



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101208276 B

(45) 授权公告日 2012. 04. 25

(21) 申请号 200680022880. 6

C03B 5/08 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 06. 28

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

60/694, 478 2005. 06. 28 US

US 2003121288 A1, 2003. 07. 03, 1.

EP 0607865 A, 1994. 07. 27, 1.

US 6169047 B1, 2001. 01. 02, 1.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 12. 25

US 6169047 B1, 2001. 01. 02, 1.

US 5824127 A, 1998. 10. 20, 1.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/025464 2006. 06. 28

EP 0912452 A, 1999. 05. 06, 1.

US 6319867 B1, 2001. 11. 20, 1.

(87) PCT申请的公布数据

W02007/002865 EN 2007. 01. 04

CN 0607865 A, 2002. 01. 30, 1.

US 6831029 B2, 2004. 12. 14, 1.

(73) 专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

审查员 孔德明

(72) 发明人 A·J·埃利森

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 朱黎明

(51) Int. Cl.

C03C 3/091 (2006. 01)

C03B 17/00 (2006. 01)

C03B 17/06 (2006. 01)

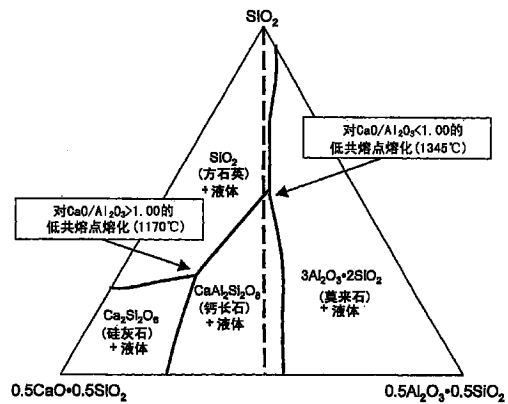
权利要求书 3 页 说明书 20 页 附图 3 页

(54) 发明名称

硼硅铝酸盐玻璃的澄清

(57) 摘要

揭示一种能用于制造用于平板显示器, 如有源矩阵液晶显示器 (AMLCD) 的基板的玻璃。该玻璃的 MgO 浓度在 1.0-3.0 摩尔% 范围,  $\Sigma [RO]/[Al_2O_3]$  比值大于或等于 1.00, 其中,  $[Al_2O_3]$  是  $Al_2O_3$  的摩尔%,  $\Sigma [RO]$  等 MgO、CaO、SrO 和 BaO 各自的摩尔% 的总和。发现这些组成特性能改善用于制造玻璃的配合料的熔化性质, 而能用对环境更友好的澄清剂如锡 (而不是砷和 / 或锑) 对玻璃进行澄清。



CN 101208276 B

1. 一种无碱玻璃,包含按氧化物为基准的摩尔%计的以下组分:

SiO<sub>2</sub>:64.0-71.0;

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:9.0-12.0;

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:7.0-12.0;

MgO:1.0-3.0;

CaO:6.0-11.5;

SrO:0-2.0;

BaO:0-0.1;

其中:

(a)  $1.00 \leq \Sigma [RO]/[Al_2O_3] \leq 1.25$ ,

其中 [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] 是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的摩尔%,  $\Sigma [RO]$  等于 MgO、CaO、SrO 和 BaO 各自的摩尔%的总和;和

(b) 所述玻璃具有以下组成特性:以氧化物为基准,所述玻璃包含至少 0.01 摩尔% SnO<sub>2</sub>;

(c) 所述玻璃具有至少一种下列特性:

(i) 密度小于或等于 2.41g/cm<sup>3</sup>;

(ii) 在 0-300°C 的温度范围内线热膨胀系数 CTE 满足关系式:

$28 \times 10^{-7}/^{\circ}C \leq CTE \leq 34 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ ;和

(iii) 液相线温度小于或等于 1170°C。

2. 如权利要求 1 所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃具有下列附加的组成特性,即以氧化物为基准,该玻璃包括最多 0.05 摩尔%的 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃还具有以下组成特性,以氧化物为基准,所述玻璃包含最多 0.05 摩尔% As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

4. 如权利要求 1 所述的玻璃,其特征在于,以氧化物为基准,SrO 最多为 1.0 摩尔%。

5. 一种无碱玻璃,包括按氧化物为基准的摩尔%计的以下组分:

SiO<sub>2</sub>:64.0-71.0;

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:9.0-12.0;

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:7.0-12.0;

MgO:1.0-3.0;

CaO:6.0-11.5;

SrO:0-1.0;

BaO:0-0.1;

所述玻璃具有如下组成特性:

(a) 以氧化物为基准,所述玻璃包含至少 0.01 摩尔%的 SnO<sub>2</sub>;和

(b)  $\Sigma [RO]/[Al_2O_3] \geq 1.00$ ,

其中 [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] 是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的摩尔%,  $\Sigma [RO]$  等于 MgO、CaO、SrO 和 BaO 各自的摩尔%的总和;

(c) 所述玻璃具有至少一种下列特性:

(i) 密度小于或等于 2.41g/cm<sup>3</sup>;

(ii) 在 0-300°C 的温度范围内线热膨胀系数 CTE 满足关系式：

$$28 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C} \leq \text{CTE} \leq 34 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C} ; \text{和}$$

(iii) 液相线温度小于或等于 1170°C。

6. 如权利要求 5 所述的玻璃,其特征在于：

$$\Sigma [\text{RO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3] \leq 1.25。$$

7. 如权利要求 5 所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃具有以下组成特性中的至少一种特性：

(a) 以氧化物为基准,所述玻璃包含最多 0.05 摩尔%  $\text{As}_2\text{O}_3$  ;和

(b) 以氧化物为基准,所述玻璃包含最多 0.05 摩尔%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 。

8. 如权利要求 7 所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃具有组成特性 (a) 和 (b)。

9. 如权利要求 5 所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃的密度小于或等于  $2.41\text{g}/\text{cm}^3$ 。

10. 如权利要求 1 或 5 所述的玻璃,其特征在于,玻璃具有以下性质中的一种或多种：

(a) 液相线粘度,大于或等于 100,000 泊 ;和

(b) 应变点,大于或等于 650°C。

11. 一种无碱玻璃,包括按氧化物为基准的摩尔%计的以下组分：

$\text{SiO}_2$  :64.0-71.0 ;

$\text{Al}_2\text{O}_3$  :9.0-12.0 ;

$\text{B}_2\text{O}_3$  :7.0-12.0 ;

$\text{MgO}$  :1.0-3.0 ;

$\text{CaO}$  :6.0-11.5 ;

$\text{SrO}$  :0-2.0 ;

$\text{BaO}$  :0-0.1 ;

$\text{SnO}_2$  :0.01-0.15 ;

其中,

$$1.00 \leq \Sigma [\text{RO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3] \leq 1.25,$$

$[\text{Al}_2\text{O}_3]$  是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的摩尔%, $\Sigma [\text{RO}]$  等于  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$  和  $\text{BaO}$  各自的摩尔%的总和；

所述玻璃具有至少一种下列特性：

(i) 密度小于或等于  $2.41\text{g}/\text{cm}^3$ ；

(ii) 在 0-300°C 的温度范围内线热膨胀系数 CTE 满足关系式：

$$28 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C} \leq \text{CTE} \leq 34 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C} ; \text{和}$$

(iii) 液相线温度小于或等于 1170°C。

12. 一种通过下拉法制造如权利要求 1-11 中任一项所述的无碱玻璃的玻璃板的方法,该方法包括对配合料进行选择、熔化和澄清,使构成玻璃板的玻璃包含  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$  和  $\text{SnO}_2$ ,以氧化物为基准,具有以下特性：

(i)  $1.00 \leq \Sigma [\text{RO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3] \leq 1.25$ ,其中  $[\text{Al}_2\text{O}_3]$  是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的摩尔%, $\Sigma [\text{RO}]$  等于  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$  和  $\text{BaO}$  各自的摩尔%的总和 ;和

(iii)  $\text{SnO}_2$  含量 0.01-0.15 摩尔%；

其中：

(a) 在不使用较大的砷或锑的条件下进行澄清 ;和

(b) 在通过下拉法,由熔融和澄清的配合料连续生产的 50 块玻璃板中,平均气体夹附物的含量小于 0.05 个气体夹附物 / $\text{cm}^3$ ,这些玻璃板中的每块玻璃板的体积至少为  $500\text{cm}^3$ 。

13. 如权利要求 12 所述的方法,其特征在于,构成玻璃板的玻璃不含 BaO。

## 硼硅铝酸盐玻璃的澄清

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求于 2005 年 6 月 28 日提交的题为“硼硅铝酸盐玻璃的澄清”的美国申请第 60/694,478 的优先权,该申请的内容被参考结合于本文。

### 发明领域

[0003] 本发明涉及无碱的硼硅铝酸盐 (boroaluminosilicate) 玻璃,这种玻璃具有用作平板显示器如有源矩阵液晶显示器 (AMLCD) 中的基板所要求的物理和化学性质。根据本发明的一些方面,本发明涉及对这种玻璃的澄清 (在本领域也称作“精制 (refining)”)。

[0004] 发明背景

[0005] 显示器大致分为两种类型:发射型 (如 CRT 和等离子体显示板 (PDP)) 或非发射型。属于后一类的有液晶显示器 (LCD),它依赖于外部光源,显示器仅作为光调制器。在液晶显示器情况,外部光源可以是环境光 (用于反射式显示器),也可以是专用光源 (如直观式显示器用的)。

[0006] 液晶显示器的作用依赖于液晶 (LC) 材料对光调制的三个固有特性。第一个特性是 LC 引起偏振光旋转的能力。第二个特性是这种旋转对液晶的机械取向的依赖性。第三个特性是液晶在施加外电场时进行这种机械取向的能力。

[0007] 一种简单的扭转向列型 (TN) 液晶显示器结构中,两个基材包围着一层液晶材料。在称作常白 (Normally White) 的一种显示器中,在基板内表面上施加一层校正层造成液晶指向矢 (director)  $90^\circ$  旋转。这意味着进入液晶盒一面的线性偏振光的偏振被液晶材料旋转  $90^\circ$ 。将彼此呈  $90^\circ$  取向的两个偏振膜置于基板的外表面上。

[0008] 光进入第一偏振膜后成为线性偏振。穿过液晶盒时,这种光的偏振被旋转  $90^\circ$ ,因而能从第二偏振膜射出。若施加穿过液晶层的电场,就使液晶指向矢按电场取向,干扰其旋转光的能力。通过该液晶盒的线偏振光,其偏振就不会旋转,而无法通过第二偏振膜。因此,在最简单意义上,液晶材料就成为一个光阀,其透射光或阻碍光透射的能力受到所施加电场的控制。

