



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103121796 B

(45)授权公告日 2017.03.29

(21)申请号 201310049858.2

(22)申请日 2007.02.09

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 103121796 A

(43)申请公布日 2013.05.29

(30)优先权数据  
60/772,600 2006.02.10 US

(62)分案原申请数据  
200780008383.5 2007.02.09

(73)专利权人 康宁股份有限公司  
地址 美国纽约州

(72)发明人 P·P·丹尼尔森 A·J·埃列森  
N·文卡特拉马

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 沙永生

(51)Int.Cl.  
G03C 3/091(2006.01)  
G03B 17/06(2006.01)

(56)对比文件  
JP 平9-48632 A,1997.02.18,  
JP 平9-156953 A,1997.06.17,  
JP 2000-44278 A,2000.02.15,  
CN 1445187 A,2003.10.01,

审查员 张月

权利要求书2页 说明书23页 附图1页

### (54)发明名称

具有高的热稳定性和化学稳定性的玻璃组合物及其制备方法

### (57)摘要

本发明描述了具有高的热稳定性和化学稳定性的玻璃组合物及其制备方法,特别是无碱的硼铝硅酸盐玻璃,该玻璃表现出用作平板显示器设备如有源矩阵液晶显示器(AMLCD)的基板所需的物理和化学性质。依据本发明的某些方面,所述玻璃具有随温度变化的良好的尺寸稳定性。

1. 一种无碱玻璃,其包括以氧化物计的以下摩尔百分数的组分:

SiO <sub>2</sub>	65.0-72.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.0-16.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0-5.0
MgO + La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0-7.5
CaO	3.0-6.0
SrO	0.0-4.5
BaO	1.0-7.0

其中:

(i)  $[BaO] / [SrO] \geq 2.0$ , 其中  $[BaO]$  和  $[SrO]$  分别表示BaO和SrO的摩尔百分数,

(ii) 该玻璃的应变点大于或等于700°C,

(iii)  $\Sigma (MgO+CaO+SrO+BaO+3La_2O_3) / (Al_2O_3) \geq 1.15$ , 其中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaO、SrO、BaO和La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表示各氧化物组分的摩尔百分数,和

(iv) 所述玻璃在600°C热处理5分钟的尺寸变化小于30ppm。

2. 一种液晶显示器基板,它包含如权利要求1所述的无碱玻璃。

3. 一种无碱玻璃,其包括以氧化物计的以下摩尔百分数的组分:

SiO <sub>2</sub>	65.0-72.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.0-16.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0-5.0
MgO + La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0-7.5
CaO	3.0-6.0
SrO	0.0-4.5
BaO	1.0-7.0

其中:

(i) 该玻璃的应变点大于或等于710°C,

(ii) 所述玻璃在600°C热处理5分钟的尺寸变化小于30ppm,

(iii)  $\Sigma (MgO+CaO+SrO+BaO+3La_2O_3) / (Al_2O_3) \geq 1.15$ , 其中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaO、SrO、BaO和La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表示各氧化物组分的摩尔百分数,和

(iv) 所述玻璃在200泊粘度时的熔融温度小于或等于1,665°C。

4. 一种液晶显示器基板,它包含如权利要求3所述的无碱玻璃。

5. 一种通过下拉法生产无碱玻璃板的方法,其包括选择、熔化和澄清批料材料,使得形成玻璃板的玻璃具有权利要求1所述的组合物;其中

(a) 澄清在所述玻璃最多含有0.05摩尔%As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的情况下进行;

(b) 从熔化并经过澄清的批料材料通过下拉法生产的50个连续玻璃板的组群的平均气态夹附物含量小于0.10个气态夹附物/厘米<sup>3</sup>,其中该组群中各玻璃板的体积至少为500立

方厘米。

6. 如权利要求5所述的方法,其特征在于,所述的下拉法是熔合控制法。

7. 如权利要求5所述的方法,其特征在于,该方法还包括将所述的玻璃板用作液晶显示器基板。

8. 一种通过下拉法生产无碱玻璃板的方法,其包括选择、熔化和澄清批料材料,使得形成玻璃板的玻璃具有权利要求3所述的组合物;其中

(a) 澄清在所述玻璃最多含有0.05摩尔%As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的情况下进行;

(b) 从熔化并经过澄清的批料材料通过下拉法生产的50个连续玻璃板的组群的平均气态夹附物含量小于0.10个气态夹附物/厘米<sup>3</sup>,其中该组群中各玻璃板的体积至少为500立方厘米。

9. 如权利要求8所述的方法,其特征在于,所述的下拉法是熔合控制法。

10. 如权利要求8所述的方法,其特征在于,该方法还包括将所述的玻璃板用作液晶显示器基板。

## 具有高的热稳定性和化学稳定性的玻璃组合物及其制备方法

[0001] 本申请是国际申请号为PCT/US2007/003564,国际申请日为2007年02月9日的PCT国际专利申请进入中国阶段后的国家申请号为200780008383.5,发明名称为“具有高的热稳定性和化学稳定性的玻璃组合物及其制备方法”的中国专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 该申请根据35USC§119(e)要求于2006年2月10日提交的美国临时申请第60/772,600号的优先权,其全部内容通过参考结合于此。

### 背景技术

[0004] 液晶显示器例如有源矩阵液晶显示器设备(AMLCD)的生产是非常复杂的,基板玻璃的性质非常重要。最重要的是,用于生产AMLCD设备的玻璃基板的物理尺寸必须受到严格的控制。下拉薄板拉制法(downdraw sheet drawing processes),特别是美国专利第3,338,696和3,682,609(都属于Dockerty)中描述的熔合方法,能够生产可用作上述基板的玻璃板,而不需要成本高的后成形加工操作,例如研磨和抛光。不幸的是,熔合法对玻璃性质具有相当严格的限制,需要较高的液相线粘度。

[0005] 在液晶显示器领域,基于多晶硅的薄膜晶体管(TFT)是优选的,因为该器件能够更有效地传输电子。基于多晶硅的晶体管(p-Si)的特征是比那些基于无定形硅的晶体管(a-Si)具有更高的迁移率。这样可以制造更小且更快的晶体管,最终产生更亮和更快的显示器。

[0006] p-Si基晶体管的一个问题在于,它们的制造与a-Si晶体管的制造相比需要更高的加工温度。这些温度约为450°C-600°C,而用于制造a-Si晶管的最高温度为350°C。在这些温度,大部分AMLCD玻璃基板经历了称为紧缩的过程。紧缩(compaction),也称为热稳定性或尺寸变化,是玻璃基板由于玻璃假定温度(fictive temperature)的变化而发生的不可逆转的尺寸变化(收缩)。“假定温度”是用于表示玻璃结构状态的概念。从高温快速冷却的玻璃据说具有较高的假定温度,这是因为在较高温度的结构被“冻结(frozen in)”。冷却得更慢一些或者通过在接近其退火点保持一段时间而进行了退火的玻璃据说具有较低的假定温度。

[0007] 紧缩的程度取决于制造玻璃的过程和玻璃的粘弹性。在由玻璃生产薄板产品的浮法中,玻璃板较慢地从熔化状态冷却,从而将较低温度下的结构“冻结”在玻璃中。相反,熔合法将玻璃板从熔化状态非常迅速地骤冷,结果将较高温度下的结构冻结到玻璃中。因此,通过浮法生产的玻璃与通过熔合法生产的玻璃相比,发生较小的紧缩,这是因为紧缩过程的驱动力是假定温度与玻璃在紧缩过程中经受的加工温度之间的差异。因此,希望最大程度地减小通过下拉法生产的玻璃基板的紧缩的程度。

[0008] 有两种方法可以最大程度地减小玻璃中的紧缩。第一种方法是对玻璃进行热预处理,使玻璃具有与在p-Si TFT制造过程中将经受的加工温度接近的假定温度。但是,该方法有若干困难。首先,在p-Si TFT制造过程中使用的多个加热步骤会在玻璃中产生略微不同的假定温度,该缺陷在所述后处理中无法完全弥补。其次,玻璃的热稳定性变得与p-Si TFT

的具体制造过程密切相关,这意味着对于不同的最终用户要采用不同的预处理。最后,预处理增加了加工成本和复杂性。

[0009] 另一种方法是减慢紧缩响应的动力学。这可以通过增加玻璃的粘度来实现。因此,如果玻璃的应变点明显高于要遭遇的加工温度(例如,对于短间接接触,如果应变点比加工温度大约高200-300℃),则紧缩可以最小化。但是,该方法面临的挑战是以经济的方式生产高应变点的玻璃。

[0010] 文中所描述的是无碱玻璃及其制备方法,该无碱玻璃具有高应变点,因此,具有良好的尺寸稳定性(即低紧缩)。另外,所述玻璃组合物还具有下拉工艺所需的所有性质,这对于制造用于液晶显示器的基板非常重要。

## 发明内容

[0011] 依据上述讨论的目的,文中表达和广义描述的所揭示材料、化合物、组合物、制品、设备和方法是无碱的硼铝硅酸盐(boroaluminosilicate)玻璃,该玻璃表现出用作平板显示器设备如有源矩阵液晶显示器(AMLCD)的基板所需的物理和化学性质。依据本发明的某个方面,所述玻璃具有随应变点变化的良好的尺寸稳定性。在说明书的以下部分中部分地陈述了其它优点,这些其它优点中的一部分通过以下说明将是显而易见的,或者可以通过实施下述方面理解这些其它优点中的一部分。通过所附权利要求中特别指出的要素和组合的方式可以实现和获得下文所述的优点。应理解,上述概括说明和以下详细说明都仅仅是示例性和解释性的,不用来限制本发明。

