



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103797405 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 14

(21) 申请号 201280042951. 4

代理人 郭辉

(22) 申请日 2012. 07. 06

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

G02F 1/13(2006. 01)

61/505, 288 2011. 07. 07 US

C03C 15/02(2006. 01)

61/608, 982 2012. 03. 09 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 03. 04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/045662 2012. 07. 06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/006750 EN 2013. 01. 10

(71) 申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 J · S · 卡沃蒂 D · A · 克拉克

S · M · 加纳 G · S · 格莱泽曼 侯军

J · S · 金 小野俊彦

D · A · 斯特恩奎斯特

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

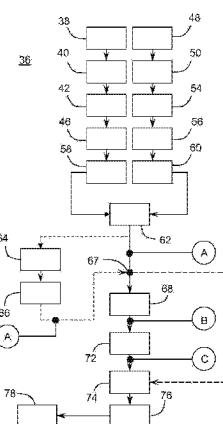
权利要求书2页 说明书17页 附图11页

(54) 发明名称

用于强化玻璃制品的表面瑕疵改性

(57) 摘要

公开的是受控的化学蚀刻方法，该方法用于改性薄的玻璃基材和由该玻璃基材形成的玻璃基材组件中表面瑕疵的几何形貌，且特别用于适于制造有源矩阵显示器的玻璃基材，该玻璃基材基本上不含如 Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O 和 Li<sub>2</sub>O 的碱金属氧化物。



1. 一种用于制造电子器件的方法,其包括:

将薄膜晶体管沉积在第一玻璃基材上;

将所述第一玻璃基材连接到第二玻璃基材以形成玻璃基材组件,在所述第一和第二玻璃基材之间存在间隙;

使所述玻璃基材组件与酸性水溶液接触不超过 10 分钟的时间;

将液晶材料注入所述间隙;以及

其中,所述接触是在连接步骤之后但在注入步骤之前执行的。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,执行所述接触的时间不超过 5 分钟。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述接触从各个第一和第二基材除去深度小于或等于约 20 微米的玻璃。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,在所述接触之前,通过将所述玻璃基材组件暴露于蚀刻剂来薄化所述玻璃基材组件,该蚀刻剂从所述第一或第二玻璃基材中至少一种除去深度为至少约 100 微米的玻璃,并随后洗涤所述玻璃基材组件。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述方法还包括在接触步骤之后,将聚合物膜应用到所述玻璃基材组件。

6. 如权利要求 5 所述的方法,其特征在于,所述方法还包括除去所述聚合物膜,并将极化材料应用至所述玻璃基材组件。

7. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述玻璃基材组件是母玻璃基材组件,所述方法还包括将所述母玻璃基材组件分离成多个单独的玻璃基材组件,以及其中所述接触步骤在该分离步骤之后发生。

8. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述第一或第二玻璃基材中的至少一种包括碱土硼铝硅酸盐玻璃,该碱土硼铝硅酸盐玻璃包括总浓度不超过 5 重量% 的选自  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  和  $\text{Li}_2\text{O}$  的碱金属氧化物。

9. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述酸性水溶液包括 HF 和 HCl,且其中 HF 的摩尔浓度范围是从约 1.5M 到约 4M 以及 HCl 的摩尔浓度范围是从约 4.0M 到约 7.0M。

10. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述酸性水溶液包括 HF 和  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。

11. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述第一或第二玻璃基材中的一种或两种的厚度不超过 500 微米。

12. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述第一或第二玻璃基材中的一种或两种基本上不含表面压缩层和中心拉伸应力。

13. 一种用于制造电子器件的方法,其包括:

将薄膜晶体管沉积在第一玻璃基材上;

将所述第一玻璃基材连接到第二玻璃基材以形成母玻璃基材组件,在所述第一和第二玻璃基材之间存在间隙;

通过将所述母玻璃基材组件暴露于蚀刻剂来薄化所述玻璃基材组件,该蚀刻剂从各个所述第一和第二玻璃基材中除去深度为至少约 100 微米的玻璃;

洗涤所述母玻璃基材组件;

在洗涤之后,使所述母玻璃基材组件与水性酸性蚀刻溶液接触不超过 5 分钟的时间。

14. 如权利要求 13 所述的方法,其特征在于,所述方法还包括在接触步骤之后,将聚合

物膜应用到所述母玻璃基材组件。

15. 如权利要求 13 所述的方法,其特征在于,所述方法还包括在所述接触之前,将所述母玻璃基材组件分离成多个单独的玻璃基材组件。

16. 如权利要求 13 所述的方法,其特征在于,在薄化前,所述第一或第二玻璃基材中至少一种的厚度不超过 500 微米。

17. 如权利要求 13 所述的方法,其特征在于,所述接触从所述母玻璃基材组件的所述第一或第二玻璃基材两者之一除去不多于 5 微米厚的玻璃表面层。

18. 如权利要求 13 所述的方法,其特征在于,所述洗涤包括使所述母玻璃基材组件与刷子接触。

19. 如权利要求 13 所述的方法,其特征在于,所述第一或第二玻璃基材中的至少一种包括碱土硼铝硅酸盐玻璃,该碱土硼铝硅酸盐玻璃包括总浓度不超过 5 重量 % 的选自  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  和  $\text{Li}_2\text{O}$  的碱金属氧化物。

20. 如权利要求 13 所述的方法,其特征在于,所述酸性水溶液包括 HF 和 HCl,且其中 HF 的摩尔浓度范围是从约 1.5M 到约 4M 以及 HCl 的摩尔浓度范围是从约 4.0M 到约 7.0M。

21. 一种玻璃基材组件,其选自至少 30 个除了制造公差以外都相同的玻璃基材组件,其特征在于,每一个所述玻璃基材组件包括:

第一玻璃基材,其包括沉积在所述第一玻璃基材上的多个薄膜晶体管;

第二玻璃基材,用粘合剂将所述第二玻璃基材密封到所述第一玻璃基材以形成所述玻璃基材组件,在所述第一和第二玻璃基材之间存在间隙;以及

其特征在于,当将所述至少 30 个玻璃基材组件的每一个置于直径为 42.5 毫米的刚性环、并暴露于在所述刚性环圆周居中的点力、且施加应力直至失效、并用韦布尔分布对所述至少 30 个玻璃基材组件的失效应力作图时,用于所述至少 30 个玻璃基材组件的韦布尔参数  $\sigma_0$  在概率为 63% 处大于约 800 牛,以及用于所述多个基材组件的韦布尔参数  $m$  大于约 8.0。

