



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202003404 A

(43) 公開日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 16 日

(21) 申請案號：108114621

(22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 04 月 26 日

(51) Int. Cl. : C03C3/085 (2006.01)

C03C3/076 (2006.01)

C03C3/091 (2006.01)

(30) 優先權：2018/04/27 日本

2018-086580

(71) 申請人：日商 A G C 股份有限公司 (日本) AGC INC. (JP)

日本

(72) 發明人：德永博文 TOKUNAGA, HIROFUMI (JP)；小野和孝 ONO, KAZUTAKA (JP)；
廣瀨元之 HIROSE, MOTOYUKI (JP)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 20 頁

(54) 名稱

無鹼玻璃

(57) 摘要

本發明係關於一種無鹼玻璃，其應變點為 650°C 以上，50 ~ 350°C 下之平均熱膨脹係數為 $30 \times 10^{-7} \sim 45 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ，玻璃黏度成為 $10^2 \text{dPa} \cdot \text{s}$ 之溫度 T_2 為 1500°C ~ 1800°C，且以氧化物基準之莫耳%表示，包含 SiO_2 ：62 ~ 70%、 Al_2O_3 ：9 ~ 16%、 B_2O_3 ：0 ~ 12%、 MgO ：3 ~ 10%、 CaO ：4 ~ 12%、 SrO ：0 ~ 6%、 Fe_2O_3 ：0.001 ~ 0.04%， $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 為 12 ~ 25%， $\beta\text{-OH}$ 值為 0.35 ~ 0.85/mm。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

無鹼玻璃

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種無鹼玻璃。更詳細而言，係關於一種適合作為各種電子裝置之製品中或製造過程中使用之玻璃基板或支持玻璃基板之紫外線透過性之無鹼玻璃。

【先前技術】

【0002】 近年來，對於紫外線透過率較高之玻璃基板之需求高漲。作為此種基板之例，可列舉：包含使用紫外線硬化性樹脂將兩塊玻璃基板貼合而成之構造之液晶平板顯示器等中之玻璃基板、以及於支持玻璃基板上積層而製造之有機發光二極體(OLED)(例如包含聚醯亞胺層之軟性OLED)等之製造用之支持玻璃基板。於後者之例中，於OLED之製造步驟後，通過紫外線照射而使得支持玻璃基板上之接著層非接著化，支持玻璃基板得以自OLED剝離。關於賦予有輕量化、薄型化、或軟性化之特徵之裝置，為確保製造步驟中所必需之強度，此種支持玻璃基板變得有用。

【0003】 該等玻璃基板若含有鹼金屬氧化物，則該鹼金屬離子於基板上成膜之薄膜中擴散，使得膜特性劣化。因此，要求該等玻璃基板為實質上不含鹼金屬離子之無鹼玻璃。

【0004】 專利文獻1~3中記載有一種無鹼玻璃基板，其波長300 nm下之紫外線透過率以厚度0.5 mm換算為40~85%或50~85%。

先前技術文獻

專利文獻

【0005】 專利文獻1：國際公開第2014/175215號

專利文獻2：日本專利特開2006-36625號公報

專利文獻3：日本專利特開2006-36626號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0006】 一般而言，大量生產之玻璃含有來自原料或製造步驟之鐵。鐵於玻璃中以 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 之形式存在，尤其是由於 Fe^{3+} 於波長300 nm以下之範圍有吸收，故而為了提高無鹼玻璃(以下亦簡稱為「玻璃」)之紫外線透過率，而考慮降低玻璃中之鐵量。然而，若降低玻璃之鐵量，則於熔融步驟中，利用 Fe^{2+} 之紅外線吸收量降低，結果為玻璃之熱導率增加。由此，於爐內藉由燃燒器火焰之熱線加熱玻璃生坯而製造玻璃時，爐內之熔融玻璃生坯之溫度分佈變小，故對流速度降低，最終製品之泡品質或均質性容易變差。其原因在於澄清(泡之去除)或均質性之達成依賴於充分之對流之存在。

【0007】 本發明之課題在於提供一種具有較高之紫外線透過率且能夠適當地調整熱導率之無鹼玻璃。

[解決問題之技術手段]

【0008】 本發明者等人發現，藉由增加玻璃之 $\beta\text{-OH}$ ，而於維持低鐵量及高紫外線透過率之狀態下提高紅外線吸收，即，降低熱導率。但重要的是，若過度降低熱導率，則位於爐底之熔融玻璃生坯過冷反而變得不易流動，因此藉由調整鐵量與 $\beta\text{-OH}$ 而將熱導率控制於最佳之範圍。

【0009】 本發明中包含以下之實施形態。

[1]