[0012] 附图简要说明

[0013] 结合到说明书并构成说明书一部分的附图说明了以下所述的几方面。

[0014] 图1显示了对于本发明所述的一系列在600℃加热了5分钟的玻璃组合物,尺寸变化(在此标为“紧缩”)对应变点的依赖性。

[0015] 图2显示了在600℃的温度经过反复热处理的三个玻璃样品的紧缩行为与时间的关系。

## 具体实施方式

[0016] 通过所揭示主题的特定方面的以下详细说明和说明书中包括的实施例以及附图,可以更容易地理解文中描述的材料、化合物、组合物、制品、设备和方法。

[0017] 在揭示和描述本发明的材料、化合物、组合物、制品、设备和方法之前,应理解下文所描述的方面不限于特定的合成方法或特定的试剂(特定的批料组分),因此当然可以变化。还可以理解,文中所用的术语仅仅是为了描述具体方面的需要,不旨在限制本发明。而且,在本说明书中,参考了各种出版物。这些出版物所揭示的全部内容都通过参考结合到本申请中,以更全面地描述所揭示的主题涉及的现有技术状况。所揭示的参考文献也独立且具体地通过参考结合到本文中,用于引用其中包含的参考文献所依赖的字句中讨论的材料。

[0018] 在该说明书和权利要求中,词“包括”和该词的其他形式,例如“包含”和“含有”指包括但不限于、并且不旨在排除例如:其它添加剂、组分、整数或步骤。

[0019] 说明书和所附权利要求中使用的单数形式“一个”、“一种”和“这种”包括复数的表

达,除非另有明确指示。因此,例如“一种组合物”包括两种或更多种这类组合物的混合物,“一种试剂”包括两种或更多种这类试剂的混合物,“层”包括两种或更多种这类层的组合,等等。

[0020] “任选的”或“任选地”指随后讨论的事件或情形可能会或可能不会发生,该表述包括事件或情形发生的情况和事件或情形不发生的情况。

[0021] 文中所揭示的某些材料、化合物、组合物和组分可以商购,或者使用本领域技术人员众所周知的技术简单地合成。例如,用于制备所揭示的化合物和组合物的原料和试剂可以从供应商处购得,或者通过本领域技术人员已知的方法制得。

[0022] 此外,本发明所揭示的是材料、化合物、组合物和可用于它们、可与它们组合使用、可用于制备它们的组分,或者是所揭示方法和组合物的产物。本发明中揭示了这些材料和其它材料,应理解,当揭示了这些材料的组合、子集、相互作用、组等时,各种不同的单独和组合的具体参考和这些化合物的排列变更可以不用明确地表示出来,各种情况都是本发明所具体考虑和描述的情况。例如,如果揭示了一种组合物,讨论了可以对该组合物中的许多组分进行的许多调整,则可行的各种组合和排列变更都是本发明具体考虑的情况,除非另有明确的相反指示。因此,如果揭示了一组组分A、B和C以及一组组分D、E和F,并且揭示了组合物A-D的例子,则即使各情况没有单独地指出,本发明都考虑了各个单独的情况和组合的情况。因此,在该例子中,具体考虑了各种组合A-E、A-F、B-D、B-E、B-F、C-D、C-E和C-F,应该认为由A、B和C;D、E和F以及例子组合A-D的揭示可以得出上述组合。同样,也具体考虑和揭示了这些内容的任何子集或组合。因此,例如,具体考虑了子集A-E、B-F和C-E,应该认为由A、B和C;D、E和F以及例子组合A-D的揭示可以得出上述子集。这种概念应用于本发明的所有方面,包括但不限于制备和使用所揭示的组合物中的步骤。因此,如果存在可以进行的各种其它步骤,则应理解这些其它步骤中的每一步都可以与所揭示的方法的任何特定方面或方面的组合一起进行,具体考虑了各种这样的组合,应该认为在本发明中得到了揭示。

[0023] 作为子集概念的具体例子,本发明的任何玻璃组分的范围(包括组分之和的范围)或这些玻璃的任何性质的范围,包括具体的权利要求中所述的组分或性质的范围,都可以从该范围的上限值或下限值缩小(修改)至适合所揭示的组分或性质的任何数值,无论所揭示的内容是否对应组分或性质的其它范围(例如优选范围)的上限值或下限值,或者在具体实施例中使用的组分的量或具体实施例表现出的性质。关于基于实施例的缩小的要求权利的范围,这类缩小与实施例中其余部分是否落在要缩小的权利要求的范围内无关。

[0024] 现在,将更详细地描述所揭示的材料、化合物、组合物、制品和方法的具体方面,在所附实施例和附图中说明了其中的例子。

[0025] 文中所描述的是无碱玻璃及其制备方法,该无碱玻璃具有高应变点,因此,具有良好的尺寸稳定性(即低紧缩)。高应变点玻璃可以防止由于玻璃制造之后的热处理过程中发生的紧缩/收缩而导致的板变形。

[0026] 已经发现,应变点高于700°C的玻璃可以最大程度地减小玻璃快速冷却、然后再加热非常短的时间所经历的尺寸变化(即,紧缩)。在一方面,文中所描述的玻璃组合物的应变点大于或等于700°C,或者大于或等于710°C。在另一方面,本文所描述的玻璃组合物的应变点为700°C-800°C,700°C-775°C,700°C-750°C,或者700°C-730°C。在另一方面,文中所描述的高应变点玻璃组合物在600°C热处理5分钟后产生的热紧缩小于30ppm,小于25ppm,小于

20ppm, 小于15ppm, 或者小于10ppm, 优选的是较低的紧缩。

[0027] 在一方面, 文中所描述的玻璃的应变点超过约700°C, 在600°C热处理5分钟后的紧缩(尺寸变化)小于30ppm。选择该温度和持续时间以接近低温多晶硅热处理循环。图1显示了对于一系列玻璃, 沿x轴的测量应变点与在600°C处理了5分钟后测量的尺寸变化的实验室数据。

[0028] 在一方面, 文中所描述的是无碱玻璃, 其包括以氧化物计的以下摩尔百分数的组分:

	SiO <sub>2</sub>	64.0-72.0
[0029]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.0-16.0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0-5.0
	MgO + La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0-7.5
[0030]	CaO	2.0-7.5
	SrO	0.0-4.5
	BaO	1.0-7.0

[0031] 其中  $\Sigma (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + 3\text{La}_2\text{O}_3) / (\text{Al}_2\text{O}_3) \geq 1.15$ , 其中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaO、SrO、BaO和La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表示各氧化物组分的摩尔百分数。

[0032] 在另一方面, 文中所描述的是无碱玻璃, 其包括以氧化物计的以下摩尔百分数的组分:

	SiO <sub>2</sub>	64.0-72.0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0-5.0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.0-16.0
[0033]	MgO + La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0-7.5
	CaO	2.0-7.5
	SrO	0.0-4.5
	BaO	1.0-7.0

[0034] 其中:

[0035] (a)  $1.15 \leq \Sigma (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + 3\text{La}_2\text{O}_3) / (\text{Al}_2\text{O}_3) \leq 1.55$ , 其中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaO、SrO、BaO和La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表示各氧化物组分的摩尔百分数;

[0036] (b) 该玻璃的应变点大于或等于700°C;

[0037] (c) 该玻璃在200泊粘度时的温度小于或等于1,665°C; 和

[0038] (d) 该玻璃在液相线温度的粘度大于或等于85,000泊。

[0039] 在另一方面, 文中所描述的是无碱玻璃, 其包括以氧化物计的以下摩尔百分数的组分:

	SiO <sub>2</sub>	65.0-71.0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.0-16.0
[0040]	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5-4.0
	MgO + La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5-7.5
	CaO	2.0-6.0
	SrO	0.0-4.5
	BaO	1.0-7.0
[0041]	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	>0.0 且小于或等于 4.0

[0042] 其中  $\Sigma (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + 3\text{La}_2\text{O}_3) / (\text{Al}_2\text{O}_3) \geq 1.15$  (优选  $\geq 1.2$ ), 其中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaO、SrO、BaO 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表示各氧化物组分的摩尔百分数。

[0043] 在另一方面, 文中所描述的是无碱玻璃, 其包括以氧化物计的以下摩尔百分数的组分:

	SiO <sub>2</sub>	65.0-72.0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.0-15.0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0-4.0
[0044]	MgO	2.0-7.5
	CaO	3.0-6.0
	SrO	0.0-4.5
	BaO	1.0-6.0

[0045] 其中  $\Sigma (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}) / (\text{Al}_2\text{O}_3) \geq 1.15$ , 其中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaO、SrO、和 BaO 表示各氧化物组分的摩尔百分数。

[0046] 在另一方面, 文中所描述的是无碱玻璃, 该无碱玻璃包含 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaO、以及 SrO 和 BaO 中的至少一种, 其中玻璃的组成满足以下关系式:

[0047]  $[\text{MgO}] : [\text{CaO}] : [\text{SrO} + \text{BaO}] = 1 \pm 0.15 : 1 \pm 0.15 : 1 \pm 0.15$  (优选

[0048]  $[\text{MgO}] : [\text{CaO}] : [\text{SrO} + \text{BaO}] = 1 \pm 0.1 : 1 \pm 0.1 : 1 \pm 0.1$ ),

[0049] 其中 [MgO]、[CaO] 和 [SrO+BaO] 是以氧化物计的所述玻璃组分的浓度, 单位为摩尔百分数。较佳地, 关于此方面, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的浓度小于或等于 4.0 摩尔%。如实施例所述, 已经发现满足上述关系式的玻璃具有下拉工艺 (例如熔合法) 所需的低液相线温度 (高液相线粘度)。如下文所述, 可以调节 SrO 和 BaO 的浓度, 以最优化应变点、CTE 和密度。较佳地, BaO/SrO 的摩尔百分数比值等于或大于 2.0。

[0050] 在文中所述的玻璃组合物中, SiO<sub>2</sub> 用作基本的玻璃形成剂 (basic glass former)。在某些方面, SiO<sub>2</sub> 的浓度可以大于 64 摩尔%, 以使玻璃具有适合平板显示器玻璃 (例如 AMLCD 玻璃) 的密度和化学耐久性, 以及允许玻璃通过下拉工艺 (例如熔合法) 形成的液相线温度 (液相线粘度)。通常, 就上限而言, SiO<sub>2</sub> 的浓度可以小于或等于约 72.0 摩尔%, 使得可以通过采用常规的高容量熔化技术 (例如在耐火熔炉中的焦耳熔化 (Joule melting)) 使批料材料熔化。随着 SiO<sub>2</sub> 浓度的增加, 200 泊温度 (熔化温度) 通常也升高。在各