22. 如权利要求 21 所述的玻璃基材组件,其特征在于,所述至少 30 个玻璃基材组件是从众多玻璃基材组件中随机选择的。

## 用于强化玻璃制品的表面瑕疵改性

[0001] 相关申请交叉参考

[0002] 本申请根据 35U. S. C. § 119 要求于 2011 年 7 月 7 日提交的题为“用于强化玻璃制品的表面瑕疵改性(Surface Flaw Modification for Strengthening of Glass Articles)”的美国临时申请登记 No. 61/505, 288(SP11-158P) 和于 2012 年 3 月 9 日提交的题为“用于强化玻璃制品的表面瑕疵改性(Surface Flaw Modification for Strengthening of Glass Articles)”的美国临时专利申请登记 No. 61/608, 982 的优先权，其全文通过引用结合于此。

[0003] 背景

[0004] 本发明属于信息显示器技术领域，具体来说，本发明涉及玻璃基材和玻璃基材组件，该玻璃基材和玻璃基材组件适于用作用于有源矩阵信息显示器、光伏、触摸传感器、照明和其它柔性电子器件的透明基材，以及涉及制造这种制品的方法。

[0005] 薄的玻璃基材用来制备用于电子器件如手机、膝上计算机和平板计算机的显示器面板和触摸传感器。它们还可用于电视、视频监控器、和其它固定显示器件以及光伏器件(如太阳能电池)和照明器件中。在过去的几十年中，已经通过设计强化的玻璃盖板、牢固的外罩和 / 或其它面板保护装置，很好的保护了显示器玻璃面板(LCD 等) 免受机械应力破坏。因为这个原因，可通过粗糙的划割技术将玻璃基材切割到所需尺寸，且在面板制造中可将表面暴露于接触诱导的破坏，却不会有太多后果。但是，设计移动电子器件的最新发展要求为显示器开发和布置极端薄的玻璃面板以及更薄和更轻的外罩。所得外罩和面板的刚性更低，且在玻璃基材上观察到更高的应力水平。在某些情况下，如在轻量显示器件如电子书的应用中，观察到高达 200MPa 的应力。因此，在先进的信息显示器件中，玻璃面板破碎的风险与日俱增。

[0006] 有源矩阵显示器如 TFT-LCD 显示器通常要求使用碱土硼铝硅酸盐玻璃类型的玻璃。这些玻璃通常是基本上不含碱金属氧化物 Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O 和 Li<sub>2</sub>O 的玻璃，因为有源矩阵显示器要求玻璃基材表面与薄膜晶体管或者和 / 或其它电子半导体器件的沉积和活化兼容。但是，不含碱金属氧化物的玻璃不能通过离子交换方法强化，离子交换方法用于强化显示器组件如用于信息显示器的保护性玻璃盖板。因此，通过常规的化学钢化方法无法解决玻璃面板破碎的问题。

[0007] 用于制备具有高光学和表面质量的显示器玻璃的经济方法包括拉制法，如熔合拉制法(溢流下拉法)和狭缝拉法。这些方法制备的玻璃基材在刚刚拉制时表面是原始的且基本上不含表面瑕疵。不幸的是，使用目前可用的基材加工方法，当该拉制玻璃基材被切割和封装以运输给面板制造商时，将不可避免的引入表面瑕疵。取决于这些瑕疵的数目、尺寸和形状，该片可发生显著的弱化。这种弱化导致可能正被运输给制造商进行加工的玻璃基材上因瑕疵发生机械失效。

[0008] 当所使用的玻璃基材要求尽可能的薄以变成柔性的时，加剧了表面瑕疵的问题。人们对用于轻量电子或其它器件的柔性玻璃基材日益感兴趣，因为塑料或金属基材的性能无法满足器件制造或器件性能的要求。随着对这种柔性显示器电子器件的兴趣日益增加，

相应的对高质量的、与新产品设计和制造工艺兼容的柔性基材的需求也在增加。柔性玻璃基材正更加广泛的集成进入这种工艺和设计,因为柔性玻璃基材具有气密性、光学透明性、表面光滑性、以及热学和尺寸稳定性的优点。

[0009] 有商业竞争力形式的柔性玻璃基材包括缠绕的或所谓的“卷对卷”玻璃带。但是,为了实用作柔性的电子器件基材,必须改善缠绕的柔性玻璃带以同时满足客户加工和终端应用的化学和机械耐久性要求。同样的,维持所需的玻璃机械可靠性水平要求最少的缺陷,以及在制造和卷绕或缠绕玻璃带时控制应力。

[0010] 强化玻璃的需求不是从单独的玻璃基材或长度的玻璃带除去瑕疵。甚至在可以除去瑕疵的情况下,用于制造显示器件的组装操作,例如将基材组件用于制备显示器面板,可容易的将瑕疵再次引入玻璃中。因此,与在形成器件使用的起始基材或带的高强度的原始本质无关,制造工艺会降低玻璃强度。

#### [0011] 概述

[0012] 根据本发明,用酸性水溶液对玻璃进行受控的处理来改性表面瑕疵的几何形貌。没有除去瑕疵,只是处理了瑕疵以改性它们的裂纹扩展特征。本方法的成功基于以下认识:加工诱导的表面破坏是压倒性的尖锐的接触破坏,产生具有尖锐的裂纹尖端且高度倾向于扩展的瑕疵。通过使用本发明公开的方法,可利用酸性水溶液改性这种瑕疵的几何形貌,从而基本上降低尖锐的表面瑕疵扩展的趋势,却又不会大大降低瑕疵的尺寸或者实质性改变玻璃表面的化学和光学特征。结果是玻璃强度显著增加,却没有大量的去除材料或改变玻璃厚度。

[0013] 本文公开的方法有多种益处。玻璃基材强度的增加是总体的,影响处理的表面,且可包括基材的边缘、通孔或其它特征。因此,该强化工艺基本上不依赖于处理的玻璃的形状,且在一些实施方式中,可处理包括多个玻璃基材的玻璃基材组件。此外,因为玻璃基材的厚度变化(不大于几微米)很小,甚至可以成功强化超薄或柔性玻璃基材。此外,同时通过最小化酸性水溶液的使用和酸性水溶液的更新、以及通过实现在相对短的时期内(分钟或甚至秒量级)强化,极少的材料去除有助于降低每部分的加工成本。

[0014] 因为处理的温和本质,可使用更不剧烈的酸性水溶液,这个因素有助于保存敏感的电子器件中任意预先应用的组件的功能。因此,与通常允许的相比,在器件制造之后,可以处理更多的器件类型。此外,可以维持所述基材和 / 或器件(如组件)的尺寸精确性,因为温和的酸性水溶液处理不会改变精确切割或成形后的总体基材的尺寸;不会显著改变长度、宽度、厚度、和通孔或其它特征尺寸。