一種無鹼玻璃，

其應變點為 650°C 以上， $50\sim 350^{\circ}\text{C}$ 下之平均熱膨脹係數為 $30\times 10^{-7}\sim 45\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，玻璃黏度成為 10^2 dPa·s之溫度 T_2 為 $1500^{\circ}\text{C}\sim 1800^{\circ}\text{C}$ ，

以氧化物基準之莫耳%表示，包含：

SiO_2 ：62～70%、

Al_2O_3 ：9～16%、

B_2O_3 ：0～12%、

MgO ：3～10%、

CaO ：4～12%、

SrO ：0～6%、

Fe_2O_3 ：0.001～0.04%、

$\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 為12～25%、

$\beta\text{-OH}$ 值為0.35～0.85/mm。

[2]

如[1]所記載之無鹼玻璃，其中下述式A所表示之值為7～30，

式A中， $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ 為換算為 Fe_2O_3 之全部鐵之莫耳%之數值， $[\beta\text{-OH}]$ 為/mm單位表示之數值，

式A：

$$(3.119\times 10^{-4}T_2^2 - 0.2014T_2 - 17.38)[\text{Fe}_2\text{O}_3] + (6.434\times 10^{-7}T_2^2 + 0.0144T_2 - 7.842)[\beta\text{-OH}]。$$

[3]

如[1]或[2]所記載之無鹼玻璃，其玻璃黏度成為 10^2 dPa·s之溫度 T_2 下之有效熱導率為40～65 W/m·K。

[4]

如[1]至[3]中任一項所記載之無鹼玻璃，其波長300 nm下之板厚0.5 mm換算之透過率為50%以上。

[5]

如[1]至[4]中任一項所記載之無鹼玻璃，其為玻璃板之形狀，厚度為0.05 mm～3 mm。

[6]

一種如[1]至[5]中任一項所記載之無鹼玻璃之製造方法，其包括利用浮式法或熔融法使熔融玻璃成形之步驟。

[7]

一種顯示面板，其具有如[1]至[5]中任一項所記載之無鹼玻璃。

[8]

一種半導體元件，其具有如[1]至[5]中任一項所記載之無鹼玻璃。

[9]

一種資訊記錄媒體，其具有如[1]至[5]中任一項所記載之無鹼玻璃。

[發明之效果]

【0010】 本發明之無鹼玻璃具有較高之紫外線透過率，且具有調整為所需之值之熱導率。因此，本發明能夠提供一種可藉由燃燒器火焰等加熱方法而加熱效率良好地製造，且適合作為薄型顯示器或有機EL等各種電子裝置用之玻璃基板或支持玻璃基板之高品質之無鹼玻璃。

【實施方式】

【0011】 於本實施形態中，所謂「無鹼」玻璃，意指實質上不含有 Na_2O 、 K_2O 等鹼金屬氧化物之玻璃。所謂「實質上不含有」，意指除了不

可避免地作為雜質含有者以外，不添加該成分。於本發明中，所謂實質上不含有鹼金屬氧化物，例如係鹼金屬氧化物之含量為0.5%以下，較佳為0.2%以下，更佳為0.1%以下，更佳為0.08%以下，進而較佳為0.05%以下，最佳為0.03%以下(以氧化物基準計之莫耳%)。

【0012】 本實施形態之無鹼玻璃除了形成玻璃之骨架之 SiO_2 、 Al_2O_3 以外，還包含特定量之金屬氧化物成分。以下，對本實施形態之無鹼玻璃中之各成分的以氧化物基準計之含量進行說明。以下，只要不特別聲明，則「%」意指「莫耳%」。

【0013】 SiO_2 之含量為62~70%。 SiO_2 之含量較佳為63%以上，更佳為64%以上，進而較佳為65%以上，尤佳為65.5%以上。若 SiO_2 之含量未達下限值，則有應變點較低，熱膨脹係數及比重變高，進而耐氫氟酸性變差之傾向。再者，氫氟酸及緩衝氫氟酸(BHF：氫氟酸與氟化銨之混合液)為於與半導體形成或薄板化相關之蝕刻處理中通常使用之化學品。另一方面， SiO_2 之含量較佳為69%以下，更佳為68.5%以下，進而較佳為68%以下，尤佳為67.5%以下。若 SiO_2 之含量超過上限值，則有玻璃黏度成為 10^2 泊(dPa·s)之溫度(T_2)變高等、熔解性變差、失透溫度上升之傾向。

【0014】 Al_2O_3 之含量為9~16%。 Al_2O_3 之含量較佳為10%以上，更佳為10.5%以上，進而較佳為10.8%以上，尤佳為11%以上。若 Al_2O_3 之含量未達下限值，則有分相控制變困難，應變點降低，熱膨脹係數變高之傾向。另一方面， Al_2O_3 之含量較佳為15%以下，更佳為14%以下，進而較佳為13.8%以下，尤佳為13.5%以下。若 Al_2O_3 之含量超過上限值，則有 T_2 上升，熔解性變差，失透溫度亦變高之傾向。