种不同的应用中,调节SiO<sub>2</sub>的浓度,使得玻璃组合物的熔化温度小于或等于1650℃。在一方面,SiO<sub>2</sub>浓度在66.0摩尔%至71.0摩尔%之间,或者在66.5摩尔%至70.5摩尔%之间。

[0051] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>是用于制造文中所述玻璃的另一种玻璃形成剂。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>浓度大于或等于9.0摩尔%使得玻璃具有低液相线温度和相应的高液相线粘度。使用至少9.0摩尔%的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>也可以提高玻璃的应变点和模量。为了使 $\Sigma(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}+3\text{La}_2\text{O}_3)/(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的比值大于或等于1.15(见下文),需要将Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的浓度保持在16.0摩尔%以下。在一方面,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的浓度在12.0摩尔%至15.0摩尔%之间。

[0052] B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>既是玻璃形成剂,又是促进熔化和降低熔化温度的熔剂(flux)。为了实现这些效果,文中所述的玻璃组合物的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>浓度等于或大于1.0摩尔%。

[0053] 在显示器的加工过程中,通常仅仅在相对的边缘部分夹持玻璃板,因此在没有支撑的玻璃板的中心区域出现下陷的问题。下陷(sag)的量与玻璃板的几何形状、玻璃的密度和杨氏模量有关。玻璃板的几何形状受采用的特定方法的支配,这超出玻璃制造者的控制。对于固定的密度,需要增加杨氏模量,因为这样可以减少大玻璃板在运输、操作和热加工过程中表现出的下陷的量。同样,密度的任何增加都应该伴随杨氏模量的成比例的增加,否则会导致下陷增加。在一方面,玻璃的密度小于或等于2.75克/厘米<sup>3</sup>。在另一方面,为了最大程度地减少玻璃本身导致的下陷,需要杨氏模量/密度的比值大于30.0GPa·cm<sup>3</sup>/g,大于30.5GPa·cm<sup>3</sup>/g,大于31.2GPa·cm<sup>3</sup>/g,或者大于32.2GPa·cm<sup>3</sup>/g,优选的是较高的比值。虽然用B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>替代碱土金属氧化物、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>时可以降低密度,但是杨氏模量更迅速地下降。因此,需要将B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量保持在尽可能低的水平。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>往往还可以降低应变点,因此,玻璃的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量优选保持在尽可能低的水平。

[0054] 如上述中关于SiO<sub>2</sub>所述,玻璃耐久性也是LCD应用非常重要的性质。某种程度上可以通过增加碱土金属氧化物和氧化镧的浓度来控制耐久性,可以通过增加B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量明显降低耐久性。关于应变点和杨氏模量,需要保持低B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量。因此,为了实现上述性质,一方面,文中所描述的玻璃的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>浓度小于或等于5.0摩尔%,在1.0摩尔%至5.0摩尔%之间,在1.0摩尔%至4.0摩尔%之间,或者在2.0摩尔%至4.0摩尔%之间。

[0055] 可以综合选择Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的浓度,以提高应变点,增加模量,改进耐久性,降低密度,并减少热膨胀系数(CTE),同时保持玻璃的熔化和成形性质。

[0056] 例如,B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的增加和相应的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的减少有助于获得较低的密度和CTE,而Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的增加和相应的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的减少有助于提高应变点、模量和耐久性,前提是Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的增加不会使 $\Sigma(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 或 $\Sigma(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}+3\text{La}_2\text{O}_3)/(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的比值降低到约1.15以下。例如,如本领域中已知的,用于AMLCD应用的玻璃的CTE(0-300℃)为28-42x10<sup>-7</sup>/°C,优选为30-40x10<sup>-7</sup>/°C,最优选为32-38x10<sup>-7</sup>/°C。在以下实施例中对于其它温度范围(例如25-300℃)测量的CTE可以通过该测量值加补偿值而转化为在0-300℃范围内的CTE值。在将25-300℃测量的CTE值转化为0-300℃范围内的CET值时,已经发现-0.8x10<sup>-7</sup>/°C的补偿值可以成功地用于AMLCD二氧化硅基玻璃。关于CTE,传统的灯玻璃具有低硼含量和高碱土含量(导致高的碱土/氧化铝比),但是特意使这些玻璃的CTE超过42x10<sup>-7</sup>/°C,使得它们能够与钨钨灯丝相容。因此,灯玻璃不适用于AMLCD应用。

[0057] 除了玻璃形成剂(SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)外,文中所描述的玻璃还包含碱土氧化物。在一方面,至少三种碱土氧化物是玻璃组合物的一部分,例如MgO、CaO和BaO,以及任选的SrO。

碱土氧化物使玻璃具有各种对熔化、澄清 (fining)、成形和最终应用非常重要的性质。因此,为了在这些方面提高玻璃的性能,一方面  $\Sigma (\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}) / (\text{Al}_2\text{O}_3)$  的比值大于或等于 1.15,大于或等于 1.2,或者大于或等于 1.25。在另一方面,  $\Sigma (\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}) / (\text{Al}_2\text{O}_3)$  的比值小于或等于 1.55,或者小于或等于 1.50。

[0058] 玻璃中  $\text{MgO}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$  或它们的组合的浓度以及玻璃的  $\Sigma (\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}+3\text{La}_2\text{O}_3) / (\text{Al}_2\text{O}_3)$  的比值会影响玻璃的性能,尤其是可熔性和澄清性。因此,为了在这些方面提高玻璃的性能,一方面  $\Sigma (\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}+3\text{La}_2\text{O}_3) / (\text{Al}_2\text{O}_3)$  的比值大于或等于 1.15,大于或等于 1.20,或者大于或等于 1.25。另一方面,  $\Sigma (\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}+3\text{La}_2\text{O}_3) / (\text{Al}_2\text{O}_3)$  的比值大于或等于 1.15 且小于或等于 1.55,或者大于或等于 1.25 且小于或等于 1.45。

[0059] 对于本发明的某些实施方式,  $\text{MgO}$  和  $\text{La}_2\text{O}_3$  可以当作一种组成组分看待。这是因为它们对粘弹性、液相线温度和液相线相关系的影响非常相似。其它碱土氧化物形成长石矿物,尤其是钙长石 ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) 和钡长石 ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ),以及它们的含锶的固溶体。 $\text{MgO}$  和  $\text{La}_2\text{O}_3$  都不以明显的程度参与到这些晶体中。因此,当长石晶体已经是液相线相时,再添加  $\text{MgO}$  或  $\text{La}_2\text{O}_3$  实际上有助于稳定液体而不是晶体,因此降低了液相线温度。同时,粘度曲线通常变得更陡,降低了熔化温度,同时对低温粘度几乎没有或完全没有影响。在此意义上,加入少量  $\text{MgO}$  和/或  $\text{La}_2\text{O}_3$  有利于通过降低熔化温度而促进熔化,有利于通过降低液相线温度并提高液相线粘度而促进成形,同时保持了高应变点,因而实现低紧缩。

[0060]  $\text{MgO}$  和  $\text{La}_2\text{O}_3$  对这些性质的影响是类似的,但是它们对其它重要的玻璃性质的影响是截然不同的。相对于  $\text{MgO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  大大地增加了密度,适度地增加了 CTE。虽然向本发明的铝硅酸盐玻璃中加入  $\text{MgO}$  和  $\text{La}_2\text{O}_3$  中的任何一种通常都可以增加杨氏模量,但是随着  $\text{La}_2\text{O}_3$  含量的增加密度上升如此之快,以致于比模量 (杨氏模量/密度) 下降。希望比模量至少为 28 兆帕·米<sup>3</sup>/千克,这是对于 AMLCD 基板的典型值,以避免在热加工的过程中玻璃板出现过度的下陷。本发明的玻璃的杨氏模量约为 77.6–83GPa,因此当密度大于约 2.75g/cc 时,比模量落在所需的水平之下。为此,必须限制  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 使其含量不高于对粘弹性产生所需的影响所必需的含量。虽然  $\text{MgO}$  没有这种影响,在高浓度时它可以高度溶解于铝硅酸钡钡长石,因此对于液相线方面的目的,必须将  $\text{MgO}$  的含量保持在与  $\text{La}_2\text{O}_3$  相当或低于  $\text{La}_2\text{O}_3$  的水平。

[0061] 通过增加  $\text{MgO}+\text{La}_2\text{O}_3$  的总量,可以将液相线温度提高、液相线粘度下降到一定水平,使得高粘度成形工艺 (例如熔合法) 的使用受到限制。因此,可以根据玻璃形成所需的性质调节  $\text{MgO}$  和  $\text{La}_2\text{O}_3$  的量。

[0062] 在浓度方面,如果  $\text{MgO}$  和  $\text{La}_2\text{O}_3$  都存在,则  $\text{MgO}+\text{La}_2\text{O}_3$  的总浓度应该在 1.0 摩尔%至 7.5 摩尔%之间,以实现上述各种益处。另一方面,  $\text{MgO}$  浓度为 2.0–6.0 摩尔%,或者为 3.0–6.0 摩尔%,特别是在只使用  $\text{MgO}$  而不存在  $\text{La}_2\text{O}_3$  时。在另一方面,优选将  $\text{La}_2\text{O}_3$  浓度保持在小于或等于约 3.0 摩尔%,这样不会增加玻璃的密度。