[0015] 因此,本发明的方法可应用到包括两种或更多种连接的玻璃基材的基材组件。例如,这种基材组件可包括用于制造显示器如液晶显示器的组件。

[0016] 本发明的方法还适用于强化柔性玻璃基材,该柔性玻璃基材可用于卷对卷制造显示器件。要求所述酸性水溶液处理步骤时期足够短,且酸性水溶液足够温和,从而使对长的柔性玻璃的连续加工变得有既实用又经济的优势。可实施多种卷对卷工艺选择。示例包括在长的方向连续贯通切割长的玻璃带长度以连续的将 1 种宽的玻璃网(即带)转化成 2 种更窄的带,以及使得能选择性的通过蚀刻 - 诱导的强化切割玻璃基材边缘的连续掩模方法。

[0017] 因此,在一方面,公开了一种用于制造电子器件的方法,其包括:将薄膜晶体管沉积在第一玻璃基材上;将所述第一玻璃基材连接到第二玻璃基材以形成玻璃基材组件,在

所述第一和第二玻璃基材之间存在间隙(gap)；使所述玻璃基材组件与酸性水溶液接触不超过 10 分钟的时间；将液晶材料注入所述间隙；以及其中，所述接触是在连接步骤之后但在注入步骤之前执行的。例如，执行所述接触的时间不超过 5 分钟。在一些实施方式中，所述接触不超过约 4 分钟，而在其他实施方式中，接触的步骤不超过约 3 分钟。

[0018] 在一些实施方式中，执行接触的时段可短至 10 秒。因此，根据本发明的实施方式，合适的接触时间落在下述范围：约 10 秒 - 约 10 分钟、在一些实施例中约 10 秒 - 约 5 分钟、在一些实施例中约 10 秒 - 约 4 分钟以及在一些实施例中约 10 秒 - 约 3 分钟。所述接触可从各个第一和第二玻璃基材除去小于或等于约 20 微米深度的玻璃，例如所述接触可从各个第一和第二玻璃基材除去小于或等于约 15 微米深度的玻璃，在其它实施例中，所述接触可从各个第一和第二玻璃基材除去小于或等于约 10 微米深度的玻璃，又在其它实施例中，所述接触可从各个第一和第二玻璃基材除去小于或等于约 5 微米深度的玻璃。所述第一或第二玻璃基材中的至少一种可包括碱土硼铝硅酸盐玻璃。例如，所述第一和第二玻璃基材中的至少一种包括碱土硼铝硅酸盐玻璃，其中选自  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  和  $\text{Li}_2\text{O}$  的碱金属氧化物在所述第一或第二玻璃基材中的总浓度不超过 5 重量 %。

[0019] 在一些实施例中，在所述接触之前，通过将所述玻璃基材组件暴露于蚀刻剂来薄化所述基材组件，该蚀刻剂从各个所述第一和第二玻璃基材中除去深度为至少约 100 微米的玻璃，并随后洗涤所述基材组件。例如，可通过使用刷子来洗涤所述玻璃。

[0020] 在一些实施方式中，所述方法还可包括在接触步骤之后，将聚合物膜应用到所述玻璃制品。可除去所述聚合物膜，例如在将极化材料应用至所述玻璃基材组件之前。

[0021] 在一些实施方式中，所述玻璃基材组件可以是大的母玻璃基材组件，其中所述方法还包括将所述母玻璃基材组件分离成多个单独的玻璃基材组件，以及其中所述接触步骤在该分离步骤之后发生。

[0022] 根据本方面的方法可包括酸性水溶液，该酸性水溶液包括 HF 和 HCl，从而 HF 的摩尔浓度范围是从约 0.1M 到约 6M 以及 HCl 的摩尔浓度范围是从约 0.1M 到约 7.0M。在其他实施例中，该酸性水溶液包括 HF 和 HCl，其中 HF 的摩尔浓度范围是从约 0.1M 到约 3.0M 以及 HCl 的摩尔浓度范围是从约 0.1M 到约 6.0M。还在其他实施例中，该酸性水溶液包括 HF 和 HCl，其中 HF 的摩尔浓度范围是从约 1.5M 到约 2.5M 以及 HCl 的摩尔浓度范围是从约 4.0M 到约 5.0M。还在其他实施例中，该酸性水溶液包括 HF 和  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，其中  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的摩尔浓度等于上述用于 HCl 的范围。

[0023] 在一些实施方式中，所述第一或第二玻璃基材中的一种或两种的厚度不超过 500 微米，例如在薄化步骤之前。

[0024] 在一些实施方式中，所述第一或第二玻璃基材中的一种或两种基本上不含表面压缩层和中心拉伸应力。

[0025] 在一些实施方式中，所述第一或第二玻璃基材包括强度 - 限制表面瑕疵，且在与所述酸性水溶液接触之后，该强度 - 限制表面瑕疵包括具有圆化裂纹尖端的瑕疵，该圆化裂纹尖端的瑕疵深度和瑕疵直径中至少一种的尺寸超过 5 微米。

[0026] 在另一方面，描述了一种用于制造电子器件的方法，其包括：将薄膜晶体管沉积在第一玻璃基材上；将所述第一玻璃基材连接到第二玻璃基材以形成母玻璃基材组件，在所述第一和第二玻璃基材之间存在间隙；通过将所述母玻璃基材组件暴露于蚀刻剂来薄化所

述玻璃基材组件，该蚀刻剂从各个所述第一和第二玻璃基材中除去深度为至少约 100 微米的玻璃；洗涤所述母玻璃基材组件，其中所述洗涤包括使所述母玻璃基材组件与刷子接触；在洗涤之后，使所述母玻璃基材组件与水性酸性蚀刻溶液接触不超过 5 分钟的时间。所述方法还可包括在接触步骤之后，将聚合物膜应用到所述母玻璃基材。在一些实施例中，所述方法还可包括在所述接触之前，将所述母玻璃基材组件分离成多个单独的玻璃基材组件。可从所述单独的玻璃基材组件中的至少一种除去该聚合物膜。例如，可在将极化膜应用到所述单独的玻璃基材组件中的至少一种之前，除去该聚合物膜。

[0027] 在一些实施方式中，在用所述蚀刻溶液薄化前，所述第一或第二玻璃基材中至少一种的厚度不超过 500 微米。在一些实施例中，所述第一或第二玻璃基材中的至少一种基本上不含表面压缩层和中心拉伸应力。