【0015】 B_2O_3 之含量為0~12%。 B_2O_3 雖非必需，但可含有以使製造時之玻璃之熔解反應性良好，降低失透溫度，改善耐BHF性。 B_2O_3 之含量較佳為0.5%以上，更佳為0.8%以上，進而較佳為1%以上，尤佳為1.2%以上。另一方面， B_2O_3 之含量較佳為11%以下，更佳為10%以下，進而較佳為9%以下，尤佳為8.5%以下。若 B_2O_3 之含量超過上限值，則有應變點降低之傾向。

【0016】 MgO 之含量為3~10%。 MgO 之含量較佳為4%以上，更佳為4.5%以上，進而較佳為5%以上，尤佳為5.5%以上。 MgO 與其他鹼土族相比，具有於不提高熱膨脹係數之情況下提高熔解性，降低比重，進而提高耐氫氟酸性之效果，但若其含量未達下限值，則難以充分地獲得該等效果。另一方面， MgO 之含量較佳為9.7%以下，更佳為9.5%以下，進而較佳為9.3%以下，尤佳為9.1%以下。若 MgO 之含量超過上限值，則有失透溫度變高之虞。

【0017】 CaO 之含量為4~12%。 CaO 之含量較佳為4.2%以上，更佳為4.5%以上，進而較佳為4.7%以上，尤佳為5%以上。 CaO 於鹼土族中繼 MgO 之後，亦具有不提高熱膨脹係數，且不過大地降低應變點之特徵，與 MgO 同樣地，亦提高熔解性。若其含量未達下限值，則難以充分地獲得該等效果。另一方面， CaO 之含量較佳為11.5%以下，更佳為11%以下，進而較佳為10.5%以下，尤佳為10%以下。若 CaO 之含量超過上限值，則有熱膨脹係數變高之傾向。又，若 CaO 之含量超過上限值，則有失透溫度變高之虞。

【0018】 SrO 之含量為0~6%。可含有 SrO 以避免使玻璃之失透溫度上升，提高玻璃製造時之熔解性。 SrO 之含量較佳為0.1%以上，更佳為

0.5%以上，進而較佳為1%以上，尤佳為1.2%以上。另一方面，SrO之含量較佳為5.8%以下，更佳為5.5%以下，進而較佳為5.3%以下，尤佳為5.0%以下。若SrO之含量超過上限值，則有比重及熱膨脹係數變高，耐氫氟酸性亦變差之傾向。

【0019】 BaO雖非必需成分，但可含有以避免使玻璃之失透溫度上升，提高溶解性。然而，若較多地含有BaO，則有比重變大，平均熱膨脹係數變得過大之傾向。因此，BaO之含量較佳為1%以下，更佳為0.5%以下，進而較佳為0.1%以下。尤佳為實質上不含有BaO。

【0020】 本實施形態之無鹼玻璃中鹼土金屬氧化物之合計量、即MgO + CaO + SrO + BaO(以下亦稱為「RO」)為12~25%。RO較佳為13%以上，更佳為14%以上，進而較佳為15%以上，尤佳為15.5%以上。若RO未達下限值，則玻璃之溶解性變差。又，若RO未達下限值，則有失透溫度上升之虞。另一方面，RO較佳為23%以下，更佳為21%以下，進而較佳為20.5%以下，尤佳為20%以下。若RO超過上限值，則有應變點變低、比重變高、熱膨脹係數變高、耐氫氟酸性變低之傾向。

【0021】 本實施形態之無鹼玻璃中之鐵之含量以Fe₂O₃換算計為0.001~0.04%。Fe₂O₃較佳為0.002%以上，更佳為0.003%以上，進而較佳為0.0035%以上，尤佳為0.004%以上。又，Fe₂O₃較佳為0.03%以下，更佳為0.02%以下，進而較佳為0.018%以下，尤佳為0.016%以下。

如上所述，認為由於Fe₂O₃之含量有助於紫外線透過率之降低，故而較佳為於要求紫外線透過性之玻璃中設為低含量，但若降低玻璃之Fe₂O₃含量，則結果為紅外線吸收能力亦降低，熱導率增加。於本實施形態中，詳細地研究與下述之β-OH之平衡之結果，發現上述Fe₂O₃含量範圍。

