玻璃料混合物具有預定的熱膨脹係數。例如， β 鋰霞石是具有適合熱膨脹係數的填充料。一旦製成前述混合物並預先乾燥之，諸如在一烘爐中加熱混合物，即可依需

要將玻璃料玻璃(或混合後的玻璃料，依情況而定)與有機媒質(例如酯醇)、有機膠合劑(例如乙基纖維素)、及不同的分散劑與表面活性劑混合，以備製膏狀物。接著將玻璃料膏狀物以特定的式樣配置在玻璃基板上，例如形成環圈狀或框狀式樣，在空氣中加熱以燒光有機物質，然後在氮氣中進行後續加熱至 400°C 以預燒結玻璃料。預燒結步驟如其名稱所示，可以固結玻璃料並使玻璃料黏附到(蓋板)基板上。欲使用雷射密封方式將預燒結的基板對接到一個或多個有機發光二極體裝置的基板(背板基板)時，通常係使用雷射橫過固結的玻璃料，加熱並軟化玻璃料；然後當玻璃料冷卻並凝固時，蓋板基板與背板基板間即形成密封。使用雷射密封期間，玻璃料密封劑係加熱到 400°C 以上，並維持至少零點數秒，因此會使玻璃料中的結構水(亦即 OH)釋出，並有可能使有機發光二極體劣化。

【0026】 爲了可在玻璃料後續加熱至 700°C 的過程中，消除玻璃中的水份釋出氣體，研究的努力重點都集中在降低玻璃中的 OH 含量。所利用的方法有兩個：(1)玻璃的組成份變化；及(2)熔融處理的物理變化。量測水的份量時係根據兩種方法：量測 β -OH(主要是測量 OH⁻離子的中紅外線吸收率峰值)與 DIP-MS(直接插入探針質譜測定法)。根據本發明，乾式玻璃(及所產生的乾式玻璃料)之定義係指其 β -OH 值等於或小於約 0.3/mm，或如以直接插入探針質譜測定法量測時係指其 OH 含量等於或小於約 20ppm。較佳是，玻璃含有的 β -OH 值等於或小於約 0.3/mm，且其 OH 含量以直接插入探針質譜測

定法量測時等於或小於約 20ppm。較佳是，當玻璃再加熱至 700℃ 時，不論是手工粗磨的粉末或是球磨研磨出的細粉末(3 微米)以 DIP-MS 量測時都不會出現含有可測感水份的釋出氣體。

【0027】 β -OH 量測是在退火玻璃碎片上進行的，玻璃已先研磨並拋光成 0.1-0.4mm 之厚度。 β -OH 量測可提供有關玻璃內氫氧基離子總濃度的數據，而不只是有關會在特定溫度區內釋放-吸收(de-absorb)的氫氧基數據。如圖 2 及下述等式 1 所示， β -OH 是基線透光度與 OH-吸收峰值透光度之比，並且對彼此組成份相同或極類似的玻璃而言， β -OH 與氫氧基離子濃度成正比。

$$\beta\text{-OH} = \log(\text{ref\%T}/\text{OH\%T})/(\text{thk})$$

其中 ref%T 是位於非 OH 吸收區附近的透光量；OH%T 是位於 OH 峰值($\sim 3380\text{cm}^{-1}$)基部的透光量；thk 是樣品厚度(mm)。

【0028】 對彼此組成份相同或極類似的玻璃而言， β -OH 與氫氧基離子濃度成正比。 β -OH 量測可提供玻璃內所有氫氧基離子的相對氫氧基(OH)吸收係數而不只是會在特定溫度區域內釋放-吸收的氫氧基的相對氫氧基(OH)吸收係數。任何習知的紅外線光譜學技術例如傅裡葉變換紅外線光譜法(Fourier transform infrared spectroscopy)都可利用作此種量測。

【0029】 DIP-MS 量測是在手工粗磨的粉末(-200M/+100M 或近似 75-150 微米)或在球磨研磨的細粉末(平均粒徑等於或小於 3 微米)上進行的。DIP-MS 設備與多種標準質譜研究中使