[0028] 在另一方面，本发明提供信息显示器基材，其中瑕疵诱导的基材破碎应力是瑕疵形状因子的函数，而不是仅仅由尖锐的表面瑕疵的断裂力学主导。特别包括一种与电子器件兼容的、包括强度 - 限制表面瑕疵的信息显示器基材，其中因为应用到该基材的整体应力 (global stress)  $\sigma$  而在延伸自表面瑕疵的裂纹尖端产生的拉伸应力  $\sigma_A$ ，主要取决于瑕疵深度  $a$  和裂纹尖端半径  $\rho$ ，根据以下公式：

$$[0029] \quad \sigma_A = \sigma \left( 1 + \sqrt{\frac{a}{\rho}} \right)$$

[0030] 具有本文公开的应力响应特征的显示器基材包括那些基材，其中所述强度 - 限制表面瑕疵包括具有圆化裂纹尖端的瑕疵，该圆化裂纹尖端的瑕疵深度和瑕疵直径中至少一种的尺寸超过 5 微米。

[0031] 在另一方面，本发明提供用于制备强化的玻璃基材的方法，该玻璃基材具有上述的应力响应特征。本文包括一种用于增加包括表面瑕疵的玻璃基材的耐断裂性的方法，该表面瑕疵包括瑕疵深度和瑕疵直径中至少一种的尺寸超过 5 微米的，所述方法包括在能有效圆化或钝化延伸自表面瑕疵的裂纹尖端部分的一定时间和温度下，使所述玻璃基材的至少一个表面与酸性水溶液接触。在这些和其它方面，基材表面既包括 2 个主要表面又包括边缘面的表面。

[0032] 在另一方面，本发明提供用于增加包括设置在所述玻璃基材上的电子器件组件阵列的视频显示器面板组件的耐断裂性的方法，所述玻璃基材包括表面瑕疵且所述表面瑕疵包括瑕疵深度和瑕疵直径中至少一种的尺寸超过 5 微米的瑕疵，所述方法包括在能有效圆化或钝化延伸自表面瑕疵的裂纹尖端部分的一定时间和温度下，使所述面板的至少一个表面与化学蚀刻介质接触。

[0033] 上述公开的方法使得能制造显示器面板基材，该显示器面板基材与半导体电子器件组件兼容，且足够柔性以用于卷对卷显示器基材制造工艺。这种基材之一是柔性的、与电子器件兼容的、包括具有强度 - 限制表面瑕疵的柔性玻璃基材的信息显示器基材，其中因为应用到该基材的整体应力  $\sigma$  而在延伸自表面瑕疵的裂纹尖端产生的拉伸应力  $\sigma_A$ ，主要取决于瑕疵深度  $a$  和裂纹尖端半径  $\rho$ ，根据以下公式：

$$[0034] \quad \sigma_A = \sigma \left( 1 + \sqrt{\frac{a}{\rho}} \right)$$

[0035] 出于本发明之目的，柔性玻璃基材，如片或和延长的玻璃带或显示器面板基材，是一种在进行本发明的处理之后，能弯曲到曲率半径小至 10 厘米且不破裂的基材。具有上述应力响应特征和柔性的柔性基材，可以以缠绕的玻璃带来储存和加工，即，作为在任意卷轴上卷绕的一定长度玻璃基材，该卷轴包括纺锤，直径大于所述基材发生应力破碎的曲率半径。

[0036] 根据本发明提供的缠绕的柔性玻璃带或者单独的显示器面板基材或者基材组件包括强度 - 限制表面瑕疵，该强度 - 限制表面瑕疵包括具有钝化或圆化裂纹尖端的瑕疵，该圆化裂纹尖端的瑕疵深度和瑕疵直径中至少一种的尺寸超过 5 微米。此外，将至少一部分长度的所述缠绕的玻璃带或基材的在选定卷轴的纺锤上卷绕，其弯曲半径大于所述柔性玻璃带可发生破碎的半径。

[0037] 在另一方面，本发明提供用于制造如上所述柔性的、与电子器件兼容的信息显示器基材的方法。具体的实施方式包括用于制造包括延长的柔性玻璃带的柔性电子器件兼容的信息显示器基材的方法，所述柔性玻璃带包括表面瑕疵，所述表面瑕疵包括瑕疵深度和瑕疵直径中至少一种的尺寸超过 5 微米的瑕疵，所述方法包括相继的使所述延长的玻璃带沿其长度与酸性水溶液接触。其中，连续的传输所述玻璃带并使该玻璃带与所述酸性水溶液接触、且随后与所述酸性水溶液接触分离所述玻璃带的方法，特别具有商业价值。

[0038] 在又一方面，描述了多个玻璃基材组件，其中所述多个基材组件的各个玻璃基材组件包括：第一玻璃基材，其包括沉积在所述第一玻璃基材上的多个薄膜晶体管；第二玻璃基材，用粘合剂将所述第二玻璃基材密封到所述第一玻璃基材以形成所述玻璃基材组件，在所述第一和第二玻璃基材之间存在间隙；以及其中所述多个玻璃基材组件包括从众多相似的玻璃基材组件中随机选择的大于或等于 30 个玻璃基材组件，以及其中当将多个玻璃基材组件的每一个置于直径为 42.5 毫米的刚性环、并暴露于居中在所述刚性环圆周的点力、且施加应力直至失效、并用韦布尔(Weibull) 分布对所述多个玻璃基材组件的失效应力作图时，用于所述多个玻璃基材组件的韦布尔参数  $\sigma_0$  在概率为 63% 处大于约 800N (牛)，以及用于所述多个基材组件的韦布尔参数  $m$  大于约 8.0。

[0039] 在另一方面是一种玻璃基材组件，其选自至少 30 个除了制造公差以外都相同的玻璃基材组件，其中各个所述玻璃基材组件包括：第一玻璃基材，其包括沉积在所述第一玻璃基材上的多个薄膜晶体管；第二玻璃基材，用粘合剂将所述第二玻璃基材密封到所述第一玻璃基材以形成所述玻璃基材组件，在所述第一和第二玻璃基材之间存在间隙；以及当将所述至少 30 个玻璃基材组件的每一个置于直径为 42.5 毫米的刚性环、并暴露于居中在所述刚性环圆周的点力、且施加应力直至失效、并用韦布尔(Weibull) 分布对所述至少 30 个玻璃基材组件的失效应力作图时，用于所述至少 30 个玻璃基材组件的韦布尔参数  $\sigma_0$  在概率为 63% 处大于约 800 牛，以及用于所述多个基材组件的韦布尔参数  $m$  大于约 8.0。所述至少 30 个玻璃基材组件是从众多相似的玻璃基材组件中随机选择的。