[0063] 玻璃组合物中含有的氧化钙可以产生低液相线温度 (高液相线粘度), 高应变点和模量,以及在对于平板应用、特别是 AMLCD 应用最理想的范围内的 CTE 值。与其它碱土氧化物相比,氧化钙还有利于化学耐久性,它作为批料材料相对而言是较便宜的。但是,在高浓度下,  $\text{CaO}$  会增加密度和 CTE。此外,在足够低的  $\text{SiO}_2$  浓度下,  $\text{CaO}$  可以稳定钙长石,因而降低液相线粘度。因此,一方面,  $\text{CaO}$  的浓度可以大于或等于 2.0 摩尔%。另一方面,玻璃组合物的  $\text{CaO}$  浓度小于或等于 7.5 摩尔%,或者在 3.0 摩尔%至 7.5 摩尔%之间。

[0064] 剩余的碱土氧化物SrO和BaO都有利于低液相线温度(高液相线粘度),因而本文所描述的玻璃通常含有这些氧化物中的至少一种。但是,对这些氧化物的种类和浓度要进行选择,以避免CTE和密度增加,并且避免模量和应变点下降。可以平衡SrO和BaO的相对比例,以得到合适的物理性质和液相线粘度的组合,使得玻璃可以通过下拉工艺形成。

[0065] 为了总结本发明的玻璃的中心组分的效应/作用,SiO<sub>2</sub>是基本的玻璃形成剂。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>也是玻璃形成剂,可以综合地选择,例如B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的增加和相应的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的减少可用于得到较低的密度和CTE,而Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的增加和相应的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的减少可用于增加应变点、模量和耐久性,前提是Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的增加不会将R<sub>0</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)或(R<sub>0</sub>+3La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)的比值降低到约1.15以下,其中R<sub>0</sub>=Σ(MgO+CaO+SrO+BaO)。如果该比值太低,则可熔性下降,即熔化温度变得太高。可以使用B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>降低熔化温度,但是高含量的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>会对应变点造成不利的影晌。

[0066] 除了可熔性和应变点方面的考虑,对于AMLCD应用,玻璃的CTE还应该与硅的CTE相容。为了实现该CTE值,本发明的玻璃控制玻璃的R<sub>0</sub>含量(或者,对于包含La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的玻璃,控制R<sub>0</sub>+3La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量)。对于给定的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量,控制R<sub>0</sub>含量相当于控制R<sub>0</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比值(或者,对于包含La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的玻璃,相当于控制(R<sub>0</sub>+3La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比值)。实际上,如果R<sub>0</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比值(或者(R<sub>0</sub>+3La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比值)低于约1.55,则可以产生具有合适的CTE值的玻璃。

[0067] 在这些考虑中,最重要的是,玻璃最好可通过下拉工艺(例如熔合法)形成,这意味着玻璃的液相线粘度必须较高。各种碱土物质在这方面起到非常重要的作用,这是因为它们可以使原本要形成的晶相变得不稳定。BaO和SrO对于控制液相线粘度特别有效,至少为此目的包含在本发明的玻璃中。如同以下实施例中所述的,碱土物质的各种组合可以产生具有以下性质的玻璃:高液相线粘度,碱土物质(和La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,当使用时)的总量满足实现低熔化温度、高应变点和合适的CTE所必需的R<sub>0</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比值(或(R<sub>0</sub>+3La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比值)的限制。

[0068] 除了上述组分外,本文所描述的玻璃组合物可包含各种其它氧化物,以调节玻璃的各种物理、熔化、澄清和成形性质。这类其它氧化物的例子包括但不限于TiO<sub>2</sub>、MnO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、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>和CeO<sub>2</sub>。在一方面,这些氧化物中每一种的量都可以小于或等于2.0摩尔%,它们的总浓度可以小于或等于4.0摩尔%。本文所描述的玻璃组合物可还包含各种与批料材料相关的和/或通过用于产生玻璃的熔化、澄清和/或成形设备引入玻璃的各种杂质,特别是Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和ZrO<sub>2</sub>。该玻璃还可含有SnO<sub>2</sub>,该物质是由于使用锡-氧化物电极的焦耳熔化引入的,以及/或者通过含锡材料如SnO<sub>2</sub>、SnO、SnCO<sub>3</sub>、SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等的批料材料引入的。

[0069] 玻璃组合物通常是不含碱的;但是,玻璃可含有一些碱杂质。在AMLCD应用的情况下,希望碱含量保持在0.1摩尔%以下,以避免由于碱离子从玻璃扩散到薄膜晶体管(TFT)的硅中而对TFT造成不利的影晌。文中所用的“无碱玻璃”是总碱浓度小于或等于0.1摩尔%的玻璃,其中总碱浓度是Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O和Li<sub>2</sub>O浓度的总和。在一方面,总碱浓度小于或等于0.07摩尔%。

[0070] 如上所述,Σ(MgO+CaO+SrO+BaO)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)和Σ(MgO+CaO+SrO+BaO+3La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)的比值大于或等于1.15,可以改进澄清处理,即除去熔化的批料材料中的气态夹杂物。该改进作用使得可以使用更为环境友好的澄清试剂包。例如,基于氧化物,本文所描述的玻璃组合物可具有以下组成特征中的一种或更多种或全部:

[0071] (i) As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>浓度最多为0.05摩尔%;

[0072] (ii)  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的浓度最多为 0.05 摩尔%；

[0073] (iii)  $\text{SnO}_2$  的浓度最多为 0.2 摩尔%。

[0074]  $\text{As}_2\text{O}_3$  是对于 AMLCD 玻璃有效的高温澄清剂，在本发明所述的一些方面， $\text{As}_2\text{O}_3$  因为其优越的澄清性质而用于澄清处理。但是， $\text{As}_2\text{O}_3$  具有毒性，在玻璃制造过程中需要特殊的操作。因此，在某些方面，澄清处理在不使用大量  $\text{As}_2\text{O}_3$  的情况下进行，即，经过澄清的玻璃最多含有 0.05 摩尔%的  $\text{As}_2\text{O}_3$ 。在一方面，在玻璃的澄清过程中并不特意使用  $\text{As}_2\text{O}_3$ 。在这类情况中，经过澄清的玻璃通常含有最多 0.005 摩尔%的  $\text{As}_2\text{O}_3$ ，这些  $\text{As}_2\text{O}_3$  是由于批料材料中含有的杂质和/或用于熔化批料材料的设备所引入的。

[0075] 尽管  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的毒性不及  $\text{As}_2\text{O}_3$ ，但是  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  也是有毒的，需要特殊的操作。另外，与使用  $\text{As}_2\text{O}_3$  或  $\text{SnO}_2$  作为澄清剂的玻璃相比， $\text{Sb}_2\text{O}_3$  提高了密度，增加了 CTE，降低了应变点。因此，在某些方面，澄清处理在不使用大量  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的情况下进行，经过澄清的玻璃最多含有 0.05 摩尔%的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 。在另一方面，在玻璃的澄清过程中并不特意使用  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 。在这类情况中，经过澄清的玻璃通常含有最多 0.005 摩尔%的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ，这些  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  是由于批料材料中含有的杂质和/或用于熔化批料材料的设备所引入的。

[0076] 与  $\text{As}_2\text{O}_3$  和  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  澄清相比，锡澄清（即  $\text{SnO}_2$  澄清）不那么有效，但是  $\text{SnO}_2$  是没有已知的危险性质的普遍存在的材料。此外，多年以来，由于在用于 AMLCD 玻璃的批料材料的焦耳熔化中使用氧化锡电极， $\text{SnO}_2$  已经成为这类玻璃的组分。在 AMLCD 玻璃中存在  $\text{SnO}_2$  不会对这些玻璃用于制造液晶显示器造成任何已知的不利影响。但是，高浓度  $\text{SnO}_2$  不是优选的，因为这可能导致在 AMLCD 玻璃中形成晶体缺陷。在一方面，在经过澄清的玻璃中  $\text{SnO}_2$  的浓度小于或等于 0.2 摩尔%。

[0077] 锡澄清可以单独使用，或者如果需要可以与其它澄清技术组合使用。例如，锡澄清可以与卤化物澄清（例如溴澄清）组合使用。其它可能的组合包括但不限于：锡澄清加硫酸盐、硫化物、氧化铈、机械鼓泡和/或真空澄清。这些其它的澄清技术也可以单独使用。在某些方面，将  $\Sigma (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + 3\text{La}_2\text{O}_3) / (\text{Al}_2\text{O}_3)$  的比值和各碱土物质与  $\text{La}_2\text{O}_3$  的浓度保持在上述范围内可以使澄清处理更容易且更有效地进行。

[0078] 本发明所述的玻璃可以使用各种本领域已知的技术制得。在一方面，使用下拉法例如熔合下拉法制得玻璃。在一方面，本发明所描述的是通过下拉法生产无碱玻璃板的方法，该方法包括选择、熔化和澄清批料材料，使得形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  $\text{BaO}$ ，并且基于氧化物，包括：

[0079] (i)  $\Sigma (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}) / (\text{Al}_2\text{O}_3)$  的比值大于或等于 1.15；

[0080] (ii)  $\text{MgO}$  含量大于或等于 2.0 摩尔%；

[0081] (iii)  $\text{CaO}$  含量大于或等于 3.0 摩尔%；和

[0082] (iv)  $\text{BaO}$  含量大于或等于 1.0 摩尔%，

[0083] 其中：

[0084] (a) 澄清在不使用大量砷（任选地，不使用大量铈）的情况下进行；

[0085] (b) 由熔化的并经过澄清的批料材料通过下拉法生产的 50 个连续玻璃板的组群的平均气态夹附物含量小于 0.10 个气态夹附物/厘米<sup>3</sup>，其中该组群中各玻璃板的体积至少为 500 立方厘米。

[0086] 美国专利第 5,785,726 号 (Dorfeld 等)、6,128,924 号 (Bange 等)、5,824,127 号

(Bange等)以及共同待申请的专利申请序列第11/116,669号揭示了制造不含砷的玻璃的方法。

[0087] 在一方面,由熔化的并经过澄清的批料材料通过下拉法生产的50个连续玻璃板的组群的平均气态夹附物含量小于0.05个气态夹附物/厘米<sup>3</sup>,其中该组群中各玻璃板的体积至少为500立方厘米。