用的真空爐質譜學技術不同。如圖 3 概略圖所示，DIP-MS 設備利用一種加熱過的探針 28，其中容置欲測試的樣品 30。探針直接放在質譜儀 34 的離子化區(電子撞擊電離器 32)內。除上述元件外，圖 3 中的典型 DIP-MS 設備更進而包括四極離子分析儀 36 及檢測器 38。波形線 40 代表從樣品 30 至檢測器 38 的離子路徑。與真空爐質譜測定法量測不同的是，DIP-MS 量測不需要石英輸送管，也沒有化學物種澱積或高溫下管滲透等問題。因此，DIP-MS 量測適合更具可靠性的化學物種定量分析。

【0030】 DIP-MS 量測中使用兩種不同的加熱程式：a)標準週期法(圖 4)，其中樣品加熱到 400℃ 保持 5 小時以去除任何表面水，然後以每分鐘 10℃ 的速率加熱到 700℃；b)壓縮程式法(圖 5)，其中像標準程式法一樣利用相同的溫度上升率加熱到 400℃，但保持在 400℃ 的時間較短(2 小時)，並利用較快的升溫速率加熱至 700℃(每分鐘 50℃)。在整個 DIP-MS 進行過程中所有樣品都在真空環境內加熱。

【0031】 圖 6 所顯示為對適用於有機發光二極體裝置雷射密封的玻璃料玻璃組成份手工粗磨樣品所進行的 DIP-MS 量測，其中顯示水份的萃取離子層析圖，並繪成與時間(分鐘)成函數的奈米安培圖。此作業係根據標準程式法進行的。當樣品加熱到 400℃ 時，作業頭幾分鐘內顯示有小量從表面水產生的水份釋出氣體。在維持 400℃ 溫度的 4 個小時裏(從 20 到 260 分鐘)，並未顯示有額外的水份釋出氣體情況，因此確定最初釋出的水份與表面水相關。一旦繼續加熱樣品，在接近

550°C 時，開始觀察到若干與水份釋出有關的離散性情況 (discrete event)。

【0032】 請注意，在無樣品的情況下進行對照組量測時(圖 7)，並未觀察到這些離散性情況，進而顯示這些情況與溫度在 400-700°C 的範圍時發生的結構水分子團釋出氣體有關。在對照組量測期間，僅觀察到一個模糊、小角度的寬峰，形成儀器整體背景訊號的一個特徵。

【0033】 如表 I 所示，可以發現使用鹵化物化合物時對降低結構水量特別有效，因為含鹵化物組成份之 β -OH 含量顯著降低，以及在 400-700°C 的加熱升溫期間以 DIP-MS 量測完全偵測不到可感測的水份釋出氣體。表 I 摘記四種組成份(C₂-C₄)與一不含鹵化物的對照組組成份(C₁)比較時所獲得的結果。圖 8 中比較不含鹵化物的 C₁ 樣品以及與 C₁ 樣品大致相同的 C₂ 樣品在高溫部分的 DIP-MS 掃描，但 C₂ 樣品的所有氧化鋁都換成氟化鋁。兩種材料都是手工粗磨的玻璃粉末。含氟的玻璃(C₂)掃描結果以曲線 42 表示，掃描顯示一無特徵的式樣，沒有任何獨特的情況。對比之下，以曲線 44 表示的 C₁ 樣品掃描，則顯示在接近 550-650°C 的範圍內出現數個離散的水份釋出情況。C₅ 樣品的 β -OH 值比預期的較高，且與其他的鹵化物結果不一致，因此被認為是不良樣品備製所致(因為 β -OH 量測對樣品的表面清潔度極為敏感)。樣品 C₃、C₄ 的 DIP-MS 量測則未進行。

表 I

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
(莫耳%)	(標準組成份)	(全部 Al ₂ O ₃ 加入為 AlF ₃)	(50%之 Al ₂ O ₃ 加入為 AlF ₃)	(25%之 Al ₂ O ₃ 加入為 AlF ₃)	(67%之 Al ₂ O ₃ 加入為 AlCl ₃)
Sb ₂ O ₃	22.9	22.9	22.9	22.9	22.9
V ₂ O ₅	46.3	46.3	46.3	46.3	46.3
P ₂ O ₅	26.3	26.3	26.3	26.3	26.3
Fe ₂ O ₃	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
Al ₂ O ₃	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
TiO ₂	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
F (加入)	---	6.0	3.0	1.5	---
Cl (加入)	---	---	---	---	2.0
β-OH	0.42-0.43 (2 融體)	0.15	0.18	0.23	0.548
H ₂ O 估計, DIP-MS, ppm	175,224, 251 (3 不同粉末批號)	未感測出			未感測出