[0009] 上面所述的内容与液晶显示器中单一象素的操作有关。高信息型显示器需要有数百万个这些象素的集合为一个矩阵形式 (matrix format),其中的象素称作子象素 (sub pixel)。对所有这些子象素定址即施加电场,同时使寻址速度最大并使串扰最小,会提出一些要求。对子象素寻址的较好方式之一是用位于各子象素上的薄膜晶体管来控制电场,它就是有源矩阵液晶显示器件 (AMLCD) 的基础。

[0010] 制造这些显示器是极为复杂的,基板玻璃的性质非常重要。首要的是,制造 AMLCD 器件需使用的玻璃基板必须严格控制其物理尺寸。美国专利 3,338,696 (Dockerty) 和 3,682,609 (Dockerty) 中描述的平板下拉法,特别是熔融法是不需要高成本的后成形修整操作 (如研磨和抛光),能供给用作基板的玻璃板的很少方法之一。不幸的是熔融法非常严格地限制了玻璃性质,要求相对高的液相线粘度,优选大于 100,000 泊,更优选大于 150,000 泊。

[0011] 构成平板显示器的两个板（基板组件）通常是分开制造的。一个是滤色片，其上沉积有红色、蓝色、绿色和黑色的有机染料。这些基色必须各自精确对应于相伴有源板上的子像素。要消除制造两个板时环境热条件差异的影响，要求使用的玻璃基板，其尺寸不受热条件的影响（即这类玻璃的热膨胀系数小）。然而，这种性质又必须与因为热膨胀不匹配而在沉积膜（如硅膜）和基板之间产生的应力综合考虑。据估计，最佳热膨胀系数（CTE）在  $28-34 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  ( $0-300^{\circ}\text{C}$ ) 范围，更优选  $28-33 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  ( $0-300^{\circ}\text{C}$ )。

[0012] 这种所称谓有源板是因为它包含有源薄膜晶体管，可采用典型的半导体方法制造。这些方法包括溅射、CVD、光刻法和蚀刻。都要求玻璃在这些过程中不发生变化。因此，必须保证玻璃的热稳定性和耐化学性。

[0013] 热稳定性（也称作热压缩或收缩）依赖于具体玻璃组合物的固有粘度性质（由其应变点表示）和由制造方法决定的玻璃板的受热历史情况。美国专利 5,374,595（达姆鲍（Dumbaugh）等）和 6,319,867（恰肯（Chacon）等）披露了高于  $650^{\circ}\text{C}$  应变点的玻璃及其熔制法受热历史情况，它具有基于 a-Si 薄膜晶体管（TFT）和超低温 p-Si TFT 的有源板的合格热稳定性。对玻璃板的高温处理（如低温 p-Si TFT 所需）要求增加对玻璃基板的退火步骤，以确保热稳定性。

[0014] 耐化学性表示对制造过程中使用的各种蚀刻溶液的侵蚀的耐受性。特别是对蚀刻硅层时采用的干蚀刻条件的侵蚀具有耐受性。为规定干蚀刻条件的基准点，将基板样品与称作 110BHF 的蚀刻剂溶液进行接触。该试验包括将玻璃样品浸在  $30^{\circ}\text{C}$  的 1 体积份 50 重量% HF 和 10 体积份 40 重量%  $\text{NH}_4\text{F}$  的溶液中 5 分钟。测定样品的重量损失并观察其外观进行分级。除了 110BHF 试验外，还对玻璃基板测试对酸条件的耐受性。这种情况下，蚀刻剂溶液是 5% HCl，于  $95^{\circ}\text{C}$ ，将玻璃样品浸在测试溶液中达 24 小时。

[0015] 除了这些要求外，AMLCD 制造商发现，对大尺寸显示器的需求和规模经济性都要求加工大尺寸的玻璃。目前的工业标准是第六代 Gen VI ( $1500\text{mm} \times 1850\text{mm}$ ) 和第七代 Gen VII ( $1870\text{mm} \times 2200\text{mm}$ )，但需要进一步适应每个边超过 2 米的更大尺寸。这就会引起一些问题。

[0016] 首先是玻璃的重量。从一代到下一代玻璃重量的增加已使用于将玻璃依次运送到各个加工点的自动化输送装置明显复杂化。另外，取决于玻璃密度和杨氏模量的弹性下垂，这个问题对大尺寸片材更为严重，会影响在加工点之间运送玻璃的箱体中装入、取出和分隔玻璃板的能力。

[0017] 除了重量和下垂问题，基板尺寸增大在制造无缺陷玻璃板方面将面临更大的挑战。由于小尺寸的子像素，用于显示器应用的基板必须基本上完全没有缺陷。

[0018] 缺陷的一个主要来源是气体夹附物（inclusion）（也称作“小气泡”），是在进行配合料熔化时熔融玻璃内夹带的空气产生的。历史上，这类气体夹附物是通过使用砷作为澄清剂来去除的。然而，砷存在对环境和健康的问题，因此本领域一直在努力生产低砷含量的玻璃，优选是基本上不含砷的玻璃。美国专利 5,785,726（Dorfeld 等）、6,128,924（Bange 等）、5,824,127（Bange 等）和待审查的专利申请第 11/116,669 揭示了制造无砷玻璃的方法。

[0019] 曾努力用铈澄清剂来替代砷澄清剂。然而，铈本身存在引起环境和健康方面的问题。而且与砷相比，铈周期澄清剂的有效性较低。

[0020] 在定量方面,商业化生产的玻璃板中气体夹附物的含量必须小于或等于 0.10 个气体夹附物/cm<sup>3</sup>玻璃,对体积至少为 500cm<sup>3</sup>的玻璃板,优选小于 0.05 个夹附物/cm<sup>3</sup>玻璃。此外,在一块或仅少数几块玻璃板中达到低含量的气体夹附物水平是不够的,但是,为了达到合理成本,玻璃制造商必须始终一致达到低夹附物水平。对这种一致性测定方法是测试连续生产的大量玻璃板,如连续 50 块玻璃板中气泡缺陷个数。因此,为达到商业化生产,意图用作显示器应用中的基板的玻璃,对至少 50 块连续生产的玻璃板必须达到平均高水平(或更好)的气体夹附物。

[0021] 考虑到上述问题,要求提供用于显示器的玻璃组合物,具有低密度,以解决与大尺寸相关的困难,密度优选小于或等于 2.45g/cm<sup>3</sup>,具有大于或等于 100,000 泊的液相线粘度,使能够通过例如熔融法进行生产。另外,还要求在 0-300℃温度范围,玻璃的热膨胀系数(CTE)在约 28-34×10<sup>-7</sup>/℃之间,较好在约 28-33×10<sup>-7</sup>/℃之间。而且,应变点大于 650℃以及能抵抗蚀刻溶液侵蚀的玻璃是有利的。还要求在不使用砷和/或锑作为澄清剂商业化生产玻璃时,玻璃的气体夹附物含量水平应较低。

[0022] 发明概述

[0023] 根据第一方面,本发明提供一种无碱玻璃,以氧化物的摩尔%为基准,该玻璃包含以下组分:

[0024] SiO<sub>2</sub>:64.0-71.0

[0025] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:9.0-12.0

[0026] B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:7.0-12.0

[0027] MgO:1.0-3.0

[0028] CaO:6.0-11.5

[0029] SrO:-2.0(优选 0-1.0)

[0030] BaO:0-0.1

[0031] 其中:

[0032] (a)  $1.00 \leq \Sigma [RO]/[Al_2O_3] \leq 1.25$  (优选,  $1.03 \leq \Sigma [RO]/[Al_2O_3] \leq 1.12$ ),

[0033] 其中, [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] 是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的摩尔%,  $\Sigma [RO]$  等于 MgO、CaO、SrO 和 BaO 的摩尔%的总和;和

[0034] (b) 玻璃具有以下组成特征中的至少一种(优选两种):

[0035] (i) 以氧化物为基准,所述玻璃包含最多 0.05 摩尔% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

[0036] (ii) 以氧化物为基准,所述玻璃包含至少 0.01 摩尔% SnO<sub>2</sub>。

[0037] 较好地,所述还具有以下组成特征,以氧化物为基准,玻璃包含最多 0.05 摩尔% As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

[0038] 根据第二方面,本发明提供一种无碱玻璃,以氧化物的摩尔%为基准,该玻璃包含以下组分:

[0039] SiO<sub>2</sub>:64.0-71.0

[0040] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:9.0-12.0

[0041] B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:7.0-12.0

[0042] MgO:1.0-3.0

[0043] CaO:6.0-11.5

[0044] SrO :0-1.0

[0045] BaO :0-0.1

[0046] 其中：

[0047]  $\Sigma [RO]/[Al_2O_3] \geq 1.00$  (优选,  $\Sigma [RO]/[Al_2O_3] \geq 1.03$ )。

[0048]  $\Sigma [RO]/[Al_2O_3]$  比值优选小于或等于 1.25 (更优选, 小于或等于 1.12)。所述玻璃还优选具有以下组成特征中的至少一种 (优选所有特征)：

[0049] (a) 以氧化物为基准, 所述玻璃包含最多 0.05 摩尔%  $As_2O_3$ ；

[0050] (b) 以氧化物为基准, 所述玻璃包含最多 0.05 摩尔%  $Sb_2O_3$ ；

[0051] (c) 以氧化物为基准, 所述玻璃包含至少 0.01 摩尔%  $SnO_2$ 。

[0052] 根据第三方面, 本发明提供通过下拉 (downdraw) 法 (如, 熔融法) 制造无碱玻璃板的方法, 该方法包括对配合料进行选择、熔化和澄清, 使构成玻璃板的玻璃包含  $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $MgO$  和  $CaO$ , 且以氧化物为基准, 具有以下特性：

[0053] (i)  $\Sigma [RO]/[Al_2O_3]$  比值大于或等于 1.0；和

[0054] (ii)  $MgO$  的含量大于或等于 1.0 摩尔% (优选, 小于或等于 3.0 摩尔%)；

[0055] 其中：

[0056] (a) 在不使用较大量的砷或锑 (即,  $As_2O_3$  和  $Sb_2O_3$  各自的浓度小于或等于 0.05 摩尔%) 条件下进行澄清；和

[0057] (b) 在通过下拉法, 由熔融和澄清的配合料连续生产的 50 块玻璃板中, 平均气体夹附物的含量小于 0.05 个气体夹附物 /  $cm^3$ , 该总量中的每块玻璃板的体积至少为  $500cm^3$ 。