[0088] 本发明中可以使用下拉板拉制方法,特别是美国专利第3,338,696和3,682,609号(都属于Dockerty)描述的熔合法,这些专利文献的内容都通过参考结合于此。与其它成形方法(例如浮法)相比,由于以下几点原因优选采用熔合法。首先,由熔合法制备的玻璃基板不需要进行抛光。目前的玻璃基板抛光能够产生平均表面粗糙度大于约0.5纳米(Ra)的玻璃基板,所述表面粗糙度通过原子力显微镜测得。通过熔合法生产的玻璃基板的由原子力显微镜测得的平均表面粗糙度小于0.5纳米。所述基板的由光学阻滞(optical retardation)测得的平均内应力小于或等于150psi。

[0089] 为了通过下拉法形成玻璃板,需要本发明所述的玻璃组合物的液相线粘度大于或等于85,000泊,大于或等于100,000泊,或者大于或等于150,000泊,优选的是较高的液相线粘度。

[0090] 本发明所述的玻璃组合物可用于制造各种玻璃制品。例如,本发明所述的玻璃组合物可用于制造用于液晶显示器例如AMLCD的基板。在一方面,为了适用于平板显示器应用(例如AMLCD),本发明所述的玻璃具有以下值:(杨氏模量)/密度>30.5GPa·cm<sup>3</sup>/g,经过抛光的样品在95℃接触5% HCl溶液24小时后的重量损失小于或等于0.8毫克/厘米<sup>2</sup>,经过抛光的样品在30℃接触1体积50重量%的HF和10体积40重量%的NH<sub>4</sub>F5分钟后的重量损失小于1.5毫克/厘米<sup>2</sup>。

[0091] 实施例

[0092] 下面陈述了各实施例,用于说明依据主题所揭示的方法和结果。这些实施例不旨在包括所揭示的主题的所有方面,但是旨在说明代表性的方法和结果。这些实施例不旨在排除对本领域技术人员显而易见的本发明的等同和变化形式。

[0093] 已经进行了许多努力以确保数值(例如数量、温度等)的准确性,但是仍然有一些误差和偏差。除非另有指示,否则,温度为℃,或者在环境温度,压力等于或接近大气压。所述组合物本身以基于氧化物的摩尔%给出,已经归一化到100%。对于反应条件,例如可用于最优化所述方法得到的产物纯度和产率的组分浓度、温度、压力和其它反应范围和条件,存在许多变化和组合。仅仅需要合理且常规的实验就能最优化这类工艺条件。

[0094] 实施例1——制备测试样

[0095] 通过以下方法制备测试用玻璃样品:在铂坩锅中,在1600-1650℃的温度下,使合适的批料材料熔化6小时或更多的时间,倾倒在钢板上,然后进行常规的退火处理,然后进行切割和抛光,留待测试。对得到的玻璃饼进行处理,得到大约3" x 7" x 2毫米厚或4" x 4" x 2毫米厚的矩形或正方形玻璃样品。将所述矩形或正方形的玻璃加热到对应于粘度10<sup>11</sup>泊的温度,并保持4小时,然后快速冷却到室温。该热处理据信能给出最接近熔合拉制板的热经历的过程。然后,对样品的平坦表面进行抛光,在接近其边缘处标记若干组基准标志(在矩形样品的情况中,所述边缘与样品的长轴垂直)。将矩形样品横向对半切,留下一部分作为参照,另一部分进行热处理。将参照片和经热处理片一起在显微镜下检测,记录尺寸的变化。

在热处理之前使用Mitutoyo Quick Vision QV202 Pro仪器精确测量正方形样品的尺寸,然后以合适的时间和温度进行热处理,再次测量样品的尺寸。因为自动化的光学仪器对各样品进行几十次重复测量,可以使用统计方法确定低至1微米的尺寸变化,对于使用的样品尺寸相当于小于5-10ppm的尺寸变化。可以使用反复热处理和测量确定在给定温度下玻璃的尺寸张弛行为(dimensional relaxation behavior)与时间的关系。

[0096] 图1显示了对一系列商购和实验室玻璃的紧缩测试的结果,以观察应变点对紧缩的影响。从该图可以看出,紧缩随应变点的变化是非线性的,在660°C-680°C之间的20°C的范围内发生最大的改进。在此方面,应该注意660°C是目前市场上的AMLCD玻璃的典型应变点值。通过仅仅将应变点增加20°C达到680°C,紧缩就可以从70ppm以上下降到30ppm以下,也就是改进了50%以上。对于一些多晶硅工艺,这种改进是足够的。对于其它工艺,可能需要更高的改进。如图1所示,将应变点从660°C提高50-100°C或以上,可以实现20ppm及以下的紧缩。这些结果适用于目前使用或预期将在未来使用的多晶硅工艺。

[0097] 图2显示了反复热处理对具有不同应变点的玻璃的影响。反复的热处理比用于产生图1的数据的一次热处理能更精确地模拟多晶硅制造过程。对于图2,三种玻璃分别为对应于表1的实施例68的玻璃A,对应于表1的实施例65的玻璃B和作为康宁鹰牌2000F(Corning Eagle 2000F)玻璃的玻璃C,将各玻璃放入600°C的加热炉中,并保持在该温度,保持在该温度的时间随着实验继续而增长。如表2所示,对于第一热处理,时间为5分钟,对于第二处理,时间再增加5分钟(即总时间为10分钟),依此类推,最后四个时间段各为60分钟。在各热处理后,将玻璃样品从加热炉中取出,放在两个风扇之间以实现快速冷却。按照此方式,玻璃样品在其温度上基本上经历了步进变化。

[0098] 从图2可以看出,对于所有三种样品,每个测试阶段的紧缩随时间增加而减小,这是因为玻璃结构在其之前经历600°C处理的基础上已经松弛。但是,具有更高应变点的玻璃(即本发明的玻璃A和B)表现出比具有目前可商购的AMLCD玻璃的应变点特征的玻璃C明显更低的紧缩水平。图2绘出的数据总结在表2中。

[0099] 除了低紧缩外,玻璃必须满足严格的成形要求以适用于熔合下拉或相关的方法。失透定义为由初始均匀的玻璃形成晶相。晶体与玻璃共存的最高温度定义为液相线温度。如以下关于表1的玻璃的测试中所述的,通过将压碎的玻璃样品加入到铂舟皿中,然后在管式炉中以等于或小于10°C/厘米的梯度加热24小时,从而测得液相线温度。在液相线温度的玻璃的粘度称为液相线粘度。高精度玻璃板成形工艺通常需要较高的液相线粘度,例如大于40,000泊,优选大于85,000泊。

[0100] 所述玻璃还必须满足生产需要的严格的熔化要求。玻璃批料成分在经济上合理的时间内熔化的温度以及夹杂的空气泡可以在合理的时间内从玻璃中逃逸的温度通常相当于粘度约为200泊时的温度。在高温下对耐用的耐火或贵金属容器的限制使得对应200泊的上限温度约为1680°C。改变常用的批料材料可能允许更粘的玻璃在相应的更高的粘度熔化,但是这类材料总是大大增加成本,而且在高粘度下将玻璃运输通过熔化和调整系统面临很大的技术挑战。表1示出了各种玻璃组合物以及它们的物理性质。

[0101] 依据玻璃领域中常用的技术确定表1所述的玻璃性质。因此,在25-300°C温度范围内的线性热膨胀系数(CTE)用 $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 表示,应变点用 $^{\circ}\text{C}$ 表示。这些数据由纤维伸长技术确定(分别为ASTM参考E228-85和C336)。

[0102] 通过阿基米德方法 (ASTM C693) 测量密度,单位为克/厘米<sup>3</sup>。

[0103] 使用Fulcher等式拟合通过旋转圆筒式粘度计测量的高温粘度数据计算熔化温度,单位为°C (定义为玻璃熔体显示200泊粘度时的温度) (ASTM C965-81)。

[0104] 使用ASTM C829-81的标准梯度舟皿液相线方法 (standard gradient boat liquidus method) 测量玻璃的液相线温度,单位为°C。该方法包括将压碎的玻璃颗粒放入铂舟皿中,将该舟皿放入具有梯度温度区域的加热炉中,在合适的温度区域将舟皿加热24小时,通过显微镜检测的方法确定玻璃内部出现晶体的最高温度。更具体地,将玻璃样品作为整体从铂舟皿中取出,使用偏振光显微术进行检测,以确认在Pt和空气界面以及样品内部形成的晶体的位置和性质。因为加热炉的梯度是众所周知的,所以可以很好地估计5-10°C内温度与位置的关系。在样品内部观察到晶体的温度表示玻璃的液相线 (对于相应的测试阶段)。有时,测试进行更长的时间 (例如72小时),以观察更慢的生长相。用以下缩写形式描述表1的各玻璃的晶相:anor--钙长石,一种铝硅酸钙矿物;cris--方石英 (SiO<sub>2</sub>);cels-混合碱土钡长石;Sr/Al sil-铝硅酸锶相;SrSi-硅酸锶相。通过液相线温度和Fulcher等式的系数确定液相线粘度,单位为泊。

[0105] 使用ASTM E1875-00e1所述的一般类型的谐振超声波谱技术确定杨氏模量,单位为Gpa。

[0106] 从表1可以看出,实施例1-88具有使得玻璃适用于显示器应用如AMLCD应用的密度、CTE、应变点和杨氏模量值。尽管表1中没有示出,但是所述玻璃还具有适用于这些应用的化学耐久性。具体地,实施例68、69、70和71在室温下的10重量%HF中浸渍20分钟后的重量损失值都在6.7-7.5毫克/厘米<sup>2</sup>之间。为了比较,按照此方式测试的商品AMLCD玻璃的重量损失在5-8毫克/厘米<sup>2</sup>的范围内。可以使用下拉技术例如熔合技术形成所有实施例的玻璃。因此,它们的液相线温度小于或等于1250°C,液相线粘度等于或大于85,000泊,在大部分情况中,等于或大于150,000泊。