【0034】 除了在玻璃料中加入鹵化物之外，還進行了與加入鹵化物無關的其他試驗，其中熔融處理經過修改以產生低 β-OH 值的玻璃，而且此處理在後續的 DIP-MS 分析過程中，並未呈現結構水釋出氣體。

【0035】 表 II 列出各種不同製程變化的實驗與量測到的結構水量 (β-OH) 及 / 或釋出的結構水量 (DIP-MS)。從表中可以看出，這些不同的實驗包括：決定熱週期在熔融過程中的作用 (實驗 1)；使用氮氣熔融的批料空氣煨燒 (實驗 2)；批料的空氣煨燒 (485°C 或 600°C) 結合接續的批料空氣熔融 (實驗 3 與 4)；熔融基本玻璃中五氧化二釩之外的所有成份，然後與五氧化二釩再熔融 (實驗 5)；以及，在感應電爐中再熔融標準碎玻璃，並於再熔融期間使氧氣或氮氣 / 氧氣成氣泡冒出熔體 (實驗 6 及 7)。這些方法中，大部份都可以產生相當低的 β-OH 值及 / 或相對標準製程的 DIP-MS 量測中並未檢出結構水釋出氣體，但是熔融過程中的高-低-高熱週期 (實驗 1) 與 600°C 煨燒加標準 1000°C 熔融 (實驗 5) 為例外。

表 II

試驗 #	細節	DSC	DIP-MS 水份, ppm	β -OH
對照組	熔融於 1000° 歷時 1hr 於空氣中	355°	175, 224, 251	0.471
1	熔融於 1000° 歷時 1hr, 降低溫度至 600°, 保持 2hr, 再熔融於 1000° 歷時 1hr(於空氣中)	354°	925	0.336
2	煨燒於空氣中在 485°C, 熔融於 N ₂ 於 1000°	359°	未感測出	0.137
3	煨燒於空氣中在 485°C, 於空氣中在 1000° 熔融	356°	未感測出	0.205
4	熔融 Sb ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ 玻璃(使用磷酸銨), 研磨, 混合 V ₂ O ₅ 及再熔融於 1000° 於空氣中再熔融以產生 25:25:50 Sb ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ -V ₂ O ₅ 玻璃 895BHL		未感測出	
5	煨燒於空氣中在 600°C, 熔融於空氣中在 1000°			0.433
6	在 900°C N ₂ 中感應熔融 895ASF 碎玻璃, 及使 O ₂ 冒出	220°, 362°	未感測出	
7	在 900°C N ₂ 中感應熔融 895ASF 碎玻璃, 及使 80% N ₂ -20%O ₂ 冒出	359°	未感測出	

【0036】 這些結果中有一個有趣的特點即是煨燒溫度的效應。選擇煨燒作為降低結構水的潛能手段，是因為它允許玻璃料混合物之任何原料中的水成份在進入熔體結構前先從批料逸出。有趣的是，485°C 空氣煨燒/1000°C 空氣熔融(實驗 3)對於降低結構水量有實質的效果(β -OH=0.205)，但 600°C 空氣煨燒/1000°C 空氣熔融(實驗 5)相對上較為無效(β

-OH=0.433)。圖 9 提供一個可能的解釋，其中顯示的熔凝石英坩堝 46 與 48，分別容置 485°C 煨燒及 600°C 煨燒後的對照批料組成份。485°C 煨燒後的批料基本上為鬆散、多孔、非固結的粉末，而 600°C 煨燒後的批料則發生實質的熔融，因為主要的批料組成分之一(五氧化二磷)，其熔融點為 563°C。一個可能的解釋為在 600°C 產生的液相封住許多釋出水的逸散通道，導致熔體結構內包括的水份多於以較低溫度 485°C 煨燒時的情況。在所有方法中，以結合 485°C 空氣煨燒與 1000°C 氮氣熔融(實驗 2)可產生最低的 β -OH。此種現象的發生被認為是 485°C 空氣煨燒的效果結合了氮氣掃掠玻璃熔體並帶走水分子團的能力。在實驗 6 與 7 中亦觀察到氮氣的效益，其中將傳統方式熔融的碎玻璃於氮氣氛圍中再熔融，使氧氣或氮氣/氧氣成氣泡冒出熔體。