[0058] 构成玻璃板的玻璃优选还基本上不含  $BaO$  (即,  $BaO$  的浓度小于或等于 0.05 摩尔%)。在澄清中还优选使用  $SnO_2$ 。

[0059] 根据本发明的前述各方面, 所述玻璃优选具有以下性质中的某些性质, 最优选具有所有以下性质：

[0060] (a) 密度, 小于或等于  $2.41g/cm^3$ ；

[0061] (b) 液相线粘度, 大于或等于 100,000 泊；

[0062] (c) 应变点, 大于或等于  $650^\circ C$ ；

[0063] (d) 线性热膨胀系数 (CTE), 在  $0-300^\circ C$  温度范围满足以下关系式：

[0064]  $28 \times 10^{-7}/^\circ C \leq CTE \leq 34 \times 10^{-7}/^\circ C$ 。

[0065] 应注意, 上面列举的范围包括该范围的端点。例如, 以氧化物为基准, 列举的  $SiO_2$  的浓度为 64.0-71.0 摩尔%时, 数值 64.0 和 71.0 包含在  $SiO_2$  浓度的允许数值内。类似地, 浓度或其他参数描述为“在 X 和 Y 之间”时, 包含 X 和 Y 的数值作为该范围的一部分。

[0066] 在下面详细描述中说明了本发明的其他特性和优点, 这些特性和优点对本领域的技术人员而言, 由描述的内容或按照本文所述实施本发明后的理解, 将是显而易见的。附图提供了对本发明的进一步的理解, 结合在本说明书中并且构成本说明书的一部分。

[0067] 应理解, 在说明书和附图披露的各特征可以以任一个或者所有特征组合后使用。一般而言, 上面的概述和下面的详细描述只是本发明的示例, 旨在提供理解本发明的本性和特性的全面的评述或框架。

[0068] 附图简述

[0069] 图 1 是  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  体系的液相线相图。

[0070] 图 2 是 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 体系的液相线相图。

[0071] 图 3 示出对多天的试验,  $\Sigma [RO]/[Al_2O_3]$  比值对夹附物(气泡)/磅的数值的影响。

[0072] 发明详述

[0073] 如上面讨论的, 本发明涉及用作平板显示器如 AMLCD 中的基板的改进的玻璃。具体地, 所述玻璃满足对这种基板的各种性质要求。玻璃的主要组分是 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 以及至少两种碱土金属氧化物, 即, 至少有 MgO 和 CaO。

[0074] SiO<sub>2</sub> 用作本发明玻璃的基本玻璃形成体。其浓度应大于 64 摩尔%, 以提供玻璃适合于平板显示器玻璃, 如 AMLCD 玻璃的密度和耐化学性, 以及一定的液相线温度(液相线粘度), 在该液相线温度, 能够通过下拉法(如, 熔融法)形成玻璃。

[0075] 具体地, 本发明能适合用于平板显示器应用, 特别是 AMLCD 的玻璃, 其密度优选小于或等于 2.45g/cm<sup>3</sup>(更优选, 小于或等于 2.43g/cm<sup>3</sup>, 最优选小于或等于 2.41g/cm<sup>3</sup>), 当抛光后的样品于 95°C 与 5% HCl 溶液接触 24 小时时的重量损失小于或等于 0.8mg/cm<sup>2</sup>, 与 1 体积份 50 重量% HF 和 10 体积份 40 重量% NH<sub>4</sub>F 于 30°C 接触 5 分钟时的重量损失小于 1.5mg/cm<sup>2</sup>。

[0076] 为能通过下拉法成形, 玻璃的液相线粘度优选大于或等于 100,000 泊, 更优选大于或等于 150,000 泊, 最优选大于或等于 200,000 泊。

[0077] 在上限方面, SiO<sub>2</sub> 浓度应小于或等于 71 摩尔%, 使配合料能够采用常规的高体积熔制法(如在耐火熔化池中焦耳(Joule)熔化)进行熔制。当 SiO<sub>2</sub> 浓度大于 71 摩尔%时, 200 泊温度(熔化温度)一般上升到高于 1650°C, 而 1650°C 通常是常规熔化方法的上限。

[0078] SiO<sub>2</sub> 的浓度优选为 66.0-70.5 摩尔%, 更优选 66.5-70.0 摩尔%, 最优选 67.0-69.5 摩尔%。本发明的玻璃因为有上述的 SiO<sub>2</sub> 含量, 其熔化温度通常高于或等于 1600°C, 但是低于或等于 1650°C。

[0079] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是本发明玻璃的另一种玻璃形成体。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度大于或等于 9.0 摩尔%时, 提供玻璃低的液相线温度和相应的高液相线粘度。使用至少 9.0 摩尔% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 还改善了玻璃的应变点和模量。为使  $\Sigma [RO]/[Al_2O_3]$  比值大于或等于 1.00(参见下面), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度必须保持低于 12.0 摩尔%。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度优选为 9.5-11.5 摩尔%。

[0080] B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 同时是玻璃形成体和助熔剂, 能有助于熔化和降低熔化温度。为达到这些效果, 本发明的玻璃的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度为大于或等于 7.0 摩尔%。但是, 较大的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 会导致应变点下降(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度大于 7.0 摩尔%, 每增加 1 摩尔%温度下降约 10°C), 模量和耐化学性也下降。

[0081] 为能用于平板(如, AMLCD)应用, 本发明的玻璃的应变点等于或高于 650°C(更优选, 等于或高于 655°C, 最优选等于或高于 660°C), 杨氏模量等于或大于 10.0×10<sup>6</sup>psi(更优选, 等于或大于 10.3×10<sup>6</sup>psi; 最优选等于或高于 10.6×10<sup>6</sup>psi), 耐化学性如上面有关玻璃的 SiO<sub>2</sub> 含量讨论中所述。要求高应变点, 以有助于防止在制造玻璃板后进行热处理期间的压缩/收缩造成的板变形。要求高杨氏模量, 因为可以减小大型玻璃板在货运和加工时显示的下垂量。

[0082] 为达到上述性质, 本发明的玻璃的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度小于或等于 12.0 摩尔%。优选 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度为 8.0-12.0 摩尔%, 更优选 8.5-11.5 摩尔%, 最优选 9.0-11.0 摩尔%。

[0083]  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$  浓度作为一对选项进行优选,以提高应变点、模量,改进耐久性,降低密度和降低 CTE,同时保持玻璃的熔化和成形性质。例如,  $\text{B}_2\text{O}_3$  浓度提高和相应的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  浓度下降可有助于获得低密度和低 CTE,而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  浓度提高和  $\text{B}_2\text{O}_3$  浓度的相应下降可有助于提高应变点、模量和耐久性,前提是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  浓度的提高不会降低  $\Sigma [\text{RO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$  比值至小于 1.00。为参考目的,如上所述,用于 AMLCD 应用的玻璃,其 CTE (0-300 °C) 优选在  $28-34 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  范围。

[0084] 除了玻璃形成体 ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) 外,本发明的玻璃还包含至少两种碱土金属氧化物,即,至少  $\text{MgO}$  和  $\text{CaO}$ ,还任选包含  $\text{SrO}$  和 / 或  $\text{BaO}$ 。碱土金属氧化物提供玻璃对熔化、澄清、成形和最终用途很重要的各种性质。

[0085] 根据本发明,发现,玻璃的  $\text{MgO}$  浓度、玻璃的  $\Sigma [\text{RO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$  比值 (其中,  $[\text{Al}_2\text{O}_3]$  是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的摩尔%,  $\Sigma [\text{RO}]$  等于  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$  和  $\text{BaO}$  各种的摩尔%的总和) 对玻璃的性能很重要,特别对熔性和澄清很重要。

[0086] 虽然不希望受任何特定理论的限制,但是相信以下的玻璃化学方面涉及本发明玻璃的  $\text{MgO}$  和  $\Sigma [\text{RO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$  比值的作用。

[0087] 如本领域公知的,在硅铝酸盐玻璃中,  $\text{Al}^{3+}$  离子寻求被四个氧离子 ( $\text{O}^{2-}$ ) 包围。达到这一现象的一种方式通常称作电荷平衡相互作用。可以认为与四个  $\text{O}^{2-}$  键合的硅离子 ( $\text{Si}^{4+}$ ) 向每个  $\text{O}^{2-}$  的键合需求贡献  $1/4 \times (+4)$  或 +1 的增量电荷。如果这些氧离子中的一个氧离子又与 4-重 (fold) 配位的  $\text{Al}^{3+}$  键合,则,向  $\text{O}^{2-}$  离子的键合需求另外贡献  $1/4 \times (+3) = +3/4$ 。剩余 +  $1/4$  可以通过附近的 +2 阳离子,如碱土金属获得,如  $1/8 \times (+2) = +1/4$ 。由带正电的离子贡献的总电荷精确地平衡了氧离子的负电荷,而铝可保持在 4-重配位中。在这一作用中的 +2 阳离子称作电荷平衡阳离子。只要  $\Sigma [\text{RO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$  比值大于或等于 1,则遵循硅铝酸盐玻璃中几乎所有的铝是与氧 4-重配位。参见 M Taylor, GE Brown, 矿物玻璃结构 (Structure of mineral glasses) :I. 长石玻璃  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 。Geochim. Cosmochim Acta **43** :61-75 (1979) ;P. McMillan, B. Piriou, A Navrotsky, 对玻璃沿硅石 - 铝酸钙、硅石 - 铝酸钠和硅石 - 铝酸钾结合处的拉曼谱图研究 (ARaman spectroscopic study of glasses along the joins silica-calcium aluminate, silica-sodium aluminate, and silica-potassium aluminate), Geochim Cosmochim Acta **46** :2021-2037 (1982) ;以及 A Navrotsky, G Peraudeau, P McMillan, JPCoutures, 对玻璃和晶体沿硅石 - 铝酸钙和硅石 - 铝酸钠结合处的热化学研究 (Athermochemical study of glasses and crystals along the joins silica-calciumaluminate and silica-sodium aluminate), Geochim Cosmochim Acta **46** :2039-2047 (1982), 还如本领域公知的,由 +2 阳离子的电荷平衡的效率与离子尺寸成反比变化。对这种现象的应变解释是小的 +2 阳离子使氧离子极化并使它们与其他阳离子的键合去稳定。参考 KL Geisinger, GV Gibbs, A Navrotsky, 对网状硅酸盐的键长度和角度的分子轨道研究 (A molecular orbital study of bond length and angle variations in framework silicates), Phys Chem Minerals **11** :266-285 (1985) ;以及 A Navrotsky, KL Geisinger, P McMillan, GV Gibbs, 玻璃和熔体中的正四面体结构 - 由分子轨道计算和物理性质得出的推论 (The tetrahedral framework in glasses and melts-inferences from molecular orbital calculations and physical properties),