## 附图说明

[0040] 下面结合附图进一步描述本发明的玻璃产品和方法，其中：

[0041] 图 1 是示例性玻璃基材组件的横截面边缘视图；

[0042] 图 2 是一种示例性玻璃基材组件制造工艺的流程图；

- [0043] 图 2 是另一种示例性玻璃基材组件制造工艺的流程图；  
[0044] 图 4 是母玻璃基材组件的俯视图，可从该母玻璃基材组件分离出更小的玻璃基材组件；  
[0045] 图 5 是图 3 制造工艺中不同点处的失效应力条形图；  
[0046] 图 6 是用于执行环叠环(ring-on-ring)强度测试的设备的横截面侧视图；  
[0047] 图 7 显示了影响有瑕疵玻璃失效强度的因素；  
[0048] 图 8A 是玻璃基材瑕疵表面的光学显微照片；  
[0049] 图 8A 是处理过的玻璃基材瑕疵表面的光学显微照片；  
[0050] 图 9 显示了未处理的和处理的瑕疵玻璃基材基于表面的失效概率数据；  
[0051] 图 10 显示了未处理的和处理的玻璃基材组件基于表面的失效概率数据；  
[0052] 图 11 是用于执行球叠环(ball-on-ring)强度测试的设备的横截面侧视图；  
[0053] 图 12 显示了未处理的和处理的玻璃基材组件在四点弯曲(four point bending)中所测的基于边缘的失效概率数据；  
[0054] 图 13 示意性的显示了用酸性水溶液处理柔性玻璃带的第一种排布；  
[0055] 图 14 示意性的显示了用酸性水溶液处理柔性玻璃带的第二种排布；  
[0056] 图 15 显示了支撑在酸性浆料上的玻璃带的横截面视图；  
[0057] 图 16 示意性的显示了用酸性水溶液处理柔性玻璃带的第三种排布；  
[0058] 图 17 示意性的显示了用酸性水溶液处理柔性玻璃带的第四种排布；  
[0059] 图 18 是薄化工艺的示意图，其中通过依次用根据本发明的实施方式的酸性水溶液处理来执行薄化；以及  
[0060] 图 19 是使用图 18 工艺的示例性玻璃基材组件制造工艺。  
[0061] 详细描述

[0062] 众所周知，在显示器面板的制造中，加工显示器玻璃基材会给面板的表面造成尖锐的接触破坏。这是由玻璃响应机械接触的特殊方式造成的。当从连续拉制的玻璃带中切割玻璃面板时，可通过用于操作大玻璃面板的多种设备中的任意一种来产生由尖锐的接触破坏造成的瑕疵，该玻璃带通过常用于连续制造拉制玻璃基材的熔合和成形设备来生产。单独的玻璃面板的边缘和表面都可具有以这种方式造成的缺陷。但是，最近的实验表明在玻璃面板组件中涉及的加工步骤对由该面板形成的组件的可靠性也起着重要作用。

[0063] 图 1 显示了用于制造 LCD 显示器面板如有源矩阵液晶显示器面板的玻璃基材组件 10 的边缘部分。基材组件 10 包括第一玻璃基材 12、第二玻璃基材 14，其中通过位于所述第一和第二玻璃基材之间的密封材料 16 将所述第一和第二玻璃基材密封在一起。例如，密封材料 16 可以是可 UV 固化的环氧树脂。但是，在其他实施方式中，例如密封材料 16 可以是玻璃料。第一玻璃基材 12 包括第一主表面 18 和第二主表面 20。第一玻璃基材 12 可包括设置在该玻璃基材 12 第一表面的、用于编址显示器面板单独的像素所必须的薄膜晶体管和各种透明电总线(通过层 22 来表示)。第二玻璃基材 14 包括第一主表面 24 和第二主表面 26。第二玻璃基材 14 还可包括设置在第一主表面 20 上的滤色片材料 28，以及还可包括透明导体层 30 如氧化铟锡(ITO)层，该透明导体层 30 可作为由该基材组件形成的显示器面板的共用电极，且该透明导体层 30 在滤色片层 28 之上形成。基材组件 10 还可包括设置在所述第一和第二玻璃基材之间的间隔件 32，该间隔件 32 用来使所述第一和第二玻璃基

材之间的间隙 34 的宽度保持一致。

[0064] 图 2 显示了用于制造玻璃 LCD 显示器面板的示例性工艺 36。实际的制造方法可随具体的制造商而变化。根据图 2 的示例性工艺，在步骤 38 中提供第一玻璃基材 12。在步骤 40 中，洗涤、干燥该第一玻璃基材，以及通过化学气相沉积(如等离子体增强化学气相沉积，PECVD)和 / 或溅射(如，RF 溅射)将在图 1 中表示为层 22 的薄膜晶体管(TFT)阵列和它们的所附数据和选择线路沉积在第一基材 12 的第一表面 18 上，并使用光刻技术来蚀刻。工艺的复杂性取决于该工艺是无定形硅工艺还是多晶硅工艺。

[0065] 在步骤 42 中，可将聚合物涂层 44(如聚酰胺涂层)应用到第一玻璃基材 12 的 TFT 上。固化该聚合物涂层，然后在步骤 46 中摩擦或抛光固化的聚合物表面的表面，以构建用于将填充间隙 34 的液晶分子的优先取向方向。或者，将类金刚石(diamond-like)碳层应用到第一表面 18 上，并用离子束处理，以构建液晶分子的优先取向。

[0066] 在起始于步骤 48 的独立工艺中，提供第二玻璃基材 14。在步骤 50 中，可将滤色片材料层 28 沉积在该第二玻璃基材上。例如，在红 - 绿 - 蓝(RGB)滤色片的制造中，将黑色基质材料(如 Cr/CrO<sub>2</sub> 或黑色聚合物材料)以下述图案沉积在该第二玻璃基材上：该图案能阻挡像素间区域的光，屏蔽自然光对 TFT 阵列的照射，并改善对比度。然后，可将第一滤色片材料(如红色)例如添加了染料或颜料的 UV 固化材料，应用到该玻璃基材上，并通过掩模暴露于 UV 光和显影，且除去树脂中未固化的区域。接下来，应用、固化和显影第二颜色如绿色。为最后的颜色如蓝色重复该工艺。一旦已经沉积了 RGB 颜色，可在步骤 54 中应用聚合物层 52 如聚酰胺层。固化该聚合物层 52，然后在步骤 56 中摩擦或抛光固化的聚合物层 52 的表面，以构建用于将填充间隙 34 的液晶分子的优先取向方向。或者，将类金刚石碳层应用到第二玻璃基材 14 的第一表面 24 上，并用离子束处理，以构建液晶分子的优先取向。步骤 56 还可包括应用透明导电膜 30，如氧化铟锡(ITO)，该导电膜 30 形成共用透明电极。