【0037】 完成表 II 中的物理實驗後，再選擇三種方法重覆測試以決定無水結果的可重複性。這些方法是：以鹵化物取代氧化鋁(例如氟化鋁)；先在空氣中以 485°C 煨燒 2 小時，接著再於空氣中以 1000°C 熔融；以及，先在空氣中以 485°C 煨燒 2 小時，接著再於氮氣氛圍中以 1000°C 熔融。表 III 中針對 β -OH 及水份釋出氣體結果比較這些技術。這三種方法在初始實驗中產出乾式玻璃，在重複作業中同樣可產生乾式玻璃。

表 III

	C ₁	C ₂	485°C-2hr 空氣+ 1000°C-1hr (N ₂)	485°C-2hr 空氣+ 1000°C-1hr(空氣)
DIP-MS H ₂ O(ppm) 全部試樣粗研磨	175, 224, 251(Av, 217 ppm)	未感測 出	未感測出	未感測出
β -OH (abs/mm)範圍 全部試樣拋光大體	0.38- 0.61	0.07 - 0.11	0.02 - 0.16	0.19- 0.24

【0038】 在以上數種方法中可見的無結構水釋出氣體情況，在球磨細研粉末(粒徑等於或小於約 3 微米)與使用上述細研粉末製出的玻璃料混合物之膏狀物以 400℃ 預燒結處理後亦可看見，如表 IV 列出的 DIP-MS 結果所示。

表 IV

	DIP-MS 結果(高溫範圍，400-700℃)	
	2%AlF ₃ 替代 1%Al ₂ O ₃ (標準 1000 ℃ -1hr 空氣熔融)	485℃ -2 hr 空氣煅燒 +1000℃ -1hr N ₂ 熔融
粗研磨粉末(75-150 μ m)	未感測出	未感測出
細球磨粉末(<3 μ m)	未感測出	未感測出
預燒結玻璃料膏狀 物由細球磨粉末及 低 CTE 填充料 (70:30 混合)製造出	未感測出	未感測出

【0039】 以上所述數種乾式玻璃及玻璃料的生產技術，整體看來與含釩及磷酸鹽的玻璃相關，而不只是與目前用於有機發光二極體玻璃料密封劑的三氧化二銻釩磷酸鹽玻璃相關。以下表 V 顯示根據本發明之無銻氧化鐵-五氧化二釩-五氧化二磷玻璃的 β -OH 值。

表 V

組成份(莫耳%)	C ₆	
	Fe ₂ O ₃	17.5
	TiO ₂	17.5
	ZnO	5.0
	P ₂ O ₅	20.0
	V ₂ O ₅	40.0
β -OH (abs/mm) 標準熔融 (1000℃ -1hr，空氣)	0.49	

β -OH (abs/mm) 煅燒 + N ₂ 熔融 (485°C -2 hr , 空氣 +1000°C -1hr , N ₂)	0.03
---	------

【符號說明】

【0040】

- 10 有機發光二極體顯示器
- 12 光子材料
- 14 第一玻璃基板(背板)
- 16 玻璃料
- 18 第二玻璃基板
- 20 輻射源
- 22 雷射光束
- 28 探針
- 30 樣品
- 32 電子撞擊電離器
- 34 質譜儀
- 36 離子分析儀
- 38 檢測器
- 40 波形線
- 42 含氟玻璃 C₂ 掃描曲線
- 44 C₁ 樣品掃描曲線
- 46、48 石英坩堝