Phys Chem Minerals 11 :284-298(1985)。本发明中优选的 +2 阳离子是 CaO、MgO 和 SrO，以使浓度最大。Ca<sup>2+</sup> 离子在对 4- 重量配位的铝稳定方面好于 Mg<sup>2+</sup> 离子，但还不象 Sr<sup>2+</sup> 离子那样有效。在本发明的玻璃中，Sr<sup>2+</sup> 在电荷平衡相互作用中被完全消耗，然后 Ca<sup>2+</sup> 高至极限，即所有 Al<sup>3+</sup> 离子都在 4- 重配位中被 Ca<sup>2+</sup> 或 Sr<sup>2+</sup> 稳定。如果 Al<sup>3+</sup> 离子保持仍需要电荷平衡，Mg<sup>2+</sup> 离子会用于这一目的，直到剩余的 Al<sup>3+</sup> 离子稳定在 4- 重配位中。

[0088] 不能用来稳定 4- 重配位中的铝的碱土金属离子会与相邻硅离子共享氧离子。这种作用中，碱土金属可称为网状改性阳离子，因为这些阳离子分裂了 Si-O-Si 和 Si-O-Al 键的四面体网状结构。鉴于下面示出的组成约束，能够用来作为网状改性阳离子的仅有的碱土金属离子是 Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup>。改性阳离子在分裂玻璃的网状结构时，其贡献是在升高温度下降低粘度，因而能促使进行基本的熔化过程。阳离子还能降低气体在玻璃中的溶解度，因而降低气泡成核的可能性和气泡在高温下的扩大。此外，阳离子侵蚀配合料中的二氧化硅颗粒，使它们迅速结合到均匀熔体中。对本发明而言，最后也是最重要的是，阳离子可降低晶体二氧化硅（如，方石英）的稳定性，使液体稳定化，从而提高冷却首次出现结晶时的粘度。这点是  $\Sigma [RO]/[Al_2O_3]$  比值必须  $\geq 1$  的关键因素之一。

[0089] 为理解最后一种作用，即，降低晶体二氧化硅稳定性的作用，认为图 1 所示的 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 液相线相图对理解有用（绘制该图的数据来自 EM Levin, CR Robbins, HF McMurdie, Phase Diagrams for Ceramists. The American Ceramic Society, Inc., Columbus, OH(1964), 第 219 页, 转化为摩尔%）。从该图中部通过的曲线标出组成空间的边界，在越过该组成空间的边界，处于和液体平衡的晶体改变了其显著的个性。在该图顶部是方石英，是 SiO<sub>2</sub> 的结晶多晶型物。右下方是莫来石，约为 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>，是一种含在 4- 重、5- 重和 6- 重配位中铝的硅铝酸盐。在该图的中间下方是硅铝酸钙（钙长石，CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>），其中的 CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比值为 1.0，并且所有 Al<sup>3+</sup> 离子都是被氧 4- 重配位的。该图左下方的相是硅灰石（Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>），其中。所有 Si<sup>4+</sup> 离子都是与氧 4- 重配位的，所有 Ca<sup>2+</sup> 离子都是与氧 6- 重配位的，氧离子中至少一部分被共享在 Ca<sup>2+</sup> 和 Si<sup>4+</sup> 离子之间。穿过该三角形中心的垂线表示 CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比值精确为 1.0 的组成。在这些区域的各区域中，讨论中的晶体处于和熔融玻璃平衡的状态，在液体和某特定晶体之间的平衡区域称作该晶体的液相区（phase field）。

[0090] 在两个液相线相区相交的位置，标出交叉点的曲线称作 cotectic，在三个相区交叉的位置，在该点覆盖的区域称作低共熔体（eutectic）。低共熔体是三个结晶相与液体共存的区域。它们被定义为在特定晶体组合体的熔化温度中的局部最小值，因此，是相对于三个结晶相中的任何一个或组合，液体最为稳定的组成。在图 1 中示出两个低共熔点。第一个在方石英、钙长石与莫来石之间（右侧），是低至 1345°C 的单一熔体，在该低共熔点，三个结晶相与液相同时达到平衡。第二个在硅灰石、钙长石和方石英之间，是低至 1170°C 的单一熔体，在该低共熔点，三个结晶相与液相同时达到平衡。

[0091] 如果硅灰石、方石英和钙长石的晶体组合体从室温加热时，首次出现液体外貌时的温度在 1170°C，液体的组成等同于相应低共熔点组合物的组成。同样，如果钙长石、莫来石和方石英的晶体组合体从室温加热时，首次出现液体外貌时的温度在 1345°C，而液体的组成在这些相之间的相应低共熔点的组成。这两个低共熔点之间，温度单调升高至标示 CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1.0 的线。该线表示在 RO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 体系中热的最大限度值，其中 R = Ca, Sr 和 Ba。换句话说，(Ca, Sr, Ba)O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 组合物至 (Ca, Sr, Ba)O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 的线的富

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 侧,会在 [ 碱土金属硅铝酸盐 ]- 莫来石 - 方石英低共熔点组成处熔化,并且受热力学阻碍,未能在该相图的 [ 碱土金属硅酸盐 ]-[ 碱土金属硅铝酸盐 ]- 方石英侧熔化。

[0092] 图 2 示出 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 体系的液相线相图 ( 绘制该图的数据来自 EMLevin, CR Robbins, HF McMurdie, Phase Diagrams for Ceramists. The American Ceramic Society, Inc., Columbus, OH(1964), 第 246 页, 转化为摩尔% )。该体系在 RO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 体系中是独特的, 因为硅铝酸镁 ( 堇青石 )- 莫来石 - 方石英低共熔点组合物的  $\Sigma [RO]/[Al_2O_3]$  比值略大于 1。因此, 与其他 RO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 体系不同, 在镁基体系中高二氧化硅的组合物的最初熔化倾向于发生在  $\Sigma [RO]/[Al_2O_3] > 1.00$  的低共熔点。相当重要的另一点是所讨论的低共熔物的二氧化硅浓度比其他 RO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 体系低得多。因此, 最低的液相线温度会出现在与其他 RO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 体系相比二氧化硅浓度相对低的体系。

[0093] 为本发明的目的, 早期熔体的组成的最重要推论涉及气体溶解度和玻璃内的气体夹附物外观。在富铝玻璃中气体溶解度相对较高, 并随  $\Sigma [RO]/[Al_2O_3]$  比值增加而急剧下降到 1.00 以下。此外, 二氧化硅是熔化期间最后溶解的组分, 并且因为二氧化硅最后溶解而使气体溶解度明显下降。在富 RO 体系中, 二氧化硅在相对较低温度下发生溶解, 因此进一步抑制了组成的气体溶解度。这种作用的净效果是富 RO 玻璃初始气体溶解度较低, 该溶解度实际上随熔化进程而提高, 而富 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃具有很高的初始溶解度, 但是该溶解度随熔化进程而下降。随溶解度下降, 气体被迫从玻璃析出, 成为气泡。部分反应的二氧化硅表面用作这些气泡的有效成核地点, 并有助于将气泡保持在玻璃体内。

[0094] 本发明的另一个关键组分是氧化硼, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。氧化硼并不明显参与任何二元或三元硅铝酸盐晶体中, 也不参与到 SiO<sub>2</sub> 中, 结果, 其主要作用是通过简单稀释来降低液相线温度。主要结果是对例如 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 体系的液相线表面上的特定点, 液相线温度将随添加 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 而下降。凭经验发现, 在高二氧化硅液体中, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 稀释时, 对液相线温度的影响是每添加 1 摩尔% 约下降 20°C。一个例子, 当用 10 摩尔% 钙长石 - 方石英 - 莫来石低共熔体 ( 图 1 的富 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 侧 ) 的温度从 1345°C 下降到约 1145°C。稀释对液相线温度的影响通常称作凝固点降低。

[0095] 对 AMLCD 型玻璃组合物的组成调查的结果令人惊奇, 由 1-3 摩尔% MgO 替代 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 体系中的 CaO, 会使钙长石 - 莫来石 - 方石英液相线的位置显著变化到与 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 体系中的堇青石 - 莫来石 - 方石英液相线大致相同的位置。结果, 添加 MgO 不仅迫使所有最初的熔化发生在该相图的富 RO 侧, 而且产生液相线温度中的最低值, 它们低于对单独的 MgO 基体系或 CaO 基体系预期的液相线温度。前者是从上面有关 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 体系的讨论得出的。后者是因为添加适当少量的任何氧化物能通过凝固点降低而最初使液相线温度下降。因此, 虽然直观上能预期因为三元体系, 即只有 MgO 或 CaO 的三元体系中较高的温度而使液相线温度升高, 但实际上获得的是从约 1-3 摩尔% 下降, 然后升高液相线温度。因为粘度没有明显受到 MgO 替代 CaO 的影响, 降低液相线温度的净的结果是升高了液相线粘度。高液相线粘度是将熔融玻璃转化为适合用 AMLCD 应用的玻璃板的精密下拉法的首要必备条件。

[0096] 在本发明之前, 认为 MgO 浓度等于或高于 1 摩尔% 会升高液相线温度 ( 降低液相线粘度 ), 因此放弃采用高粘度成形方法, 如下拉法, 如熔融法。然而, 如上面讨论的和下面的实施例说明的, 发现可以使用较高水平的 MgO, 前提是, 按照上面所述, 同时小心控制

$\Sigma [RO]/[Al_2O_3]$  比值和  $SiO_2$  浓度。

[0097] 总之,前面的考虑事项表明,碱土金属氧化物中,从熔化和澄清方面,MgO 是特别重要的。此外,相对于其他碱土金属氧化物,MgO 的存在导致较低密度和 CTE,较高的耐化学性、应变点和模量。

[0098] 在浓度方面,为获得与上述 MgO 有关的各种益处,MgO 的浓度应大于或等于 1.0 摩尔%。在浓度大于 3.0 摩尔%时,即使控制  $\Sigma [RO]/[Al_2O_3]$  比值和  $SiO_2$  浓度,液相线温度仍升高,液相线粘度下降,使采用高粘度方法(如,熔融法)成形玻璃受到不利影响。MgO 粘度优选为 1.2-2.8 摩尔%,更优选为 1.4-2.6 摩尔%,最优选 1.6-2.4 摩尔%。