[0067] 接下来，在步骤 58 中，可将间隔件 32(如直径为约 4-5 微米的塑料球)喷涂在第一玻璃基材 12 上。当两种玻璃基材密封在一起时，间隔件 32 有助于使所述两种玻璃基材 12、14 之间保持一致的间隙 34。尽管图 1 显示了球形的间隔件，这种随机分散的球最后可能位于像素区域中，且可影响对比度。因此，在一些工艺中，用光刻图案化的柱状间隔件来替换随机喷涂的间隔件。

[0068] 在步骤 60 中，将密封材料 16 如可 UV 固化环氧树脂应用到第二玻璃基材 14 的第一主表面 24 上。

[0069] 在步骤 62 中，使第一玻璃基材 12 和第二玻璃基材 14 对齐并混合在一起，其中所述密封材料在 TFT 阵列周围形成环。然后，固化该密封材料以形成玻璃基材组件 10。

[0070] 应指出，上述的工艺概述只是复杂工艺的简单表示，且无意于以任何方式来限定。例如，虽然前面关于液晶显示器制造工艺的描述，是相对于用于单一显示器面板的单一基材组件来提供的，但这种显示器面板常常一次制造很多块。即，如图 3 所示，大玻璃基材(即各个第一和第二玻璃基材 12 和 14)可用来形成单一母基材组件 10a，其中多个 TFT 阵列和多个滤色片阵列作为独立的和独特的显示器元件密封在所述大玻璃基材之间。

[0071] 对于小的显示器件而言，如手机、笔记本计算机、膝上计算机和其他类似的器件，商业需求驱使这种器件尽可能的薄。因此，在大装置如电视(TV)中常用的显示器类型玻璃，占据了该器件的相当厚度。例如，用于电视的典型片(如基材)厚度为约 0.7 毫米。用于手

机的玻璃基材的典型厚度是约 0.3 毫米。但是,虽然 0.3 毫米的玻璃基材是技术上可获得的且可能是市售的,但难以在制造环境中加工却不造成损坏,并因此只有在这两种基材密封在一起后,才可进行其他的步骤来薄化该基材组件。也即是说,在可选的工艺中,通过密封材料(未显示)来沿着它们的边缘密封包括第一(TFT)玻璃基材 12 和第二(滤色片)玻璃基材 14 的密封基材组件,然后在图 2 所示的可选的薄化步骤 64 中,可将所述基材组件暴露于蚀刻溶液中,该蚀刻溶液同时从暴露的基材组件的第二主表面 20 和 26 除去材料。边缘密封阻止了蚀刻溶液的进入。在一些工艺中,起始玻璃基材的初始厚度可以是约 0.5 毫米,但随后通过用于薄化的蚀刻溶液从各个基材表面去除约 100 微米、或甚至多达 200 微米或更多的玻璃。

[0072] 可选的薄化工艺的一个具体缺点是溶解的玻璃会形成污泥。因此,该基材组件的表面需全面洗涤。这可在可选的步骤 66 中,通过使该基材组件的表面与清洁液体接触、用刷子如旋转刷来刷该基材组件的表面来实现。

[0073] 在节点 67 处,如果基材组件是母基材组件 10a,该工艺可进行到步骤 68,在步骤 68 中,例如通过用金刚石划割器沿着划割线 70 来划割该母基材组件和折断,来将该母面板组件分离成独立的基材组件 10。如图 2 所示,在分离步骤之后,可包括洗涤 / 冲洗步骤 72 来除去从所述分离步骤形成的、可能粘附到该基材组件的第二主表面上的任意颗粒。

[0074] 如果来自步骤 62 的基材组件是单一的基材组件 10,且无需分离,该工艺可从节点 67 处进行到步骤 76。应理解,在节点 67 和步骤 76 之间,可涉及其他的加工步骤。例如,可将 ITO 层沉积在基材 14 上,例如作为包括触敏电路的层。或者,可添加减反射层或其他层。在任何情况下,都可适当的修改工艺 36。

[0075] 不管是从包括多个 TFT 阵列的大的母玻璃基材组件分离来形成更小的单独的玻璃基材组件,还是形成包括单一 TFT 阵列的单一玻璃基材组件,一旦形成包括所述 TFT 基材、滤色片基材和密封材料的单独的玻璃基材组件,那么在步骤 74 中通过真空注入例如经过在粘附性密封中留下的开口通道来用液晶材料填充间隙 34。然后,密封该通道,且在步骤 76 中将极化膜应用到该面板组件的一个或典型的两个表面上。一旦形成单独的玻璃基材组件 10,将所述单独的玻璃基材组件移动到在图 2 中通过步骤 78 来表示的下游面板加工。

[0076] 图 3 显示了用于制造玻璃 LCD 显示器面板的另一示例性工艺 37。同样的,实际的制造方法可随具体的制造商而变化。根据图 3 的示例性工艺,在步骤 38 中提供第一玻璃基材 12。在步骤 40 中,洗涤、干燥该第一玻璃基材,以及通过化学气相沉积(如等离子体增强化学气相沉积,PECVD)和 / 或溅射(如,RF 溅射)将在图 1 中表示为层 22 的 TFT 阵列和它们的所附数据和选择线路沉积在第一基材 12 的第一表面 18 上,并使用光刻技术来蚀刻。工艺的复杂性取决于该工艺是无定形硅工艺还是多晶硅工艺。

[0077] 在步骤 42 中,可将聚合物涂层 44 (如聚酰胺涂层)应用到第一玻璃基材 12 的 TFT 上。固化该聚合物涂层,然后在步骤 46 中摩擦或抛光固化的聚合物表面的表面,以构建用于将会填充间隙 34 的液晶分子的优先取向方向。或者,将类金刚石碳层应用到第一表面 18 上,并用离子束处理,以构建液晶分子的优先取向。

[0078] 在起始于步骤 48 的独立工艺中,提供第二玻璃基材 14。在步骤 50 中,滤色片材料层 28 可沉积在该第二玻璃基材上。例如,在红 - 绿 - 蓝(RGB)滤色片的制造中,将黑色基质材料(如 Cr/CrO<sub>2</sub> 或黑色聚合物材料)以下述图案沉积在该第二玻璃基材上:该图案能