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

申請專利範圍

1. 一種形成一玻璃料的方法，其包括：

形成包含釩與磷的一批料；

在一調節步驟中將該批料加熱至約 450℃ 至約 550℃ 之間的溫度，歷時至少約一小時；

在該調節步驟後熔融該批料以形成一玻璃熔體；

冷卻該玻璃熔體以形成一玻璃；以及

其中該玻璃經排氣出的水份含量為等於或小於約 20ppm。

2. 依據請求項 1 所述之方法，更進一步包含研磨該玻璃以形成一玻璃顆粒。

3. 依據請求項 1 所述之方法，其中該玻璃包含 β -OH 等於或小於約 0.3/mm。

4. 依據請求項 2 所述之方法，更進一步包含將該玻璃顆粒與一降低熱膨脹係數之填充材料混合。

5. 依據請求項 1 所述之方法，其中該批料在調節步驟中加熱歷時至少約 2 小時。

6. 依據請求項 1 所述之方法，其中該釩為 V_2O_5 。

7. 依據請求項 1 所述之方法，其中該磷為 P_2O_5 。
8. 依據請求項 1 所述之方法，其中該玻璃不含銻。
9. 依據請求項 1 所述之方法，其中該熔融步驟在空氣中進行。
10. 依據請求項 1 所述之方法，其中該熔融步驟在氮氣氛圍中進行。
11. 依據請求項 1 所述之方法，其中該熔融步驟包含將該批料加熱至溫度至少為約 $1000^{\circ}C$ ，以熔融該批料。
12. 一種用於形成一玻璃系玻璃料之玻璃粉末，其中該玻璃粉末包含釩、磷以及金屬鹵化物，其中該玻璃粉末不含銻。
13. 一種用於形成一玻璃系玻璃料之玻璃粉末，該玻璃粉末包含 V_2O_5 、 P_2O_5 以及金屬鹵化物，其中該玻璃粉末不含銻。
14. 依據請求項 13 所述之玻璃粉末，其中該金屬鹵化物包含 AlF_3 。
15. 依據請求項 13 所述之玻璃粉末，其中該玻璃粉末包含 $AlCl_3$ 。