[0107] 具有实施例71和79所示的组成和性质的玻璃目前被认为代表本发明的最优选实施方式,也就是说,此时提供符合本发明目的的最佳性质组合。

[0108] 在本说明书中,参考了各种出版物。这些出版物揭示的内容通过参考整体纳入本申请,以更全面地描述本发明揭示的化合物、组合物和方法。

[0109] 可以对本发明描述的材料、方法和制品进行各种修改和变化。通过考虑本说明书的内容并且实施本发明揭示的材料、方法和制品,本发明描述的材料、方法和制品的其它方面将是显而易见的。应认为说明书和实施例是示例性的。

[0110] 表1

[0111]

摩尔%	最小值	最大值	1	2	3	4
SiO <sub>2</sub>	66.58	70.69	67.63	66.58	68.76	67.61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.75	13.51	12.15	12.14	11.76	11.89
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.25	4.96	3.98	3.99	4.96	3.94
MgO	0.84	7.48	5.28	5.66	3.02	5.42
CaO	2.99	5.89	5.28	5.66	5.57	5.42
SrO	0.00	4.29	0.00	1.96	0.68	1.88

BaO	1.30	5.55	5.28	3.77	5.00	3.60
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	3.01	0.00	0.00	0.00	0.00
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.40	0.40	0.25	0.25	0.25
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.49	0.00	0.00	0.00	0.00
ZrO <sub>2</sub>	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO <sub>2</sub>	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO+La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.35	7.48	5.28	5.66	3.02	5.42
Σ (R0+La2/30)*	14.27	18.39	15.84	17.05	14.27	16.32
Σ (R0+La2/30)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.15	1.41	1.30	1.40	1.21	1.37
应变点(°C)	695	739	-	706	715	702
CTE (x10 <sup>-7</sup> /°C)	35.8	39.6	-	39	37.6	38.5
密度	2.571	2.842	2.631	2.628	2.610	2.619
杨氏模量(Gpa)	77.6	82.6	-	-	78.1	-
比模量	29.1	31.5	-	-	29.9	-
200泊T(°C)	1585	1672	-	1585	1665	1605
液相线T(°C)	1110	1250	1110	1115	1120	1125
液相线相	-	-	cels	cris	anor	anor
液相线粘度	1.09E+05	1.08E+06	-	4.59E+05	1.08E+06	4.48E+05

[0112] \*Σ (R0+La2/30) = Σ (R0+3La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

[0113] 表1 (续)

[0114]

摩尔%	5	6	7	8	9	10
SiO <sub>2</sub>	67.43	68.90	67.95	67.20	69.81	69.59
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.75	12.02	12.03	11.89	11.89	11.99
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.93	3.82	3.94	3.99	4.00	3.94
MgO	5.48	4.15	5.23	5.54	2.70	3.05
CaO	5.48	5.78	5.23	5.54	5.81	5.78
SrO	1.89	1.04	0.00	1.92	0.89	0.93
BaO	3.64	4.29	5.23	3.68	4.90	4.72
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.40	0.00	0.39	0.25	0.00	0.00
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZrO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO+La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.48	4.15	5.23	5.54	2.70	3.05
Σ (R0+La2/30)	16.49	15.26	15.69	16.68	14.30	14.48
Σ (R0+La2/30)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.40	1.27	1.30	1.40	1.20	1.21
应变点(°C)	703	705	-	706	701	705
CTE (x10 <sup>-7</sup> /°C)	37.6	37.5	-	39.4	-	37.2
密度	2.611	2.598	2.628	2.616	2.593	2.593

杨氏模量 (Gpa)	80	-	-	-	-	-
比模量	30.6	-	-	-	-	-
200泊T (°C)	1618	1642	-	1601	-	1664
液相线T (°C)	1125	1130	1130	1130	1135	1135
液相线相	anor	anor	cels	anor	anor+cris	anor
液相线粘度	4.78E+05	5.78E+05	-	3.43E+05	-	6.64E+05

[0115] 表1 (续)

[0116]

摩尔%	11	12	13	14	15	16
SiO <sub>2</sub>	70.69	69.83	69.76	69.36	68.01	67.93
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.48	11.89	11.95	11.96	12.49	12.37
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.72	3.97	4.00	3.90	3.94	3.94
MgO	0.84	2.70	2.78	3.90	5.09	5.16
CaO	4.69	5.80	5.77	5.70	5.09	5.16
SrO	1.36	0.89	0.89	0.88	1.76	1.79
BaO	3.71	4.92	4.85	4.30	3.38	3.41
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.51	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	0.25
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZrO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO+La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.35	2.70	2.78	3.90	5.09	5.16
Σ (R0+La <sub>2</sub> /30)	15.13	14.31	14.29	14.78	15.32	15.52
Σ (R0+La <sub>2</sub> /30) / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.21	1.20	1.20	1.24	1.23	1.25
应变点 (°C)	719	703	704	698	708	707
CTE (x10 <sup>-7</sup> /°C)	36.7	37.1	-	37.3	37	37.6
密度	2.673	2.592	-	2.595	2.597	2.600
杨氏模量 (Gpa)	77.7	77.63	-	79.01	-	-
比模量	29.1	29.9	-	30.5	-	-
200泊T (°C)	1648.19	1672	1672	1651	1624	1620
液相线T (°C)	1140	1140	1140	1140	1140	1140
液相线相	cris	anor	anor	anor	anor	anor
液相线粘度	7.01E+05	7.11E+05	6.53E+05	4.81E+05	4.19E+05	3.78E+05

[0117] 表1 (续)

[0118]

摩尔%	17	18	19	20	21	22
SiO <sub>2</sub>	67.85	68.26	66.89	70.25	67.69	69.80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.25	11.91	12.01	12.99	12.01	13.51
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.94	3.91	3.99	4.52	3.94	4.32
MgO	5.22	5.18	5.60	0.88	5.36	0.90
CaO	5.22	5.18	5.60	4.37	5.36	4.06

SrO	1.81	0.00	1.94	1.26	1.85	1.16
BaO	3.47	5.18	3.73	3.47	3.55	3.24
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	2.26	0.00	3.01
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25	0.39	0.25	0.00	0.25	0.00
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZrO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO+La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.22	5.18	5.60	3.14	5.36	3.91
Σ (RO+La <sub>2</sub> /30)	15.72	15.54	16.87	16.76	16.12	18.39
Σ (RO+La <sub>2</sub> /30) /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.28	1.30	1.40	1.29	1.34	1.36
应变点 (°C)	703	-	703	725	705	729
CTE (x10 <sup>-7</sup> /°C)	37.8	-	39.6	37.2	38.7	39.3
密度	2.605	2.622	2.623	2.723	2.598	2.842
杨氏模量 (Gpa)	-	-	-	79.57	-	82.6
比模量	-	-	-	29.2	-	29.1
200泊T (°C)	1609	-	1606	1620	1600	1586
液相线T (°C)	1140	1140	1140	1145	1145	1150
液相线相	anor	cels	anor	cris	cris	cris
液相线粘度	3.63E+05	-	2.78E+05	4.78E+05	2.56E+05	3.02E+05

[0119] 表1 (续)

[0120]

摩尔%	23	24	25	26	27	28
SiO <sub>2</sub>	68.29	67.77	68.28	68.38	68.38	68.20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.11	12.13	12.07	12.04	12.04	11.89
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.68	3.94	2.69	2.99	2.99	2.99
MgO	4.46	5.29	5.30	5.45	5.45	5.54
CaO	5.82	5.29	5.78	5.45	5.45	5.54
SrO	1.44	1.83	1.92	1.09	0.00	1.92
BaO	4.20	3.51	3.64	4.36	5.45	3.68
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.25	0.26	0.25	0.25	0.25
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZrO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00
SnO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00
MgO+La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.46	5.29	5.30	5.45	5.45	5.54
Σ (RO+La <sub>2</sub> /30)	15.92	15.92	16.64	16.35	16.35	16.68
Σ (RO+La <sub>2</sub> /30) /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.31	1.31	1.38	1.36	1.36	1.40
应变点 (°C)	698	705	-	-	-	715
CTE (x10 <sup>-7</sup> /°C)	37.9	37.3	-	-	-	39.2
密度	2.602	2.607	-	2.627	2.655	2.631

杨氏模量 (Gpa)	79.98	-	-	-	-	-
比模量	30.7	-	-	-	-	-
200泊T (°C)	1635	1611	1611	-	-	1614
液相线T (°C)	1150	1150	1150	1150	1150	1150
液相线相	anor	anor	cris	c ris+cels	cels	anor
液相线粘度	3.39E+05	256E+05	2.27E+05	-	-	2.91E+05

[0121] 表1 (续)

[0122]

摩尔%	29	30	31	32	33	34
SiO <sub>2</sub>	68.38	68.38	67.74	68.38	69.53	68.53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.04	12.04	12.08	12.04	11.95	12.15
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.99	2.99	2.99	2.99	3.93	3.69
MgO	5.45	5.45	5.63	5.68	3.12	5.08
CaO	5.45	5.45	5.63	4.98	5.46	5.08
SrO	1.56	1.82	1.95	2.13	2.37	0.00
BaO	3.89	3.63	3.74	3.55	3.39	5.08
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.40
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZrO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO+La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.45	5.45	5.63	5.68	3.12	5.08
Σ (R0+La2/30)	16.35	16.35	16.95	16.34	14.34	15.24
Σ (R0+La2/30) /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.36	1.36	1.40	1.36	1.20	1.25
应变点 (°C)	-	-	715	-	717	703
CTE (x10 <sup>-7</sup> /°C)	-	-	39.2	-	38	38
密度	2.620	2.628	2.636	2.617	2.595	2.620
杨氏模量 (Gpa)	-	-	-	-	-	-
比模量	-	-	-	-	-	-
200泊T (°C)	-	-	1609	-	1664	-
液相线T (°C)	1155	1155	1155	1155	1160	1160
液相线相	cels	anor	anor	anor	anor	cels
液相线粘度	-	-	2.37E+05	-	3.68E+05	-