【0022】 除上述各成分以外，本實施形態之玻璃為了提昇其熔解性、澄清性、成形性等，可以總量為2%以下、較佳為1%以下、更佳為0.5%以下單獨或組合含有 ZrO_2 、 ZnO 、 SO_3 、 F 、 Cl 、及 SnO_2 中之任一者。

【0023】 另一方面，本實施形態之玻璃為了避免使設置於玻璃板表面之金屬或氧化物等之薄膜產生特性劣化，較佳為實質上不含有 P_2O_5 。進而，為了使玻璃之再利用變得容易，較佳為實質上不含有 PbO 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 。

【0024】 本實施形態之無鹼玻璃中作為水分量之指標之 β -OH值為0.35~0.85/mm。 β -OH值較佳為0.40/mm以上，更佳為0.45/mm以上，進而較佳為0.48/mm以上，尤佳為0.50/mm以上。又， β -OH值較佳為0.8/mm以下，更佳為0.77/mm以下，進而較佳為0.75/mm以下，尤佳為0.7/mm以下。

若使 β -OH值上升，則能夠於不降低紫外線透過率之情況下降低熱導率。但若過度降低熱導率，則亦可能產生如上述之弊病。本發明者等人使用不同之鐵量與 β -OH值之組合，分析熔融溫度附近之熱導率降低時之兩者之貢獻度，藉此發現了特別適合高紫外線透過性無鹼玻璃之製造之上述 β -OH值範圍。

【0025】 可使用業者所知之方法，調節無鹼玻璃中之 β -OH值。例如，藉由使用氫氧化物作為玻璃原料(尤其是 Mg 或 Ca 之供給源)，或者提高熔融環境之水蒸氣分壓或露點，可將 β -OH值調節為更高。

【0026】 本實施形態之無鹼玻璃之應變點為 $650^\circ C$ 以上。若應變點低於 $650^\circ C$ ，則於進行電子裝置之製造所必需之熱處理時，存在引起熱

縮，導致良率降低之可能性。應變點較佳為 655°C 以上，更佳為 660°C 以上，進而較佳為 663°C 以上，尤佳為 665°C 以上。若應變點過高，則有需要相應地提高成形裝置之溫度，成形裝置之壽命降低之傾向，因此應變點較佳為 770°C 以下，更佳為 750°C 以下，進而較佳為 740°C 以下，尤佳為 730°C 以下。

【0027】 本實施形態之無鹼玻璃於 $50\sim 350^{\circ}\text{C}$ 下之平均熱膨脹係數為 $30\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}\sim 45\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。 $50\sim 350^{\circ}\text{C}$ 下之平均熱膨脹係數較佳為 $33\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上，更佳為 $35\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上，進而較佳為 $36\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上，尤佳為 $37\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上。例如，於平板顯示器之TFT(thin-film transistor，薄膜電晶體)側基板之製造中，存在銅等閘極金屬膜、及氮化矽等閘極絕緣膜依序於無鹼玻璃上積層之情況，但若平均熱膨脹係數未達下限值，則閘極絕緣膜與玻璃之間之膨脹率差變得過小。因此，因閘極金屬膜之成膜而產生之玻璃之翹曲藉由閘極絕緣膜而消除之效果變小。其結果，有產生如下問題之虞：基板之翹曲變大，產生搬送上之異常，或曝光時之圖案偏移變大等。另一方面， $50\sim 350^{\circ}\text{C}$ 下之平均熱膨脹係數較佳為 $43\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下，更佳為 $42\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下，進而較佳為 $40\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下，尤佳為 $39\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下。平均熱膨脹係數為上限值以下之玻璃熱衝擊較強，能夠達成較高之良率。

【0028】 本實施形態之無鹼玻璃之黏度成為 10^2 泊(dPa·s)之溫度 T_2 為 $1500\sim 1800^{\circ}\text{C}$ 。 T_2 較佳為 1550°C 以上，更佳為 1570°C 以上，更佳為 1580°C 以上，尤佳為 1600°C 以上。若 T_2 未達下限值，則有玻璃之熔解溫度與澄清溫度背離而玻璃之澄清性變差之虞。又，若 T_2 未達下限值，則有由成為低黏度之熔融液導致之熔解爐之腐蝕易發展而製造裝置之壽命變短

之虞。另一方面， T_2 較佳為 1750°C 以下，更佳為 1730°C 以下，進而較佳為 1700°C 以下，尤佳為 1660°C 以下。若 T_2 超過上限值，則玻璃之熔解性較差，因需要高溫而導致對製造裝置之負擔加重。

【0029】 本實施形態之無鹼玻璃較佳為黏度成為 10^4 泊(dPa·s)之溫度 T_4 為 1400°C 以下，更佳為 1370°C 以下，進而較佳為 1350°C 以下，尤佳為 1320°C 以下。具有該等 T_4 之玻璃適合利用浮式法之成形。若 T_4 較高，則有使金屬液槽之殼體構造物或加熱器之壽命變得極短之虞。