16. 依據請求項 13 所述之玻璃粉末，其中該金屬鹵化物為選自由鐵、鈮以及鋁所組成之群組選取出金屬之鹵化物。

17. 一種形成一玻璃料的方法，其包括：

形成一批料，該批料包含 V_2O_5 、 P_2O_5 以及金屬鹵化物；

在一調節步驟中將該批料加熱至約 450°C 至約 550°C 之間的溫度，歷時至少約一小時；

在該調節步驟後熔融該批料以形成一玻璃熔體；

冷卻該玻璃熔體以形成一玻璃；以及

其中該玻璃的 OH 含量為等於或小於約 20ppm。

18. 依據請求項 17 所述之方法，其中該批料包含銻。

19. 依據請求項 17 所述之方法，其中該玻璃包含 β -OH 等於或小於約 0.3/mm。

20. 依據請求項 17 所述之方法，其中該批料在該調節步驟中加熱歷時至少約 2 小時。

21. 依據請求項 17 所述之方法，其中該熔融步驟在空氣中進行。

22. 依據請求項 17 所述之方法，其中該熔融步驟在氮氣氛圍中進行。

圖式

1/5

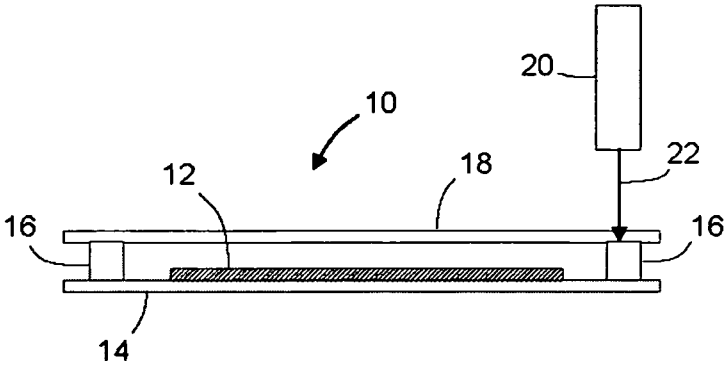


圖 1

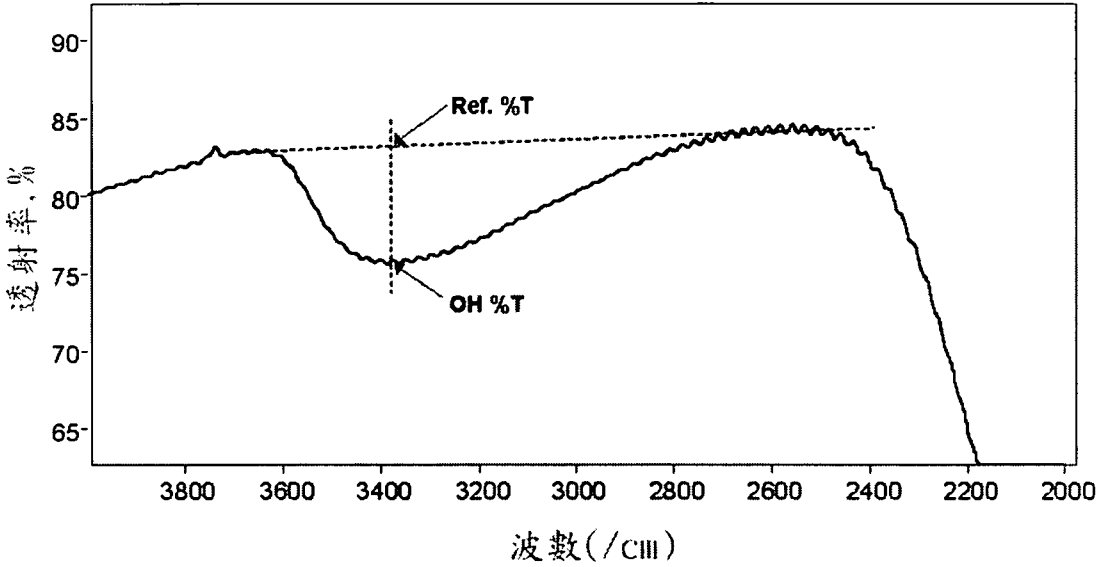


圖 2

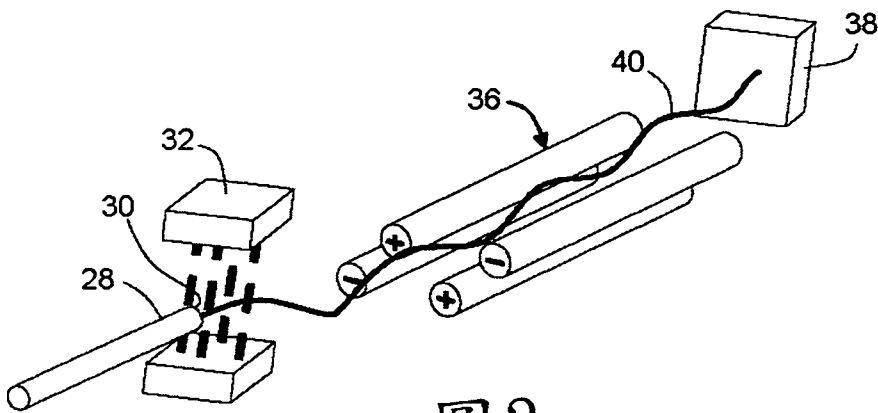