[0099] 本发明玻璃中,对碱土金属氧化物,CaO 浓度是最大的。CaO 主要是产生低液相线温度(高液相线粘度)、高应变点和模量,以及在平板应用,特别是 AMLCD 应用的最需要范围内的 CTE。CaO 还有利地提供了耐化学性,与其他碱土金属氧化物相比,作为配合料相对价廉。因此,CaO 浓度必须大于或等于 6.0 摩尔%。然而,在高浓度下,CaO 增大密度和 CTE。因此,本发明玻璃的 CaO 浓度小于或等于 11.5 摩尔%。CaO 浓度优选为 6.5-10.5 摩尔%。

[0100] 其余的碱土金属氧化物(SrO 和 BaO)都起到降低液相线温度(升高液相线粘度)作用,因此,本发明的玻璃通常含有至少一种这类氧化物。然而,与 MgO 和 CaO 相比,SrO 和 BaO 都会增大 CTE 和密度,降低模量和应变点。在 SrO 和 BaO 之间,BaO 对玻璃性质产生的不利影响甚于 SrO。因此,本发明玻璃的 BaO 浓度小于或等于 0.1 摩尔%(优选,小于 0.05 摩尔%),而 SrO 浓度可以相对较大,即,小于或等于 2.0 摩尔%,优选小于或等于 1.0 摩尔%。通常,SrO 和 BaO 浓度总和应大于或等于 0.4 摩尔%,主要提供足够高的液相线粘度,使可以采用下拉法形成玻璃。

[0101] 除了上述组分外,本发明的玻璃可以包括各种其他氧化物,以调节玻璃的各种物理性质、熔化、澄清和成形。这类其他氧化物的例子,包括但不限于:TiO<sub>2</sub>, MnO, ZnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CeO<sub>2</sub>。这些氧化物各自的量应小于或等于 2.0 摩尔%,它们的合并总浓度应小于或等于 5.0 摩尔%。本发明的玻璃还包含各种与配合料相关和/或通过熔化、澄清和/或制造玻璃的成形设备引入的污染物,如 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZrO<sub>2</sub>。玻璃还含有 SnO<sub>2</sub>, 是使用锡-氧化物电极的焦耳熔化和/或通过含锡的配合料的结果,如有 SnO<sub>2</sub>, SnO, SnCO<sub>3</sub>, SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 等。

[0102] 本发明的玻璃通常还含有某些碱污染物。但是,对 AMLCD 应用,碱金属含量必须控制在低于 0.1 摩尔%,以避免碱金属离子从玻璃扩散到薄膜晶体管(TFT)中而对 TFT 的性能产生不利影响。本文中所用“无碱玻璃”是总碱金属浓度小于或等于 0.1 摩尔%的玻璃,总碱金属浓度是 Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O 和 Li<sub>2</sub>O 浓度总和,优选总碱金属浓度小于或等于 0.07 摩尔%。

[0103] 如上面讨论的,根据本发明,发现, $\Sigma [RO]/[Al_2O_3]$  比值大于或等 1.00 能改进澄清,即,能从熔融的配合料中除去气体夹附物。这方面的改进使得能够使用对环境更友好的澄清包(finishing package)。例如,以氧化物为基准,本发明的玻璃可具有以下组成特性中的一种或多种特性:

[0104] (i) As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度最高为 0.05 摩尔%;

[0105] (ii) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度最高为 0.05 摩尔%;

[0106] (iii) SnO<sub>2</sub> 浓度至少为 0.01 摩尔%。

[0107] 众所周知的,As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是对 AMLCD 玻璃的最有效的高温澄清剂,在本发明的一些实施

方式中,  $As_2O_3$  由于其杰出的澄清性质而被用于进行澄清。然而,  $As_2O_3$  是有毒的, 因此在玻璃制造工艺中需要专门的处理。因此, 在一些优选的实施方式中, 不使用较大量的  $As_2O_3$  进行澄清, 即, 制成的玻璃最多含有 0.05 摩尔%  $As_2O_3$ 。最优选, 在进行玻璃澄清时有目的地不使用  $As_2O_3$ 。这种情况下, 制成的玻璃因为配合料中存在的污染物和 / 或熔化配合料的设备中存在的污染物所致, 通常最多有 0.005 摩尔%  $As_2O_3$  的。

[0108] 虽然  $Sb_2O_3$  的毒性不象  $As_2O_3$  那样高, 但是  $Sb_2O_3$  仍的有毒的, 并且需要专门的处理。此外, 与使用  $As_2O_3$  或  $SnO_2$  作为澄清剂的玻璃相比,  $Sb_2O_3$  会增大密度和 CTE, 降低应变点。因此, 在一些优选的实施方式中, 不使用较大量的  $Sb_2O_3$  进行澄清, 即, 制成的玻璃最多含有 0.05 摩尔%  $Sb_2O_3$ 。最优选, 在进行玻璃澄清时有目的地不使用  $Sb_2O_3$ 。这种情况下, 制成的玻璃因为配合料中存在的污染物和 / 或熔化配合料的设备中存在的污染物所致, 通常最多有 0.005 摩尔%  $Sb_2O_3$ 。

[0109] 与  $As_2O_3$  和  $Sb_2O_3$  澄清相比, 用锡澄清 (即,  $SnO_2$  澄清) 效果较差, 但是  $SnO_2$  是到处存在的物质, 且已知无有害性质。而且, 许多年来, 通过对用于这种玻璃的配合料的焦耳熔化 (如, 康宁公司编码 7059, 1737 和 EAGLE 2000 玻璃的熔化) 中使用的氧化锡电极,  $SnO_2$  一直是 AMLCD 玻璃的一种组分。AMLCD 玻璃中存在  $SnO_2$  不会对这些玻璃用于制造液晶显示器产生任何不利影响。但是,  $SnO_2$  以高浓度使用时, 可能在 AMLCD 玻璃中形成晶体缺陷。因此, 制成的玻璃中  $SnO_2$  含量优选小于或等于 0.15 摩尔%。

[0110] 锡澄清可以单独使用, 或需要时与其他澄清技术组合使用。例如, 锡澄清可以与卤化物澄清, 如溴澄清组合使用。其他可能的组合包括但是不限于: 溴澄清 + 硫酸盐、硫化物、氧化铈、机械鼓泡和 / 或真空澄清。这些其他澄清技术本身 (或组合) 可用于进行澄清, 而不必使用锡澄清。所有这些情况中, 保持  $\Sigma [RO]/[Al_2O_3]$  比值和  $MgO$  浓度在上述范围内, 能使澄清过程更易于进行和更有效。

[0111] 可采用本领域已知的各种技术制造本发明的玻璃。优选采用下拉法, 最优选采用熔融下拉法制造玻璃。与其他成形方法, 如浮法相比, 由于各种原因优选采用熔融法。首先, 熔融法制造的玻璃基板不需要抛光。目前的玻璃基板抛光可制造平均表面粗糙度大于约 0.5nm (Ra) (用原子力显微镜测定) 的玻璃基材。按照本发明采用熔融法制造的玻璃基板, 用原子力显微镜测定, 其平均表面粗糙度小于 0.5nm。采用光学滞后 (optical retardation) 测定基板的平均内应力为小于或等于 150psi。

[0112] 由下面实施例进一步说明本发明, 这些实施例是进行说明, 不构成对本发明的任何限制。

[0113] 具体地, 表 1 列出按照摩尔%计的本发明玻璃和比较玻璃的组成, 在坩锅熔体情况, 它们以氧化物为基准由玻璃配合料计算, 或者在使用连续熔化池 (参见下面) 制造玻璃情况, 由对制成玻璃的测量值决定。表 1 还列出这些玻璃的各种物理性质, 这些物理性质的单位如下:

- [0114] 密度:  $g/cm^3$
- [0115] CTE:  $\times 10^{-7}/^{\circ}C$  (0-300 $^{\circ}C$ )
- [0116] 应变点:  $^{\circ}C$
- [0117] 杨氏模量:  $\times 10^{+6}psi$
- [0118] 熔化温度:  $^{\circ}C$

[0119] 液相线温度： °C

[0120] 液相线粘度： 泊

[0121] 由于各玻璃组成的总量为 100 或接近 100, 对所有实际目的, 表中的值可视为代表摩尔百分数。实际的配合料组分可包含任何一种物质, 氧化物或其它化合物, 只要它们与其它的配料组分熔化在一起时, 可以合适比例转化为所需的氧化物。例如,  $\text{SrCO}_3$  和  $\text{CaCO}_3$  能分别作为  $\text{SrO}$  和  $\text{CaO}$  的源物质。

[0122] 用来制备表 1 所示玻璃的具体配合料组分是细砂、氧化铝、硼酸、氧化镁、石灰石、碳酸锶或硝酸锶, 以及氧化锡。

[0123] 实施例 1-6, 9-11, 29-31, 33-34, 36-42 以及 46-52 的玻璃是采用以下方法制造的, 各玻璃组成的 3,000 克配合料在一定温度和时间, 如在铂坩锅中于约  $1600^\circ\text{C}$  熔化约 16 小时, 产生相对均匀的玻璃组合物。具体地, 在陶瓷磨中, 使用陶瓷介质将配合料球磨 1 小时。将该配合料转移到一个 1800cc 的铂坩锅中, 将坩锅置于  $1600^\circ\text{C}$  的炉中。16 小时后, 从炉中取出坩锅, 将玻璃倒在一个冷钢板上。当玻璃的粘度足以进行加工时, 将玻璃转移到  $725^\circ\text{C}$  的退火炉中, 在此温度保持 1 小时, 然后以  $0.5^\circ\text{C} / \text{分钟}$  速度冷却至室温。

[0124] 在实施例 7-8, 12-28, 32, 35 以及 43-45 中, 在实验室规模的连续焦耳加热熔化池中进行熔化。称取 45.4kg 的原料配合料至机械混合器中, 混合 5 分钟。在最后混合 60 秒期间在该混合物中加入约 0.25kg 的水, 减少粉尘产生。用螺旋加料器将该混合物加入衬有陶瓷的炉中, 该炉有氧化锡电极和在熔体表面上燃烧的对置燃烧器。通过将玻璃保持在接近恒定电阻率, 相应于  $1590\text{--}1610^\circ\text{C}$  下, 控制由电极供给的电能。从熔化池取出玻璃至包括高温澄清器的铂基湿度调节系统, 然后至搅拌室。澄清器和搅拌室的温度在试验过程中保持恒定, 而使衬有陶瓷的熔化池的温度随组成变化。将玻璃通过加热的孔从搅拌室排出, 轧制成约 5mm 厚, 30mm 宽的玻璃带。周期性分析自该带状物的玻璃的缺陷, 对缺陷进行鉴别、计数, 并转换为缺陷数 / 磅。通过标准化学方法由该带状物获得组成, 并按照下面方式获得物理性质。