【0030】 本實施形態之無鹼玻璃較佳為玻璃黏度成為 10^2 dPa·s之溫度 T_2 下之玻璃之有效熱導率為 $40\sim 65$ W/m·K。 T_2 下之有效熱導率更佳為 45 W/m·K以上，進而較佳為 50 W/m·K以上，尤佳為 55 W/m·K以上。又， T_2 下之玻璃之有效熱導率更佳為 63 W/m·K以下，進而較佳為 60 W/m·K以下，尤佳為 57 W/m·K以下。

所謂有效熱導率係藉由穩態法(J. Am. Cer. Soc. 44, 1961, pp.333-339)測定之熱導率，有時亦稱為「表觀熱導率」。藉由在溫度 T_2 下具有上述有效熱導率，而於利用加熱之玻璃熔融時產生最佳之對流速度，加熱變得有效率，進而能夠提供一種泡品質及均質性優異之玻璃製品。

【0031】 本實施形態之無鹼玻璃較佳為式A所表示之值為 $7\sim 30$ 。

式A：

$$(3.119 \times 10^{-4} T_2^2 - 0.2014 T_2 - 17.38) [\text{Fe}_2\text{O}_3] + (6.434 \times 10^{-7} T_2^2 + 0.0144 T_2 - 7.842) [\beta\text{-OH}]$$

此處， $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ 為換算為 Fe_2O_3 之全部鐵之莫耳%之數值， $[\beta\text{-OH}]$ 為/mm單位表示之數值。

上述式A係藉由詳細地分析於不同之溫度下 Fe_2O_3 量及 $\beta\text{-OH}$ 值分別對

熱導率之降低做出多少貢獻而被推導出者。

式A所表示之值係表示與無鹼玻璃不含水分及鐵之情形相比，熱導率會下降多少之指標，式A之值越大，意指熱導率之下降幅度越大。式A之值更佳為10以上，進而較佳為12以上，尤佳為14以上。又，式A之值更佳為25以下，進而較佳為20以下，尤佳為17以下。

【0032】 本實施形態之無鹼玻璃較佳為波長300 nm下之板厚0.5 mm換算之透過率為50%以上。藉此，可確保作為各種電子裝置用之基板或支持基板適宜之紫外線透過性。上述透過率更佳為60%以上，進而較佳為70%以上，尤佳為80%以上。

【0033】 本實施形態之無鹼玻璃較佳為玻璃板之形狀。玻璃板之厚度較佳為3 mm以下，更佳為2 mm以下，更佳為1.5 mm以下，進而較佳為1.2 mm以下，尤佳為0.8 mm以下。又，玻璃板之厚度較佳為0.05 mm以上，更佳為0.1 mm以上，更佳為0.15 mm以上，進而較佳為0.2 mm以上，尤佳為0.3 mm以上。

【0034】 本實施形態之無鹼玻璃可適當組合業者所知之方法而製造。例如，以使上述各成分之原料成為上述特定之組成之方式進行調製，將其連續地投入至熔解爐中，加熱至1500～1800℃熔解而獲得熔融玻璃。利用成形裝置使所獲得之熔融玻璃成形為特定板厚之玻璃帶，徐冷後，切斷該玻璃帶。

【0035】 本實施形態之玻璃及玻璃板之製造方法並無特別限定，可應用各種方法。例如，以使各成分之原料成為目標組成之方式進行調製，於玻璃熔融爐中將其進行加熱熔融。藉由起泡、攪拌、澄清劑之添加等使玻璃均質化，藉由浮式法、壓製法、熔融法或下拉法等方法而成形為特定

厚度之玻璃板。可於徐冷後，視需要進行研削、研磨等加工後，製成特定之尺寸、形狀之玻璃基板。藉由使用熔融法，玻璃轉移點附近之平均冷卻速度變快，於藉由氫氟酸蝕刻處理將所獲得之玻璃板進一步進行薄膜化時，經蝕刻處理之側之面中之玻璃板之表面粗糙度變得更小。

【0036】 就穩定地生產大型之板玻璃(例如一邊為1800 mm以上)之觀點而言，較佳為使用浮式法。

【0037】 所謂大型基板例如係至少一邊為1800 mm以上之玻璃板，作為具體例，對於長邊1800 mm以上、短邊1500 mm以上之玻璃板而言較為適宜。本實施形態之無鹼玻璃更佳為用於至少一邊為2400 mm以上之玻璃板，例如長邊2400 mm以上、短邊2100 mm以上之玻璃板，進而較佳為用於至少一邊為3000 mm以上之玻璃板，例如長邊3000 mm以上、短邊2800 mm以上之玻璃板，尤佳為用於至少一邊為3200 mm以上之玻璃板，例如長邊3200 mm以上、短邊2900 mm以上之玻璃板，最佳為用於至少一邊為3300 mm以上之玻璃板，例如長邊3300 mm以上、短邊2950 mm以上之玻璃板。