[0123] 表1 (续)

[0124]

摩尔%	35	36	37	38	39	40
SiO <sub>2</sub>	68.70	68.38	67.53	67.53	67.86	68.38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.20	12.04	11.77	11.77	12.23	12.04
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.89	2.99	3.89	3.89	2.73	2.99
MgO	5.16	5.45	5.49	5.99	5.98	6.02

CaO	5.83	5.45	5.49	4.49	5.24	4.29
SrO	1.46	1.82	3.09	1.90	1.95	2.58
BaO	3.76	3.63	2.49	4.19	3.69	3.44
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.25	0.25	0.25	0.26	0.25
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZrO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
SnO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00
MgO+La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.16	5.45	5.49	5.99	5.98	6.02
Σ (R0+La2/30)	16.21	16.35	16.56	16.57	16.86	16.33
Σ (R0+La2/30) /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.33	1.36	1.41	1.41	1.38	1.36
应变点(°C)	712	-	707	-	-	-
CTE(x10 <sup>-7</sup> /°C)	37.9	-	38.7	-	-	-
密度	2.607	2.619	2.608	2.630	2.618	2.624
杨氏模量(Gpa)	81.15	-	-	-	-	-
比模量	31.1	-	-	-	-	-
200泊T(°C)	1629	-	1601	-	-	-
液相线T(°C)	1160	1160	1160	1160	1160	1160
液相线相	anor	cris	anor	cels	anor	cris+anor
液相线粘度	2.68E+05	-	1.66E+05	-	-	-

[0125] 表1(续)

[0126]

摩尔%	41	42	43	44	45	46
SiO <sub>2</sub>	67.53	68.38	67.73	67.27	68.38	68.34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.77	12.04	12.23	12.27	12.04	12.22
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.89	2.99	3.19	2.99	2.99	2.60
MgO	6.48	4.67	5.27	5.72	4.99	5.37
CaO	5.49	5.84	5.89	5.72	5.68	5.85
SrO	0.90	1.17	2.06	1.98	2.12	1.95
BaO	3.69	4.67	3.63	3.81	3.55	3.68
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25	0.25	0.00	0.25	0.25	0.00
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZrO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO+La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.48	4.67	5.27	5.72	4.99	5.37
Σ (R0+La2/30)	16.56	16.35	16.85	17.23	16.34	16.85
Σ (R0+La2/30) /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.41	1.36	1.38	1.40	1.36	1.38
应变点(°C)	-	-	703	719	-	715

CTE ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	-	-	37.9	38.6	-	37.9
密度	2.600	2.642	2.601	2.640	2.623	2.609
杨氏模量 (Gpa)	-	-	81.63	-	-	82.12
比模量	-	-	31.4	-	-	31.5
200泊T ( $^{\circ}\text{C}$ )	-	-	1618	1603	-	1626
液相线T ( $^{\circ}\text{C}$ )	1160	1165	1165	1165	1170	1170
液相线相	cels	anor	anor	anor	cris	anor
液相线粘度	-	-	2.00E+05	1.70E+05	-	2.12E+05

[0127] 表1 (续)

[0128]

摩尔%	47	48	49	50	51	52
SiO <sub>2</sub>	67.53	67.53	67.53	68.38	67.97	68.38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.77	11.77	11.77	12.04	12.23	12.04
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.89	3.89	3.89	2.99	2.90	2.99
MgO	5.49	6.48	6.48	5.84	5.30	6.52
CaO	5.49	4.49	5.49	4.67	5.89	3.27
SrO	4.29	1.90	0.00	1.17	2.04	3.27
BaO	1.30	3.69	4.59	4.67	3.67	3.27
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25	0.25	0.25	0.25	0.00	0.25
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZrO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO+La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.49	6.48	6.48	5.84	5.30	6.52
$\Sigma$ (R0+La2/30)	16.57	16.56	16.56	16.35	16.90	16.33
$\Sigma$ (R0+La2/30) /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.41	1.41	1.41	1.36	1.38	1.36
应变点 ( $^{\circ}\text{C}$ )	704	-	-	-	713	-
CTE ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	38.7	-	-	-	37.9	-
密度	2.594	2.621	2.614	2.634	2.606	2.625
杨氏模量 (Gpa)	-	-	-	-	82.05	-
比模量	-	-	-	-	31.5	-
200泊T ( $^{\circ}\text{C}$ )	1588	-	-	-	1628	-
液相线T ( $^{\circ}\text{C}$ )	1170	1170	1170	1175	1180	1180
液相线相	anor	cels	cels	cels	anor	cels
液相线粘度	1.11E+05	-	-	-	1.66E+05	-

[0129] 表1 (续)

[0130]

摩尔%	53	54	55	56	57	58
SiO <sub>2</sub>	68.76	68.38	68.38	67.53	67.53	68.38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.26	12.04	12.04	11.77	11.77	12.04
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.56	2.99	2.99	3.89	3.89	2.99
MgO	5.35	5.71	6.11	7.38	7.48	6.35
CaO	5.80	4.09	4.09	5.49	3.49	3.63
SrO	1.57	3.27	2.04	0.00	1.90	2.72
BaO	3.70	3.27	4.09	3.69	3.69	3.63
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZrO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO+La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.35	5.71	6.11	7.38	7.48	6.35
Σ(RO+La <sub>2</sub> /3O)	16.42	16.34	16.33	16.56	16.56	16.33
Σ(RO+La <sub>2</sub> /3O)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.34	1.36	1.36	1.41	1.41	1.36
应变点 (°C)	714	—	—	—	—	—
CTE (x10 <sup>-7</sup> /°C)	37.9	—	—	—	—	—
密度	2.612	2.627	2.625	2.579	2.606	2.627
杨氏模量 (Gpa)	81.63	—	—	—	—	—
比模量	31.3	—	—	—	—	—
200 泊 T (°C)	1631	—	—	—	—	—
液相线 T (°C)	1185	1190	1190	1190	1190	1195
液相线相	anor	批料石(Batch stone)含有 cris + cels	cris	cris	cels	cris
液相线粘度	1.60E+05	—	—	—	—	—

[0131] 表1(续)

[0132]

摩尔%	59	60	61	62	63	64
SiO <sub>2</sub>	68.53	69.53	68.38	68.38	67.63	67.63
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.15	11.95	12.04	12.04	12.15	12.15
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.69	3.93	2.99	2.99	3.98	3.98
MgO	6.27	3.12	4.90	4.09	6.87	5.28
CaO	2.99	5.46	4.90	5.71	2.99	5.28
SrO	2.99	3.97	3.27	3.27	2.99	0.00
BaO	2.99	1.80	3.27	3.27	2.99	5.28
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.40	0.25	0.25	0.25	0.40	0.40
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZrO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO+La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.27	3.12	4.90	4.09	6.87	5.28

$\Sigma$ (R0+La2/30)	15.24	14.35	16.34	16.34	15.84	15.84
$\Sigma$ (R0+La2/30) /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.25	1.20	1.36	1.36	1.30	1.30
应变点(°C)	709	721	-	-	702	694.5
CTE (x10 <sup>-7</sup> /°C)	36.2	36.9	-	-	36.2	38.6
密度	2.602	2.571	2.640	2.642	2.610	2.638
杨氏模量(Gpa)	-	-	-	-	-	-
比模量	-	-	-	-	-	-
200泊T(°C)	-	1648	-	-	-	-
液相线T(°C)	1200	1205	1215	1220	1230	1250
液相线相	Sr/Al sil	anor	anor	anor	SrSi	cels
液相线粘度	-	1.22E+05	-	-	-	-

[0133] 表1(续)

[0134]

摩尔%	65	66	67	68	69	70
SiO <sub>2</sub>	69.12	69.43	69.43	68.61	69.22	69.41
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.01	11.88	11.87	12.67	12.21	12.46
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.01	2.00	2.00	2.23	2.00	2.00
MgO	5.61	5.55	5.95	5.25	5.42	5.22
CaO	5.61	5.55	4.76	5.59	5.42	5.22
SrO	1.59	0.00	1.19	1.50	1.53	1.48
BaO	4.01	5.55	4.76	3.59	3.73	3.73
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.48	0.40	0.40
ZrO <sub>2</sub>	0.02	0.02	0.02	0.00	0.00	0.02
SnO <sub>2</sub>	0.02	0.02	0.02	0.08	0.07	0.07
MgO+La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.61	5.55	5.95	5.25	5.42	5.22
$\Sigma$ (R0+La2/30)	16.82	16.65	16.66	15.93	16.10	15.65
$\Sigma$ (R0+La2/30) /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.40	1.40	1.40	1.26	1.32	1.26
应变点(°C)	733	736	736	728	727	730
CTE (x10 <sup>-7</sup> /°C)	38.9	38.5	38.0	37.0	37.9	36.8
密度	2.630	2.640	2.643	2.637	2.640	2.635
杨氏模量(Gpa)	-	-	-	81.4	81.4	81.4
比模量	-	-	-	30.9	30.8	30.9
200泊T(°C)	1633	1657	1652	1639	1644	1649
液相线T(°C)	1155	1160	1155	1185	1170	1180
液相线相	cels	cels	cels	cels	cels	cels
液相线粘度	2.60E+05	3.50E+05	4.29E+05	1.98E+05	2.87E+05	2.63E+05

[0135] 表1(续)

[0136]