[0125] 表 1 列出的玻璃性质按照玻璃领域的常规技术进行测定。因此, 在  $0\text{--}300^\circ\text{C}$  温度范围的线性热膨胀系数 (CTE) 以  $\times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  表示, 应变点以  $^\circ\text{C}$  表示。用纤维伸长法 (分别按 ASTM E228-85 和 C336) 进行这些测定。采用阿基米德法 (ASTM C693) 测定密度 (以  $\text{g}/\text{cm}^3$  计)。

[0126] 采用适合通过旋转筒式粘度计测定的高温粘度数据的 Fulcher 公式 (ASTM C965-81) 计算出以  $^\circ\text{C}$  计的熔化温度 (定义为玻璃熔体的粘度达 200 泊时的温度)。采用 ASTM C829-81 的标准梯度舟液相线法, 测定以  $^\circ\text{C}$  计的玻璃的液相线温度。该方法包括将粉碎的玻璃颗粒放在一个铂舟中, 将该舟置于有梯度温度区域的炉内, 在合适的温度范围加热该舟 24 小时, 并用显微镜监测玻璃内部出现晶体时的最高温度作为液相液温度。由该液相线温度和 Fulcher 公式的系数计算液相线粘度 (以泊计)。以 Mpsi 计的杨氏模量采用 ASTM E1875-00e1 中提出的通用型共振超声波波谱技术进行测定。

[0127] 由表 1 可知, 实施例 1-43 表明这些玻璃具有的密度、CTE、应变点和杨氏模量值, 使这些玻璃适合用于显示器应用, 如 AMLCD 应用。虽然在表 1 中没有列出, 这些玻璃还具有适合于这些应用的耐化学性。具体地, 实施例 12, 13, 23 和 28 中, 各实施例的 110BHF 值为  $1.25\text{--}1.35\text{mg}/\text{cm}^2$ , 耐 HCl 性为  $0.5\text{--}0.8\text{mg}/\text{cm}^2$ 。实施例 1-43 的玻璃也可以采用下拉法, 如

熔融技术成形。因此,这些玻璃的液相线温度小于或等于 1170℃,液相线粘度等于或高于 100,000,在大多数情况下等于或高于 150,000。

[0128] 具有实施例 23 和 28 所示的组成和性质的玻璃目前被认为代表了本发明最优选实施方式,即,提供为本发明目的的最佳性质组合。

[0129] 实施例 44 和 45 示出液相线粘度小于 100,000 泊的玻璃。在实施例 44 中发现在结晶时产生莫来石,对下拉法,莫来石是不希望的液相。通过略提高  $\Sigma [\text{RO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$  的比值,可以消除该相。更常见的,在本发明的组成空间,当液相是莫来石时存在局部化区域。本领域的技术人员由本文揭示的内容能方便地识别这些区域,并通过  $\Sigma [\text{RO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$  比值的小变化加以避免。

[0130] 实施例 45 中,MgO 粘度接近上限,3.0 摩尔%。如上所述,随 MgO 增加,液相线温度开始下降,但是然后升高。实施例 45 说明了这种滞后效应。

[0131] 实施例 46-48 中,  $\Sigma [\text{RO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$  比值小于 1.00,因此,有较低液相线粘度(实施例 46)或较高熔化温度(实施例 47 和 48)。实施例 48-52 中 MgO 浓度小于 1.0 摩尔%,因此具有高熔化温度或最低限度的熔化温度(实施例 48-50)或者高 CTE(实施例 51 和 52)。

[0132] 图 3 示出缺陷水平的显著改进,是通过将  $\Sigma [\text{RO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$  比值从小于 1.00 改变至大于 1.00 来达到的。图 3 示出在 30 天周期内的试验研究的结果,在此周期,通过在有损于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 / 或  $\text{SiO}_2$  条件下增加 CaO 和 / 或 MgO,来调节  $\Sigma [\text{RO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$  比值。三角形数据点表明在该试验周期内各天的  $\Sigma [\text{RO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$  比值,实心圆表明夹附物数量 / 磅。如图所示,只要  $\Sigma [\text{RO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$  比值突破 1.00 水平,夹附物水平下降近 2 个数量级,即使改变 CaO 和 / 或 MgO,仍保持在较低水平。在试验过程中, MgO 浓度大于 1.0 摩尔%,  $\text{SiO}_2$  浓度小于 71 摩尔%。

[0133] 实施例 23 的玻璃是采用下拉法,具体是全尺寸的 (full-scale) 熔融法制造的,发现,在连续制造 50 块玻璃板时,其平均夹附物水平小于 0.05 个气体夹附物 /  $\text{cm}^3$ ,在总量至少为 50 块玻璃板的各玻璃板的体积至少为  $500\text{cm}^3$ 。

[0134] 虽然以说明为目的详细描述了本发明,但是应理解这些细节仅是说明而已,在不偏离由权利要求书定义的本发明精神和范围下,本领域技术人员可以进行变动。

[0135] 表 1

[0136]

| 组成 (摩尔%)                | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\text{SiO}_2$          | 68.80 | 68.64 | 68.95 | 68.95 | 68.98 | 68.98 |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 10.55 | 10.60 | 10.49 | 10.49 | 10.45 | 10.45 |
| $\text{B}_2\text{O}_3$  | 9.94  | 9.99  | 9.90  | 9.90  | 9.90  | 9.90  |
| MgO                     | 2.01  | 2.02  | 1.00  | 2.00  | 1.00  | 2.00  |
| CaO                     | 8.13  | 8.18  | 9.09  | 8.09  | 9.10  | 8.10  |
| SrO                     | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  |

|   |        |        |        |        |        |      |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|------|
| SnO <sub>2</sub>                                | 0.07   | 0.07   | 0.07   | 0.07   | 0.07   | 0.07 |
| $\Sigma$ [RO]/[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] | 1.01   | 1.01   | 1.01   | 1.01   | 1.01   | 1.01 |
| 性质  |        |        |        |        |        |      |
| 密度  | 2.378  | 2.378  | 2.385  | 2.381  | --     | --   |
| CTE   | 31.3   | 31.5   | 32.0   | 30.5   | --     | --   |
| 应变点   | 677    | 670    | 691    | 688    | --     | --   |
| 杨氏模量  | 10.6   | 10.6   | --     | --     | --     | --   |
| 熔化温度  | 1629   | 1641   | 1649   | 1645   | 1640   | --   |
| 液相线温度   | 1165   | 1150   | 1165   | 1140   | 1145   | 1150 |
| 液相线粘度   | 158000 | 235000 | 214000 | 370000 | 262000 | --   |

[0137]

| 组成 (摩尔%)  | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>                                | 69.41 | 68.91 | 68.44 | 68.59 | 68.75 | 69.25 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | 10.19 | 10.40 | 10.60 | 10.55 | 10.49 | 10.21 |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | 9.96  | 9.94  | 9.99  | 9.94  | 9.90  | 9.96  |
| MgO   | 1.87  | 1.98  | 1.21  | 1.21  | 1.20  | 2.04  |
| CaO   | 7.98  | 7.45  | 9.19  | 9.14  | 9.09  | 7.96  |
| SrO   | 0.52  | 1.25  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.51  |
| SnO <sub>2</sub>                                | 0.07  | 0.07  | 0.07  | 0.07  | 0.07  | 0.07  |
| $\Sigma$ [RO]/[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] | 1.02  | 1.03  | 1.03  | 1.03  | 1.03  | 1.03  |
| 性质  |       |       |       |       |       |       |
| 密度  | 2.365 | 2.390 | 2.384 | 2.383 | 2.386 | 2.366 |
| CTE   | 30.7  | 31.8  | 32.9  | 32.0  | 31.1  | 31.4  |
| 应变点   | 664   | 665   | 680   | 674   | 689   | 664   |

|       |        |        |        |        |        |        |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 杨氏模量  | --     | --     | 10.5   | 10.6   | --     | --     |
| 熔化温度  | 1641   | 1631   | 1628   | 1632   | 1646   | 1640   |
| 液相线温度 | 1145   | 1120   | 1135   | 1140   | 1150   | 1150   |
| 液相线粘度 | 263000 | 371000 | 294000 | 279000 | 273000 | 225000 |

[0138] 表 1(续)

[0139]

| 组成(摩尔%)                                  | 13     | 14     | 15     | 16     | 17     | 18     |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub>                         | 68.84  | 68.18  | 69.16  | 67.59  | 67.65  | 69.32  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | 10.42  | 10.69  | 10.28  | 11.06  | 11.06  | 10.17  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>            | 9.94   | 10.04  | 9.88   | 9.84   | 9.74   | 9.86   |
| MgO                                      | 1.98   | 1.49   | 1.80   | 2.25   | 2.26   | 2.33   |
| CaO                                      | 7.42   | 8.84   | 8.30   | 8.65   | 8.67   | 7.74   |
| SrO                                      | 1.33   | 0.69   | 0.51   | 0.54   | 0.55   | 0.51   |
| SnO <sub>2</sub>                         | 0.07   | 0.07   | 0.07   | 0.07   | 0.07   | 0.07   |
| Σ [RO]/[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] | 1.03   | 1.03   | 1.03   | 1.03   | 1.04   | 1.04   |
| 性质                                       |        |        |        |        |        |        |
| 密度                                       | 2.391  | 2.379  | 2.368  | 2.384  | 2.385  | 2.365  |
| CTE                                      | 32.3   | 32.5   | 31.1   | 31.5   | 31.6   | 30.4   |
| 应变点                                      | 664    | 663    | 665    | 665    | 665    | 666    |
| 杨氏模量                                     | --     | --     | --     | --     | --     | --     |
| 熔化温度                                     | 1622   | 1621   | 1632   | 1612   | 1606   | 1635   |
| 液相线温度                                    | 1105   | 1125   | 1125   | 1140   | 1135   | 1150   |
| 液相线粘度                                    | 530000 | 305000 | 376000 | 195000 | 224000 | 217000 |