【0038】 其次，說明本發明之一實施形態之顯示面板。

本實施形態之顯示面板具有上述實施形態之無鹼玻璃作為玻璃基板。只要具有上述實施形態之無鹼玻璃，則顯示面板並無特別限定，可為液晶顯示面板、有機EL(Electroluminescence，電致發光)顯示面板等各種顯示面板。

【0039】 以薄膜電晶體液晶顯示器(TFT-LCD)之情形為例，具有於其表面形成有閘極電極線及閘極絕緣用氧化物層、進而於該氧化物層表面形成有像素電極之顯示器面電極基板(陣列基板)以及於其表面形成有RGB

之彩色濾光片及對向電極之彩色濾光片基板，於互相成對之該陣列基板與該彩色濾光片基板之間夾入液晶材料而構成晶胞。液晶顯示面板除此種晶胞以外，還包含周邊電路等其他要素。本實施形態之液晶顯示面板之構成晶胞之1對基板中，至少一者使用上述實施形態之無鹼玻璃。

【0040】 其次，本發明之一實施形態之半導體元件具有上述實施形態之無鹼玻璃作為玻璃基板。具體而言，例如作為MEMS(Micro Electro Mechanical Systems，微機電系統)、CMOS(complementary metal oxide semiconductor，互補金氧半導體)、CIS(Contact Image Sensor，接觸式影像感測器)等影像感測器用之玻璃基板而具有上述實施形態之無鹼玻璃。又，作為投影用途之顯示裝置用之外罩玻璃、例如LCOS(Liquid Crystyal ON Silicon，矽上液晶)之外罩玻璃，而具有上述實施形態之無鹼玻璃。

【0041】 其次，本發明之一實施形態之資訊記錄媒體具有上述實施形態之無鹼玻璃作為玻璃基板。具體而言，例如具有上述實施形態之無鹼玻璃作為磁記錄媒體用或光碟用之玻璃基板。作為磁記錄媒體，例如有能量輔助方式之磁記錄媒體或垂直磁記錄方式之磁記錄媒體。

實施例

【0042】 以下，藉由實施例及比較例進一步詳細地說明本發明之實施形態，但本發明並不限定於該等實施例。

【0043】 以玻璃組成成為表1及2所示之目標組成(單位：莫耳%)之方式調製各成分之原料，一面使用鉑坩堝於1650℃之溫度下於攪拌器中攪拌，一面熔解6小時。熔解後，流出至碳板上，於玻璃轉移點+30℃下保持60分鐘後，以每分鐘1℃冷卻至室溫，將所獲得之無鹼玻璃進行鏡面

研磨製成玻璃板，進行各種評價。例1~4、7~10係本發明之實施例，例5、6、11、12係比較例。

【0044】 使用螢光X射線裝置(XRF)(Rigaku公司製造，ZSX100e)，測定上述所獲得之玻璃之表面中的各成分之X射線強度並進行定量分析，確認組成。

【0045】 50°C ~ 350°C之平均熱膨脹係數(單位： $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)係按照JIS R3102(1995年)所規定之方法，使用示差熱膨脹計(TMA)進行測定。應變點(單位： $^{\circ}\text{C}$)係按照JIS R3103-2(2001年)所規定之方法，藉由纖維拉伸法進行測定。T₂及T₄係藉由旋轉黏度計進行測定。熱導率係按照穩態法(J. Am. Cer. Soc. 44, 1961, pp.333-339)，測定玻璃之有效熱導率(以下亦稱為K_{eff})。

【0046】 溫度T₂下之玻璃之有效熱導率(K_{eff})係於有效熱導率測定用之坩堝中於溫度T₂下溶解各例之玻璃製成玻璃熔融液後進行評價。

有效熱導率(K_{eff})係將放入有玻璃熔融液之坩堝之熱導率設為K_r，將上述坩堝之底面之厚度設為d_r，將上述坩堝內之玻璃熔融液之深度設為d_g，將玻璃熔融液表面之溫度設為T_s，將玻璃熔融液與坩堝內底面之界面處之坩堝內底面溫度設為T_b，將坩堝外底面處之坩堝外底面溫度設為T_r，分別加以測定，使用式B而獲得。