摩尔%	71	72	73	74	75	76
-----	----	----	----	----	----	----

SiO <sub>2</sub>	69.38	69.47	69.37	69.77	69.85	69.85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.44	12.55	13.07	12.87	12.83	12.88
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.99	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
MgO	5.21	5.05	5.24	4.93	4.93	4.93
CaO	5.21	5.22	4.81	4.93	4.93	4.93
SrO	1.48	1.47	0.75	1.64	1.40	1.62
BaO	3.72	3.68	4.20	3.30	3.50	3.30
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.48	0.47	0.47	0.47	0.47	0.40
ZrO <sub>2</sub>	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
SnO <sub>2</sub>	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
MgO+La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.21	5.05	5.24	4.93	4.93	4.93
Σ (R0+La2/30)	15.62	15.42	15.00	14.80	14.76	14.78
Σ (R0+La2/30)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.26	1.23	1.15	1.15	1.15	1.15
应变点 (°C)	731	729	734	734	738	739
CTE (x10 <sup>-7</sup> /°C)	37.2	37.3	35.8	36.0	36.1	36.0
密度	2.638	2.635	2.642	2.619	2.620	2.615
杨氏模量 (Gpa)	80.7	-	-	-	-	-
比模量	30.6	-	-	-	-	-
200泊T (°C)	1652	1643	1648	1653	1652	1659
液相线T (°C)	1170	1180	1220	1195	1195	1200
液相线相	cels	cels	cels	cels	cels	cels
液相线粘度	2.81E+05	2.47E+05	1.09E+05	1.98E+05	2.04E+05	1.99E+05

[0137] 表1 (续)

[0138]

摩尔%	77	78	79	80	81	82
SiO <sub>2</sub>	70.02	70.61	69.72	69.57	69.39	69.79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.86	12.59	12.50	12.36	12.22	12.37
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.75	1.75	1.93	1.93	1.93	1.70
MgO	4.94	4.83	4.89	4.99	5.09	4.99
CaO	4.94	4.83	5.22	5.32	5.43	5.32
SrO	1.40	1.38	1.46	1.49	1.52	1.49
BaO	3.53	3.45	3.71	3.78	3.86	3.78
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.47	0.47	0.49	0.48	0.48	0.48
ZrO <sub>2</sub>	0.02	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00
SnO <sub>2</sub>	0.07	0.07	0.07	0.08	0.08	0.08
MgO+La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.94	4.83	4.89	4.99	5.09	4.99
Σ (R0+La2/30)	14.81	14.49	15.28	15.58	15.90	15.58

$\Sigma (R0+La2/30) / Al_2O_3$	1.15	1.15	1.22	1.26	1.30	1.26
应变点 (°C)	735	738	732	721	721	723
CTE ( $\times 10^{-7}/^{\circ}C$ )	37.7	35.9	37.2	37.7	39	38.2
密度	2.626	2.615	2.638	2.650	2.648	2.652
杨氏模量 (Gpa)	-	81.4	-	-	-	-
比模量	-	31.1	-	-	-	-
200泊T (°C)	1651	1661	1661	-	-	-
液相线T (°C)	1200	1185	1170	1170	1165	1180
液相线相	cels	Cels	cels	cels	cels	cels
液相线粘度	1.81E+05	2.67E+05	2.80E+05	-	-	-

[0139] 表1 (续)

[0140]

摩尔%	83	84	85	86	87	88
SiO <sub>2</sub>	69.62	70.01	69.84	69.36	69.58	69.81
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.22	12.27	12.12	12.05	12.06	12.07
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.70	1.70	1.70	1.75	1.50	1.25
MgO	5.09	4.95	5.05	5.35	5.33	5.32
CaO	5.43	5.28	5.39	5.54	5.56	5.58
SrO	1.52	1.48	1.51	1.51	1.51	1.50
BaO	3.86	3.75	3.83	3.96	3.98	3.99
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.48	0.48	0.48	0.39	0.39	0.39
ZrO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.02
SnO <sub>2</sub>	0.08	0.08	0.08	0.07	0.07	0.07
MgO+La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.09	4.95	5.05	5.35	5.33	5.32
$\Sigma (R0+La2/30)$	15.90	15.46	15.78	16.36	16.38	16.39
$\Sigma (R0+La2/30) / Al_2O_3$	1.30	1.26	1.30	1.36	1.36	1.36
应变点 (°C)	726	728	725	-	-	-
CTE ( $\times 10^{-7}/^{\circ}C$ )	38.1	37.7	36.9	-	-	-
密度	2.648	2.634	2.633	-	-	-
杨氏模量 (Gpa)	-	-	-	-	-	-
比模量	-	-	-	-	-	-
200泊T (°C)	-	-	-	-	-	-
液相线T (°C)	1175	1170	1160	-	-	-
液相线相	cels	Cels	cels	-	-	-
液相线粘度	-	-	-	-	-	-

[0141] 表2

[0142]

	玻璃 A	玻璃 B	玻璃 C
应变点	716°C	725°C	667°C
时间 (分钟)	紧缩 (ppm)		
0	0	0	0
5	-12	-16	-43
10	-20	-23	-74
15	-26	-31	-91
30	-40	-45	-137
60	-61	-62	-202
120	-94	-87	-270
180	-110	-108	未测量
240	-128	-125	-359
300	-144	-141	-383

在600°C处理5分钟的紧缩

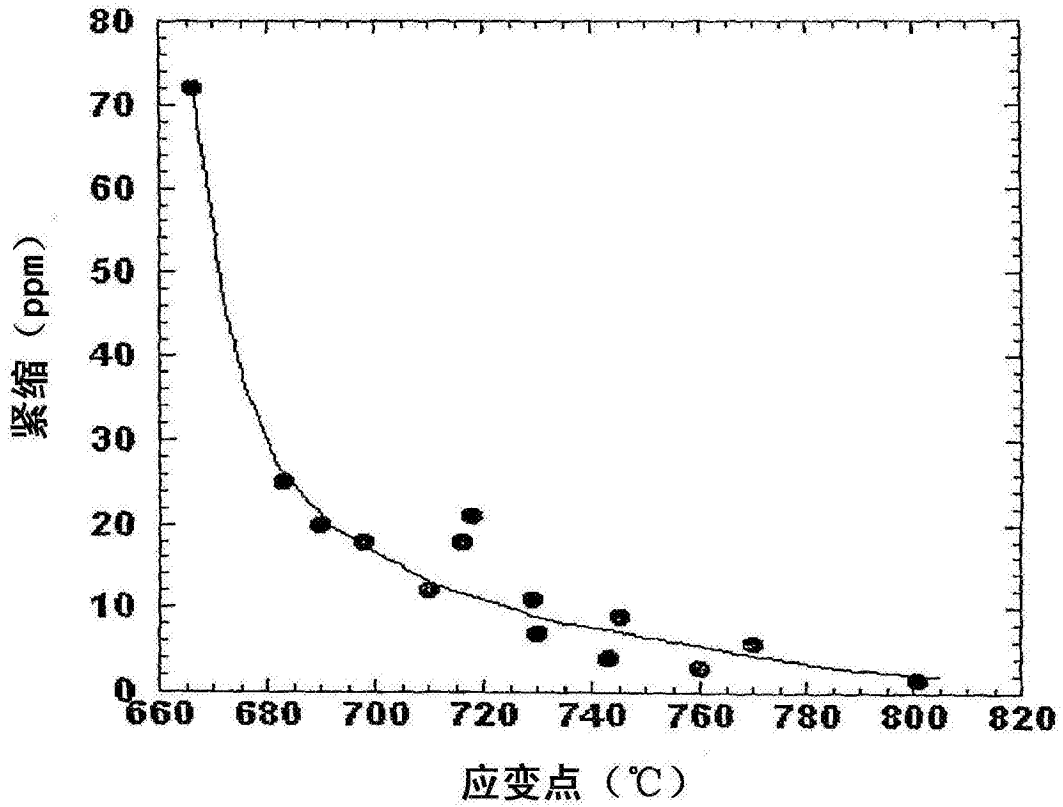


图1

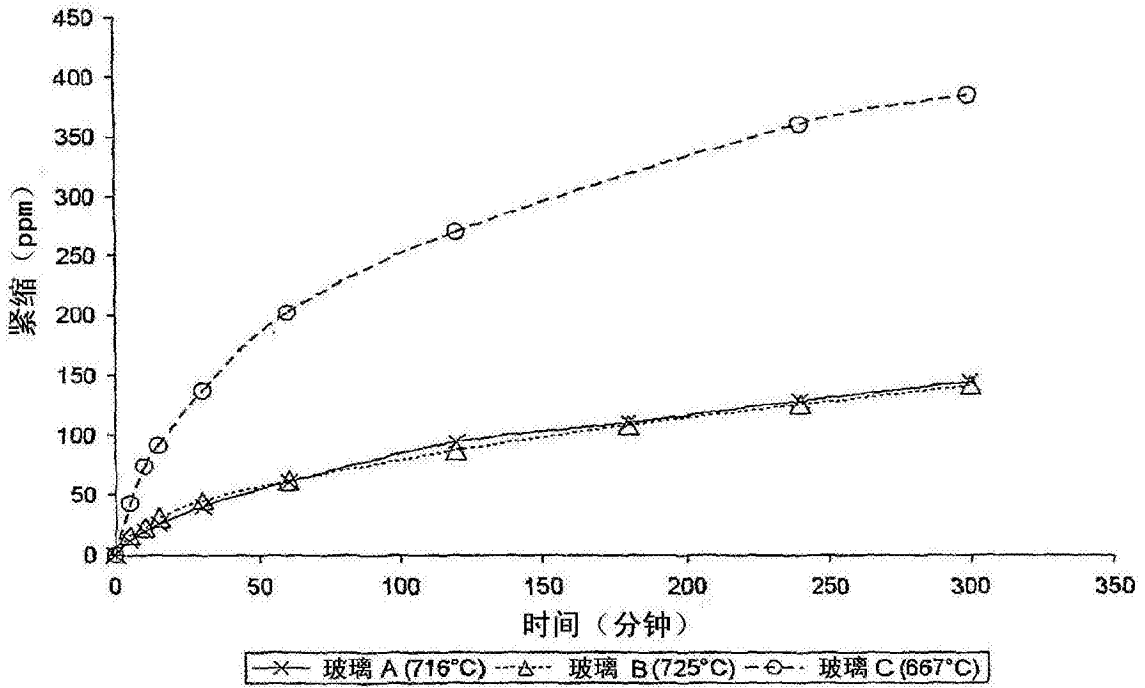


图2