[0140]

| 组成(摩尔%) | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 |
|---------|----|----|----|----|----|----|
|         |    |    |    |    |    |    |

|  |        |        |        |        |        |        |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub>                         | 69.06  | 68.64  | 68.01  | 68.46  | 69.28  | 69.08  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | 10.23  | 10.46  | 10.66  | 10.49  | 10.18  | 10.23  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>            | 9.97   | 9.90   | 10.11  | 9.99   | 9.79   | 9.88   |
| MgO                                      | 1.87   | 1.82   | 1.84   | 1.84   | 1.85   | 1.88   |
| CaO                                      | 8.31   | 8.62   | 8.71   | 8.66   | 8.34   | 8.37   |
| SrO                                      | 0.49   | 0.49   | 0.60   | 0.49   | 0.49   | 0.49   |
| SnO <sub>2</sub>                         | 0.07   | 0.07   | 0.07   | 0.07   | 0.07   | 0.07   |
| Σ [RO]/[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] | 1.04   | 1.04   | 1.05   | 1.05   | 1.05   | 1.05   |
| 性质                                       |        |        |        |        |        |        |
| 密度                                       | 2.369  | 2.374  | 2.378  | 2.375  | 2.369  | 2.371  |
| CTE                                      | 31.2   | 31.5   | 32.3   | 31.5   | 31.1   | 31.2   |
| 应变点                                      | 665    | 664    | 667    | 666    | 666    | 665    |
| 杨氏模量                                     | --     | --     | --     | --     | --     | --     |
| 熔化温度                                     | 1637   | 1624   | 1616   | 1619   | 1644   | 1621   |
| 液相线温度                                    | 1130   | 1115   | 1130   | 1120   | 1145   | 1135   |
| 液相线粘度                                    | 360000 | 408000 | 275000 | 363000 | 233000 | 243000 |

[0141] 表1(续)

[0142]

|                                |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 组成(摩尔%)                        | 25    | 26    | 27    | 28    | 29    | 30    |
| SiO <sub>2</sub>               | 68.88 | 69.11 | 68.52 | 67.80 | 68.29 | 68.45 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 10.37 | 10.17 | 10.43 | 10.83 | 10.55 | 10.49 |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 9.79  | 9.96  | 10.01 | 9.90  | 9.95  | 9.90  |
| MgO                            | 1.96  | 2.22  | 1.21  | 2.18  | 2.51  | 2.50  |
| CaO                            | 8.45  | 7.96  | 9.25  | 8.74  | 8.13  | 8.09  |

|  |        |        |        |        |        |        |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SrO                                      | 0.48   | 0.51   | 0.51   | 0.48   | 0.50   | 0.50   |
| SnO <sub>2</sub>                         | 0.07   | 0.07   | 0.07   | 0.07   | 0.07   | 0.07   |
| Σ [RO]/[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] | 1.05   | 1.05   | 1.05   | 1.05   | 1.06   | 1.06   |
| 性质                                       |        |        |        |        |        |        |
| 密度                                       | 2.375  | 2.367  | 2.371  | 2.384  | 2.380  | 2.379  |
| CTE                                      | 31.8   | 31.1   | 32.2   | 32.1   | 31.8   | 30.8   |
| 应变点                                      | 668    | 664    | 665    | 667    | 671    | 669    |
| 杨氏模量                                     | --     | --     | --     | --     | 10.7   | 10.6   |
| 熔化温度                                     | 1630   | 1634   | 1627   | 1612   | 1633   | 1632   |
| 液相线温度                                    | 1120   | 1115   | 1115   | 1120   | 1150   | 1165   |
| 液相线粘度                                    | 408000 | 481000 | 448000 | 330000 | 219000 | 148000 |

## [0143]

| 组成 (摩尔%)                                 | 31    | 32    | 33    | 34    | 35    | 36    |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>                         | 69.75 | 67.45 | 68.09 | 68.25 | 68.51 | 68.11 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | 10.70 | 10.88 | 10.55 | 10.49 | 10.30 | 10.44 |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>            | 8.16  | 10.02 | 9.94  | 9.90  | 10.03 | 9.85  |
| MgO                                      | 1.28  | 2.04  | 1.71  | 1.70  | 1.65  | 2.98  |
| CaO                                      | 9.58  | 9.00  | 9.14  | 9.09  | 8.93  | 8.05  |
| SrO                                      | 0.46  | 0.54  | 0.50  | 0.50  | 0.51  | 0.50  |
| SnO <sub>2</sub>                         | 0.07  | 0.07  | 0.07  | 0.07  | 0.07  | 0.07  |
| Σ [RO]/[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] | 1.06  | 1.06  | 1.08  | 1.08  | 1.08  | 1.10  |
| 性质                                       |       |       |       |       |       |       |
| 密度                                       | 2.405 | 2.384 | 2.388 | 2.386 | 2.373 | 2.382 |
| CTE                                      | 32.9  | 32.7  | 31.4  | 32.6  | 32.6  | 31.0  |

|       |      |        |        |        |        |        |
|-------|------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 应变点   | 684  | 661    | 673    | 674    | 664    | 668    |
| 杨氏模量  | --   | --     | 10.6   | 10.6   | --     | 10.7   |
| 熔化温度  | --   | 1610   | 1619   | 1622   | 1640   | 1626   |
| 液相线温度 | 1155 | 1135   | 1155   | 1150   | 1130   | 1170   |
| 液相线粘度 | --   | 200000 | 156000 | 177000 | 311000 | 122000 |

[0144] 表 1(续)

[0145]

|  |        |        |        |        |
|--|--------|--------|--------|--------|
| 组成(摩尔%)                                  | 37     | 38     | 39     | 40     |
| SiO <sub>2</sub>                         | 67.95  | 68.73  | 68.73  | 68.65  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | 10.49  | 10.10  | 10.10  | 10.09  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>            | 9.90   | 9.90   | 9.90   | 9.90   |
| MgO                                      | 3.00   | 1.00   | 2.00   | 1.10   |
| CaO                                      | 8.09   | 9.70   | 8.70   | 9.69   |
| SrO                                      | 0.50   | 0.50   | 0.50   | 0.50   |
| SnO <sub>2</sub>                         | 0.07   | 0.07   | 0.07   | 0.07   |
| Σ [RO]/[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] | 1.10   | 1.11   | 1.11   | 1.12   |
| 显示                                       |        |        |        |        |
| 密度                                       | 2.385  | --     | --     | 2.390  |
| CTE                                      | 30.7   | --     | --     | 33.3   |
| 应变点                                      | 671    | --     | --     | 685    |
| 杨氏模量                                     | 10.7   | --     | --     | --     |
| 熔化温度                                     | 1616   | 1637   | 1631   | 1644   |
| 液相线温度                                    | 1155   | 1150   | 1150   | 1145   |
| 液相线粘度                                    | 155000 | 201000 | 177000 | 269000 |

[0146]

|  |        |        |        |
|--|--------|--------|--------|
| 组成 (摩尔%)                                 | 41     | 42     | 43     |
| SiO <sub>2</sub>                         | 67.75  | 67.91  | 68.53  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | 10.49  | 10.44  | 10.04  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>            | 9.90   | 9.84   | 10.04  |
| MgO                                      | 2.20   | 2.19   | 1.94   |
| CaO                                      | 9.09   | 9.05   | 8.90   |
| SrO                                      | 0.50   | 0.50   | 0.48   |
| SnO <sub>2</sub>                         | 0.07   | 0.07   | 0.07   |
| Σ [RO]/[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] | 1.12   | 1.12   | 1.13   |
| 性质                                       |        |        |        |
| 密度                                       | 2.390  | 2.393  | 2.373  |
| CTE                                      | 33.3   | 33.1   | 32.6   |
| 应变点                                      | 670    | 668    | 661    |
| 杨氏模量                                     | 10.7   | 10.7   |        |
| 熔化温度                                     | 1611   | 1615   | 1620   |
| 液相线温度                                    | 1145   | 1140   | 1115   |
| 液相线粘度                                    | 173000 | 204000 | 362000 |

[0147] 表 1(续)

[0148]

|                                |       |       |       |       |       |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 组成 (摩尔%)                       | 44    | 45    | 46    | 47    | 48    |
| SiO <sub>2</sub>               | 68.79 | 68.09 | 69.25 | 69.25 | 69.25 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 10.41 | 10.86 | 10.79 | 10.79 | 10.79 |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 9.92  | 9.80  | 9.90  | 9.90  | 9.90  |
| MgO                            | 1.97  | 2.88  | 2.00  | 1.00  | 0.00  |

|                         |       |       |       |        |        |
|-------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|
| CaO                     | 7.81  | 7.77  | 7.49  | 8.49   | 9.49   |
| SrO                     | 1.03  | 0.53  | 0.50  | 0.50   | 0.50   |
| SnO <sub>2</sub>        | 0.07  | 0.07  | 0.07  | 0.07   | 0.07   |
| $\Sigma [RO]/[Al_2O_3]$ | 1.04  | 1.03  | 0.93  | 0.93   | 0.93   |
| 性质                      |       |       |       |        |        |
| 密度                      | 2.385 | 2.380 | --    | 2.364  | 2.385  |
| CTE                     | 31.9  | 30.4  | --    | 29.6   | 31.3   |
| 应变点                     | 666   | 669   | --    | --     | --     |
| 杨氏模量                    | --    | --    | --    | --     | --     |
| 熔化温度                    | 1622  | 1615  | 1645  | 1688   | 1671   |
| 液相线温度                   | 1210  | 1200  | 1220  | 1200   | 1160   |
| 液相线粘度                   | 52000 | 59000 | 58000 | 137000 | 294000 |

[0149]

| 组成 (摩尔%)                       | 49    | 50    | 51    | 52    |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 68.98 | 68.73 | 68.45 | 68.45 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 10.45 | 10.10 | 10.19 | 10.09 |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 9.90  | 9.90  | 9.90  | 9.90  |
| MgO                            | 0.00  | 0.00  | 0.30  | 0.30  |
| CaO                            | 10.10 | 10.70 | 10.59 | 10.69 |
| SrO                            | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  |
| SnO <sub>2</sub>               | 0.07  | 0.07  | 0.07  | 0.07  |
| $\Sigma [RO]/[Al_2O_3]$        | 1.01  | 1.11  | 1.12  | 1.14  |
| 性质                             |       |       |       |       |
| 密度                             | 2.394 | 2.375 | 2.397 | 2.395 |

|       |        |        |        |        |
|-------|--------|--------|--------|--------|
| CTE   | 33.4   | 33.4   | 35.6   | 34.7   |
| 应变点   | --     | --     | 686    | 685    |
| 杨氏模量  | --     | --     | --     | --     |
| 熔化温度  | 1674   | 1650   | 1637   | 1638   |
| 液相线温度 | 1160   | 1160   | 1170   | 1160   |
| 液相线粘度 | 246000 | 173000 | 143000 | 172000 |