式B： $K_{eff} = K_r \{ (T_b - T_r) / (T_s - T_b) \} (d_g / d_r)$ 坩堝之熱導率K_r係使用表3所示之有效熱導率已知之玻璃1、2，分別測定坩堝之底面之厚度d_r、玻璃熔融液之深度d_g、玻璃熔融液表面之溫度T_s、玻璃熔融液與坩堝內底面之界面溫度T_b、坩堝外底面之溫度T_r，使用式B而求出。

紫外線透過率係按照ISO-9050：2003，利用日立分光光度計U-4100

測定。求出波長300 nm下板厚0.5 mm換算之透過率。

【0047】 β -OH值係以板厚成為0.70~2.0 mm之方式進行玻璃試樣之雙面鏡面研磨之後，使用FT-IR(fourier transform infrared radiation，傅立葉轉換紅外線光譜)於波數4000~2000 cm^{-1} 之範圍進行透過率測定而求出。將波數4000 cm^{-1} 下之透過率設為 τ_1 [%]，將波數3600 cm^{-1} 附近之透過率之極小值設為 τ_2 [%]，將玻璃之板厚設為X[mm]，藉由下式求出 β -OH值。再者，玻璃試樣之板厚係以 τ_2 進入20~60%之範圍之方式進行調整。

$$\beta\text{-OH}[\text{mm}^{-1}] = (1/X)\log_{10}(\tau_1/\tau_2)$$

【0048】 [表1]

表1

	例1	例2	例3	例4	例5	例6
SiO ₂	67.1	67.1	67.1	67.1	67.1	67.1
Al ₂ O ₃	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7
B ₂ O ₃	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
MgO	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1
CaO	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
SrO	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4
BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe ₂ O ₃	0.004	0.008	0.012	0.016	0.050	0.004
β -OH[/mm]	0.70	0.60	0.50	0.40	0.60	0.10
MgO+CaO+SrO+BaO	18.9	18.9	18.9	18.9	18.9	18.9
平均熱膨脹係數 [$\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$]	39	39	39	39	39	39
應變點[$^\circ\text{C}$]	720	720	720	720	720	720
T ₂ [$^\circ\text{C}$]	1654	1654	1654	1654	1654	1654
T ₄ [$^\circ\text{C}$]	1304	1304	1304	1304	1304	1304
T ₂ 下之有效熱導率 [W/m·K]	57	56	56	56	37	67
$(3.119 \times 10^{-4} T_2^2 - 0.2014 T_2 - 17.38)[\text{Fe}_2\text{O}_3] + (6.434 \times 10^{-7} T_2^2 + 0.0144 T_2 - 7.842)[\beta\text{-OH}]$	14.4	14.7	14.9	15.1	35.8	3.8
300 nm下之透過率 (板厚0.5 mm換算)[%]	80	69	60	51	8	80

【0049】 [表2]

表2

	例7	例8	例9	例10	例11	例12
SiO ₂	65.7	65.7	65.7	65.7	65.7	65.7
Al ₂ O ₃	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0
B ₂ O ₃	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7
MgO	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
CaO	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
SrO	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe ₂ O ₃	0.004	0.008	0.012	0.016	0.050	0.004
β-OH[mm]	0.70	0.60	0.50	0.40	0.60	0.10
MgO+CaO+SrO+BaO	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6
平均熱膨脹係數 [×10 ⁻⁷ /°C]	38	38	38	38	38	38
應變點[°C]	665	665	665	665	665	665
T ₂ [°C]	1645	1645	1645	1645	1645	1645
T ₄ [°C]	1275	1275	1275	1275	1275	1275
T ₂ 下之有效熱導率 [W/m·K]	57	56	56	56	37	67
$(3.119 \times 10^{-4} T_2^2 - 0.2014 T_2 - 17.38)[Fe_2O_3] + (6.434 \times 10^{-7} T_2^2 + 0.0144 T_2 - 7.842)[\beta-OH]$	14.3	14.5	14.7	15.0	35.3	3.7
300 nm下之透過率 (板厚0.5 mm換算)[%]	80	69	60	51	8	80

【0050】 [表3]

表3

	玻璃1	玻璃2
SiO ₂	71.3	69.3
Al ₂ O ₃	1.0	1.1
CaO	9.1	9.0
MgO	5.7	6.9
Na ₂ O	12.5	12.8
K ₂ O	0.3	0.5
TiO ₂	0.022	0.015
Fe ₂ O ₃	0.031	0.449
Co	0	0.0233
Se	0	0.0023
Cr	0	0.0040
有效熱導率(1600°C)[W/m·K]	119.0	19.7
有效熱導率(1500°C)[W/m·K]	87.4	17.4
有效熱導率(1400°C)[W/m·K]	62.8	15.2
有效熱導率(1300°C)[W/m·K]	45.2	12.9
有效熱導率(1200°C)[W/m·K]	34.5	10.7
有效熱導率(1100°C)[W/m·K]	30.7	8.4