阻挡像素之间区域的光，屏蔽自然光对 TFT 阵列的照射，并改善对比度。然后，可将第一滤色片材料(如红色)例如添加了染料或颜料的可 UV 固化材料，应用到该玻璃基材上，并通过掩模暴露于 UV 光和显影，且除去树脂中未固化的区域。接下来，应用、固化和显影第二颜色如绿色。为最后的颜色如蓝色重复该工艺。一旦已经沉积了 RGB 颜色，可在步骤 54 中应用聚合物层 52 如聚酰胺层。固化该聚合物层 52，然后在步骤 56 中摩擦或抛光固化的聚合物层 52 的表面，以构建用于将会填充间隙 34 的液晶分子的优先取向方向。或者，将类金刚石碳层应用到第二玻璃基材 14 的第一表面 24 上，并用离子束处理，以构建液晶分子的优先取向。步骤 56 还可包括应用透明导电膜 30，如氧化铟锡(ITO)，该导电膜 30 形成共用透明电极。

[0079] 接下来，在步骤 58 中，可将间隔件 32 (如直径为约 4-5 微米的塑料球) 喷涂在第一玻璃基材 12 上。当两种玻璃基材密封在一起时，间隔件 32 有助于使所述两种玻璃基材 12、14 之间保持一致的间隙 34。尽管图 1 显示了球形的间隔件，这种随机分散的球最后可能位于像素区域中，且可影响对比度。因此，在一些工艺中，用光刻图案化的柱状间隔件来替换随机喷涂的间隔件。

[0080] 在步骤 60 中，将密封材料 16 如可 UV 固化环氧树脂应用到第二玻璃基材 14 的第一主表面 24 上，从这里开始图 3 所示的工艺与图 2 所示的工艺不同。在图 2 的工艺中，玻璃基材混合在一起，然后该液晶材料可真空注入单独的空间中。

[0081] 根据图 3 的工艺，在步骤 58 之后，将液晶材料沉积在该显示器的像素区域。因此，直到沉积了液晶材料之后，才组合所述第一和第二基材，其中所述密封材料在 TFT 阵列周围形成环，且是完全密封的，并在步骤 62 中固化以形成玻璃基材组件 10。

[0082] 与图 2 类似，应指出，上述对图 3 的工艺概述只是复杂工艺的简单表示，且无意于以任何方式来限定。例如，虽然前面关于根据图 3 的液晶显示器制造工艺的描述，是相对于用于单一显示器面板的单一基材组件来提供的，但这种显示器面板常常一次制造很多块。即，如图 4 所示，大的玻璃基材(即各个第一和第二玻璃基材 12 和 14)可用来形成单一母基材组件 10a，其中多个 TFT 阵列和多个滤色片阵列作为独立的和独特的显示器元件密封在所述大玻璃基材之间。

[0083] 在可选的加工步骤中，可通过密封材料(未显示)来绕着它们的边缘来密封包括第一(TFT)玻璃基材 12 和第二(滤色片)玻璃基材 14 的密封基材组件，然后在图 3 所示的可选的薄化步骤 64 中，可将所述基材组件暴露于蚀刻溶液中，该蚀刻溶液同时从暴露的基材组件的第二主表面 20 和 26 除去材料。边缘密封阻止了蚀刻溶液的进入。在一些工艺中，起始玻璃基材的初始厚度可以是约 0.5 毫米，但随后通过用于薄化的蚀刻溶液从各个基材表面去除约 100 微米、或甚至多达 200 微米或更多的玻璃。

[0084] 如前面在图 2 的部分所述，可选的薄化工艺的一个具体缺点是溶解的玻璃会形成污泥。因此，该基材组件的表面需全面洗涤。这可在工艺 37 的可选的步骤 66 中，通过使该基材组件的表面与清洁液体接触、用刷子如旋转刷来刷该基材组件的表面来实现。

[0085] 在节点 67 处，如果基材组件是母基材组件 10a，该工艺可进行到步骤 68，在步骤 68 中，例如通过用金刚石划割器沿着划割线 70 划割该母基材组件并折断，来将该母面板组件分离成独立的基材组件 10。如图 2 所示，在分离步骤之后，可包括洗涤 / 冲洗步骤 72 来除去从所述分离步骤形成的、可能粘附到该基材组件的第二主表面上的任意颗粒。

[0086] 如果来自步骤 62 的基材组件是单一的基材组件 10, 且无需分离, 该工艺可从节点 67 处进行到步骤 76。应理解, 在节点 67 和步骤 76 之间, 可涉及其他的加工步骤。例如, 可将 ITO 层沉积在基材 14 上, 例如作为包括触敏电路的层。或者, 可添加减反射层或其他层。在任何情况下, 都可适当的修改工艺 36。

[0087] 完成步骤 76 时, 将单独的玻璃基材组件 10 移动到在图 3 中用步骤 78 表示的下游显示器面板加工。

[0088] 刚成形的、未接触的原始玻璃固有地具有高强度。但是, 后续的接触通常会导致在玻璃的表面形成瑕疵, 降低玻璃的强度。例如, 上述在工艺 36 或 37 的步骤 66 中用于清洁该基材组件的可选的刷操作, 可显著的降低包括该基材组件的玻璃的强度。甚至没有薄化工艺和后续的清洁, 加工所述第一和第二基材来形成 TFT 和滤色片分别要求加工所述第一和第二玻璃基材, 这也可能降低该玻璃基材的强度。图 5 的图表显示了在显示器制造工艺中不同点处可发生强度降低。

[0089] 现在参考图 5, 条 80 显示了由制造商提供的、用于制造面板组件(如玻璃基材 12 或 14)的玻璃基材的失效应力(即在步骤 38、48 中), 单位是 MPa。数据显示, 该失效应力为约 1100MPa。用来得到图 5 所使用的测试利用了环叠环(ring-on-ring)测试技术。用于进行环叠环测试的设备见图 6, 其显示了刚性环(例如具有开口的圆筒状容器 82)。将待测物体置于该刚性容器 / 环 82 正上方, 然后将连接了开口刚性环 84 的板置于该物体正上方, 在图 6 中该物体标示为玻璃基材 12。然后, 将力 F 以预先决定的速率应用到该板上, 由此通过环 84 致使该物体发生挠曲直到该物体失效。负载单元记录力 F。例如, 还参见 ASTM C1683-10 “用于高级陶瓷的、使用韦布尔(Weibull)统计的拉伸强度尺寸放大的标准步骤(Standard Practice for Size Scaling of Tensile Strengths Using Weibull Statistics for Advanced Ceramics)”。条 86 代表该玻璃基材在沉积 TFT 或滤色片材料之前的强度, 即在步骤 38、48 之后但在步骤 40 和 50 之前, 且表明失效应力为约 800MPa。条 88 代表在沉积 TFT 或滤色片材料之后的失效应力, 即在步骤 40 和 50 之后, 但在步骤 62 之前, 且表明失效应力为约 400MPa。条 90 显示了组装步骤 62 之后、分离步骤 68 之前的失效应力。最后, 条 92 显示了在步骤 72 完成后的失效应力为约 250MPa。数据表明, 当玻璃基材和面板组件经过显示器面板制造工艺时, 该玻璃基材(后来为玻璃面板组件)的失效应力(例如玻璃强度)是连续降低的, 从刚提供给该工艺时单独的玻璃基材约 1100MPa 的高位, 降低到单独的面板组件只有约 250MPa 的低位, 强度因为加工降低了 4 倍多, 该单独的面板组件是由面板组件经成形、切割(分离)和冲洗而形成的。