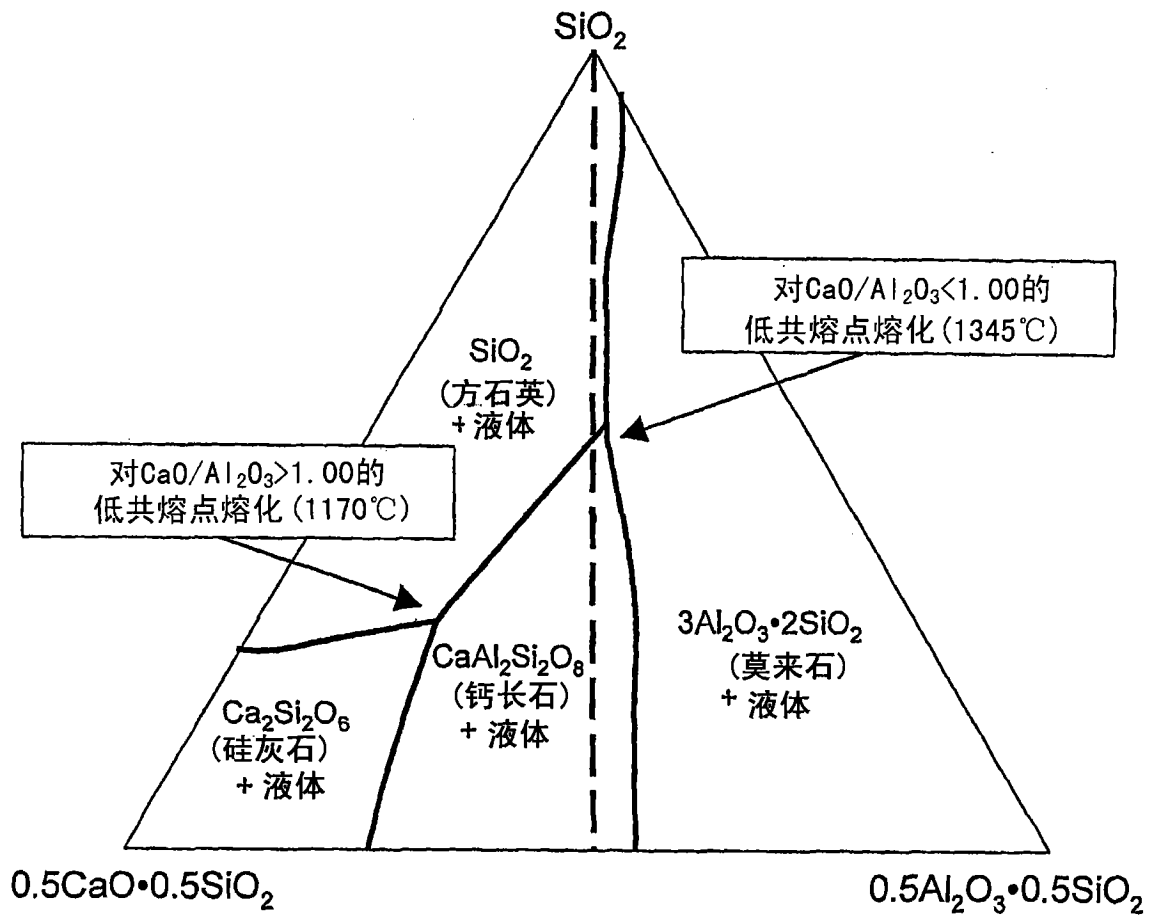


图 1

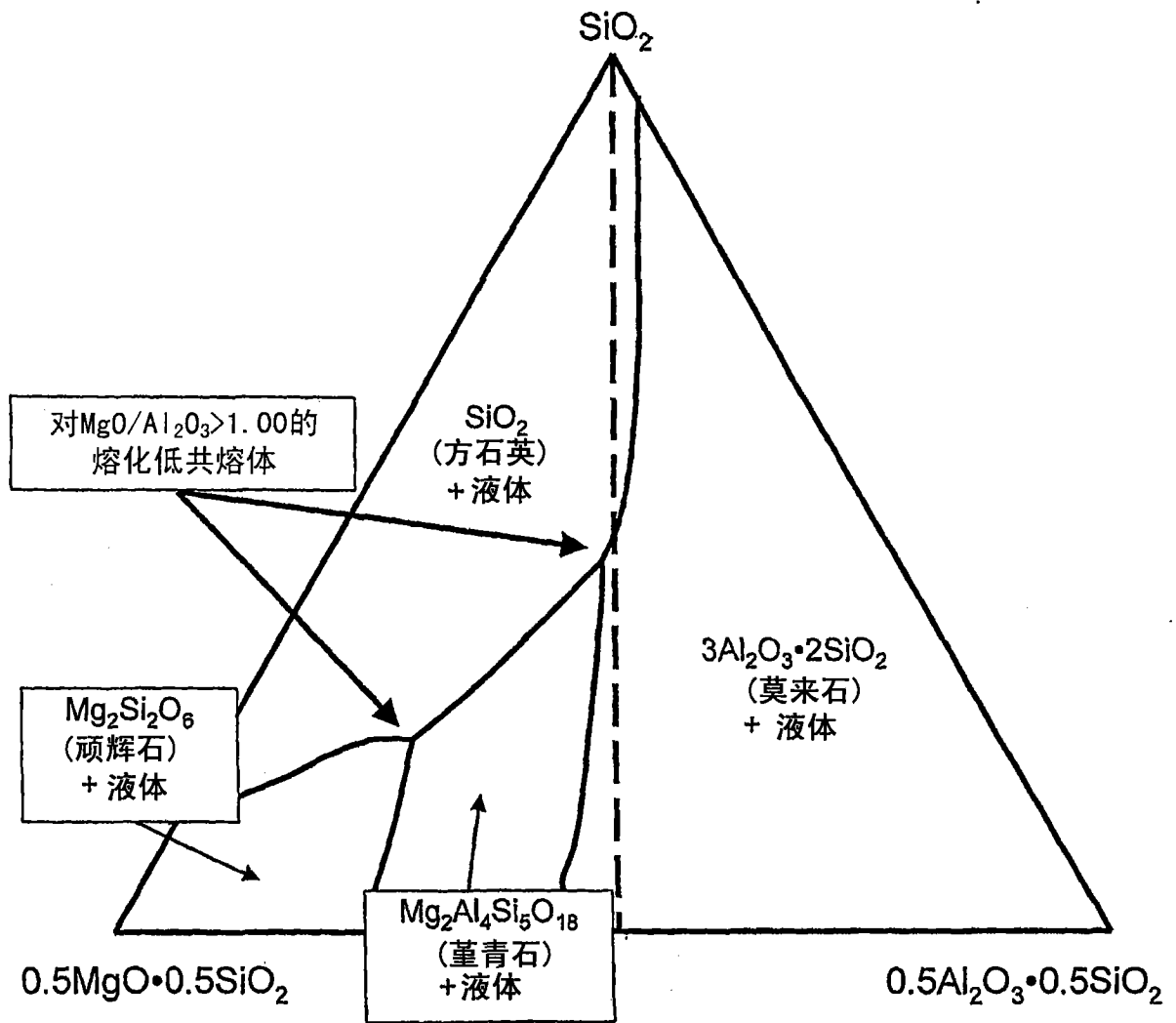


图 2

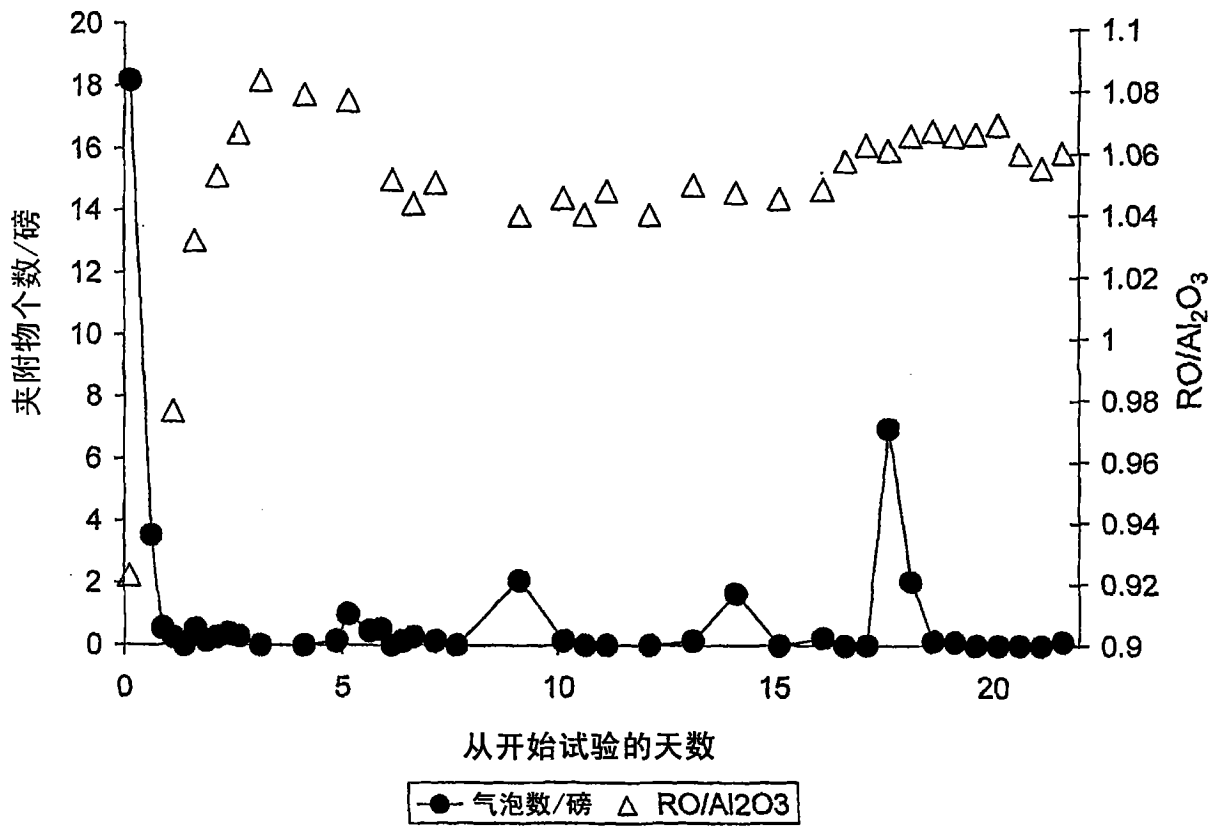


图 3