【0051】 如表1、2所示，例1~4、7~10之玻璃將各成分之含量、尤其是 Fe_2O_3 與 $\beta\text{-OH}$ 值控制於規定之範圍內，一面維持較高之紫外線透過率，一面確保適度低之熱導率。因此該等能夠製造為泡品質及均質性優異之無鹼玻璃。亦能夠確保適合作為各種電子裝置用之基板或支持基板之物件。

【0052】 與此相對，例5及11之玻璃由於 Fe_2O_3 之含量較多，故而熱導率變低，另一方面，無法確保必需之紫外線透過率。例6及12之玻璃雖藉由低鐵化而達成較高之紫外線透過率，但熱導率亦變得過高。例6及12之玻璃熱導率較高，最終製品之泡品質或均質性較差。可理解為例6及12之玻璃之該缺點於例1~4、7~10之玻璃中藉由 $\beta\text{-OH}$ 值彌補。

【0053】 雖已詳細地、並且參考特定之實施態樣說明本發明，但業者明白，可於不脫離本發明之精神與範圍之情況下施加各種變更或修正。

本申請係基於2018年4月27日提出申請之日本專利申請2018-086580者，此處引用其內容作為參照。

[產業上之可利用性]

【0054】 本發明之實施形態之無鹼玻璃可用於包括電子裝置整體之各種用途，尤其是可適宜地用於薄型顯示器裝置或有機EL裝置用之玻璃基板或支持玻璃基板等要求較高之紫外線透過率之用途。



202003404

【發明摘要】

【中文發明名稱】

無鹼玻璃

【中文】

本發明係關於一種無鹼玻璃，其應變點為 650°C 以上， $50\sim 350^{\circ}\text{C}$ 下之平均熱膨脹係數為 $30\times 10^{-7}\sim 45\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，玻璃黏度成為 10^2 dPa·s之溫度 T_2 為 $1500^{\circ}\text{C}\sim 1800^{\circ}\text{C}$ ，且以氧化物基準之莫耳%表示，包含 SiO_2 ：62～70%、 Al_2O_3 ：9～16%、 B_2O_3 ：0～12%、 MgO ：3～10%、 CaO ：4～12%、 SrO ：0～6%、 Fe_2O_3 ：0.001～0.04%， $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 為12～25%， $\beta\text{-OH}$ 值為0.35～0.85/mm。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種無鹼玻璃，

其應變點為 650°C 以上， $50\sim 350^{\circ}\text{C}$ 下之平均熱膨脹係數為 $30\times 10^{-7}\sim 45\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，玻璃黏度成為 10^2 dPa·s之溫度 T_2 為 $1500^{\circ}\text{C}\sim 1800^{\circ}\text{C}$ ，且

以氧化物基準之莫耳%表示，包含：

SiO_2 ：62～70%、

Al_2O_3 ：9～16%、

B_2O_3 ：0～12%、

MgO ：3～10%、

CaO ：4～12%、

SrO ：0～6%、

Fe_2O_3 ：0.001～0.04%、

$\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 為12～25%、

$\beta\text{-OH}$ 值為0.35～0.85/mm。

【第2項】

如請求項1之無鹼玻璃，其中下述式A所表示之值為7～30，

式A中， $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ 為換算為 Fe_2O_3 之全部鐵之莫耳%之數值， $[\beta\text{-OH}]$ 為/mm單位表示之數值，

式A：

$$(3.119\times 10^{-4}T_2^2 - 0.2014T_2 - 17.38)[\text{Fe}_2\text{O}_3] + (6.434\times 10^{-7}T_2^2 + 0.0144T_2 - 7.842)[\beta\text{-OH}]。$$

【第3項】

如請求項1或2之無鹼玻璃，其玻璃黏度成為 10^2 dPa · s之溫度 T_2 下之有效熱導率為40~65 W/m · K。

【第4項】

如請求項1至3中任一項之無鹼玻璃，其波長300 nm下之板厚0.5 mm換算之透過率為50%以上。

【第5項】

如請求項1至4中任一項之無鹼玻璃，其係玻璃板之形狀，厚度為0.05 mm~3 mm。

【第6項】

一種如請求項1至5中任一項之無鹼玻璃之製造方法，其包括利用浮式法或熔融法使熔融玻璃成形之步驟。

【第7項】

一種顯示面板，其具有如請求項1至5中任一項之無鹼玻璃。

【第8項】

一種半導體元件，其具有如請求項1至5中任一項之無鹼玻璃。

【第9項】

一種資訊記錄媒體，其具有如請求項1至5中任一項之無鹼玻璃。