圖 3

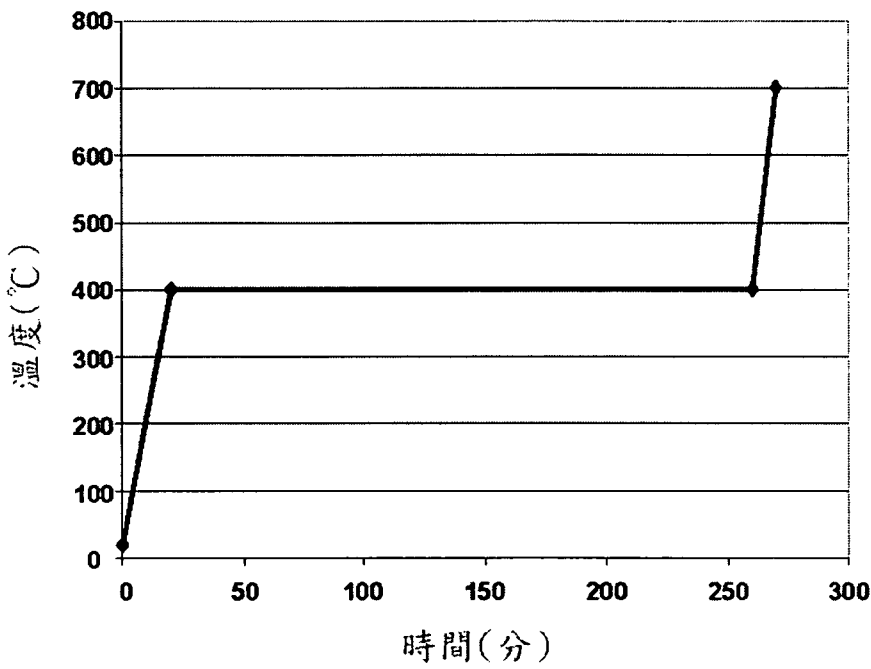


圖 4

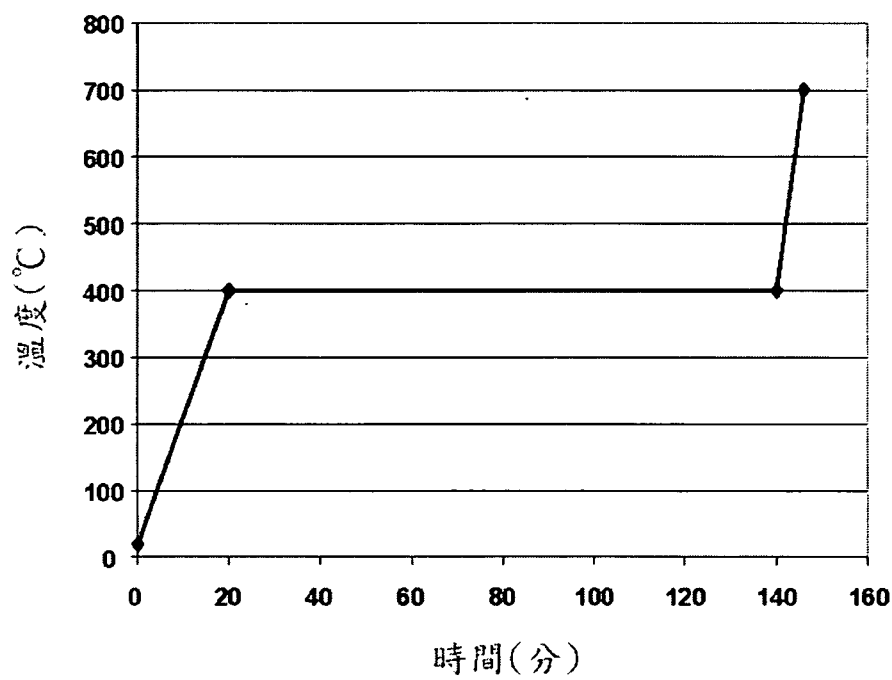


圖5

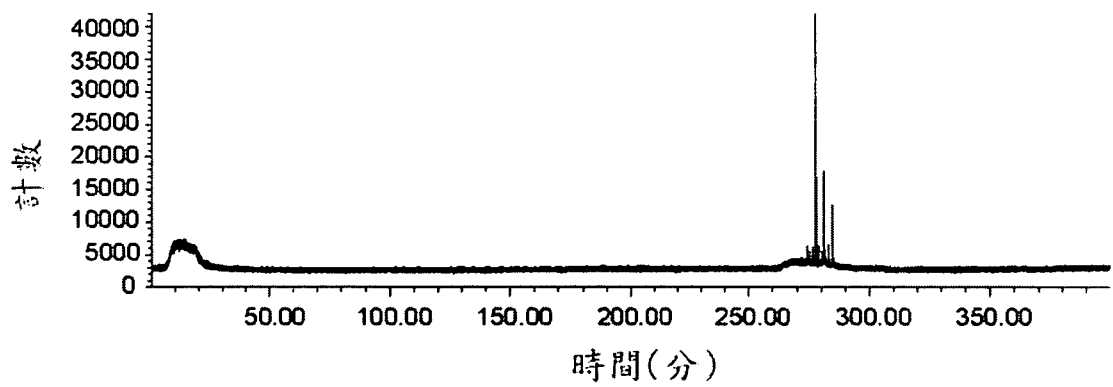


圖6

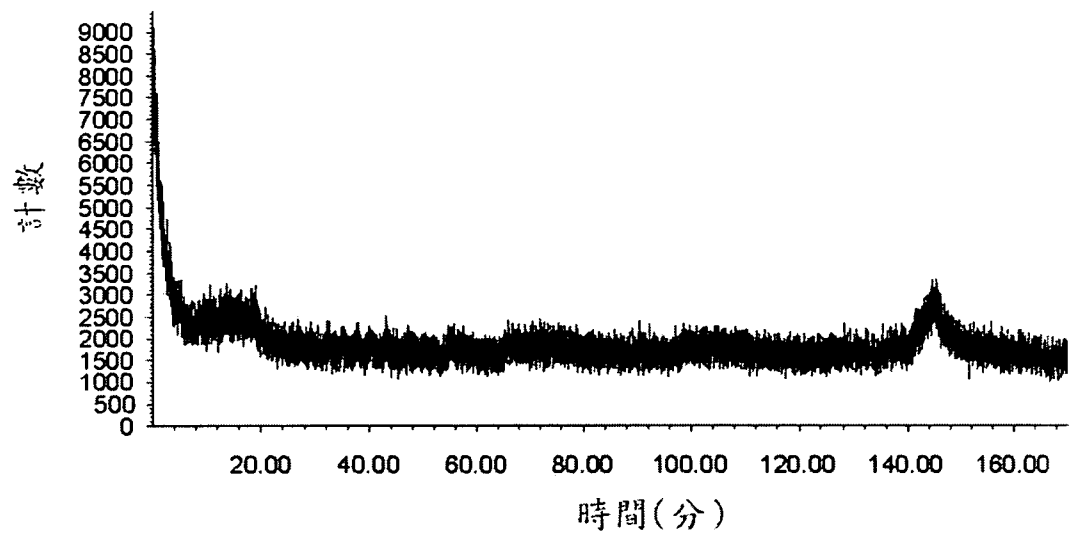


圖 7

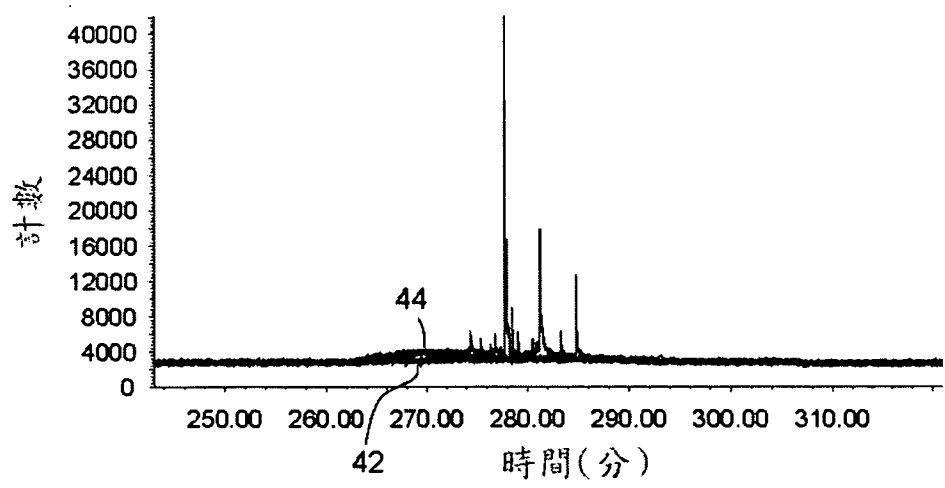


圖 8

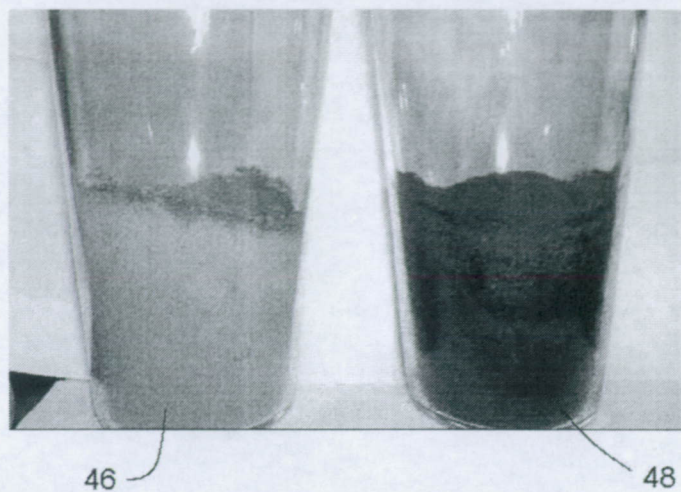


圖 9