[0090] 图 5 表明根据本发明的实施例, 存在应用酸性水溶液处理的最佳位置。例如, 数据表明, 至少直到组装步骤 62, 玻璃强度持续降低。因此, 如果在图 2 和 3 所示的在组装步骤 62 之后的点 A 处应用本文所述的酸性水溶液处理, 比在步骤 62 之前应用更有效。或者, 如果该玻璃基材组件是母玻璃基材组件(即, 玻璃基材组件 10a, 在步骤 68 中进行分离成单独的玻璃基材组件 10), 可在分离步骤之后的点 B 处用酸性水溶液处理该单独的玻璃基材组件 10。仍然在另一种变化中, 可在洗涤步骤之后的点 C 处用酸性水溶液处理该单独的玻璃基材组件 10。简而言之, 如果在制造工艺 36 的组装步骤 62 之后且在液晶注入步骤 74 之前的某一点、或者在工艺 36 的组装步骤 62 之后且在应用极化膜的步骤 76 之前的某一点, 用酸性水溶液处理该玻璃基材组件 10 (10a), 可实现最优化的阻止玻璃强度降低。

[0091] 本方法用于强化瑕疵玻璃面板的有效性可通过断裂力学原理来理解。当从边缘或表面瑕疵延伸的尖锐裂纹暴露于整体应力即通过应用到整个面板的应变产生的应力时,在裂纹尖端的应力变得无穷大,即在裂纹尖端具有应力奇点。这种裂纹不会导致立即失效的原因之一是玻璃基质材料对裂纹的扩展有一定的抵抗,这种抵抗衍生自称为“断裂韧性”的材料性质。

[0092] 玻璃的断裂韧性较低。此外,对于落入普适断裂力学框架的瑕疵而言,有瑕疵的物体的强度取决于瑕疵的尺寸,瑕疵越深,强度降低越大。在所有情况下,在玻璃基材中引入尖锐的瑕疵都会导致强度的显著降低。因此,用于解决这个问题的现有方法依赖于表面去除,一般通过研磨和抛光或者化学蚀刻,从而只是从玻璃基材去除有瑕疵的表面。

[0093] 无意受限于理论,我们推测本发明提供的方法涉及瑕疵改性而不是完全去除瑕疵。根据这种改性,表面瑕疵的裂纹扩展特征随后从由断裂力学控制的行为转变为更多的由应力集中控制的行为。

[0094] 这些不同裂纹扩展行为的对比示意性的见图 7。如图 7 所示,对于处于拉伸应力下(在图中通过相对的箭头标示)的具有表面 S 的玻璃基材而言,在玻璃表面 S 中、深度“a”处尖锐裂纹尖端 f 所得应力  $\sigma_f$  的大小取决于玻璃的弹性模量 E 和表面能  $\gamma_s$ ,根据以下公式:

$$[0095] \quad \sigma_f = \left( \frac{2E\gamma_s}{\pi\alpha} \right)^{\frac{1}{2}}$$

[0096] 相反,在相同的整体应用的拉伸应力  $\sigma$  下,在玻璃表面中相同深度 a 处的裂纹的圆化或钝的裂纹尖端 T 处所得应力  $\sigma_A$  是由该圆化裂纹尖端的半径  $\rho$  来控制的,根据以下公式:

$$[0097] \quad \sigma_A = \sigma \left( 1 + \sqrt{\frac{a}{\rho}} \right)$$

[0098] 因此,在钝的裂纹尖端 T 处的所得应力与裂纹尖端圆化的程度成比例的降低,当该尖端半径  $\rho$  变得非常大时,最终接近远场或整体应用的应力  $\sigma$ 。

[0099] 在用于信息显示器应用的未强化的玻璃面板基材中使用酸性水溶液处理时,对表面瑕疵改性的增强效应是关键的和意料之外的。在具体实施方式中,这些未强化的基材包括碱土硼铝硅酸盐玻璃,其中选自  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  和  $\text{Li}_2\text{O}$  的碱金属氧化物的总浓度较低或限制在杂质水平。一般的,碱金属氧化物在玻璃片中的浓度不超过 5 重量 %,或者在具体实施方式中不超过 1% 或甚至 0.1 重量 %。在用于视频显示器的化学强化罩玻璃基材情况下,该化学强化的基材中存在非常高的表面应力(在 500MPa 或更大的量级)来对抗表面的瑕疵效应,与之相反,根据本发明的处理的碱土硼铝硅酸盐玻璃既不是化学强化的、也不能可化学强化。因此,这些显示器基材基本上不含表面压缩层和中心拉伸应力。此外,在很多情况下,基材是非常薄的,典型的实施方式包括厚度不超过 500 微米的基材,或者在柔性基材中,厚度小于 300 微米,例如在 50–200 微米的范围。

[0100] 未强化的、典型的上述低碱金属玻璃的有瑕疵的玻璃面板的失效强度可以是相当低的。当进行标准的环叠环柔强度测试时,在用于有源矩阵显示器制造的面板的制备工艺中进行常规切割和分离工艺的、厚度为 0.5 毫米的下拉碱土硼铝硅酸盐玻璃片的断裂强

度模量低至 100–200MPa。对这些破裂数据的传统断裂力学分析表明：具有这种组成和厚度的玻璃片存在深度范围为 15–60 微米的瑕疵，该玻璃片会在此强度水平失效。

[0101] 最常使用表示因给定应力发生玻璃失效(断裂)的概率的韦布尔(Weibull)分布来表达玻璃强度。在更常见的双参数韦布尔(Weibull)分布中，失效概率可通过以下公式来表示：

$$[0102] P_f = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma_{\max}}{\sigma_0}\right)^m\right] \quad (1)$$

[0103] 式中  $P_f$  是失效概率， $\sigma_{\max}$  是在测试样品失效时的最大拉伸应力， $\sigma_0$  是对应于  $P_f=63\%$  的韦布尔(Weibull)特征强度以及  $m$  是韦布尔(Weibull)模量。通过给材料样品施加应力直到发生断裂(失效)来实验性测定两个参数  $m$  和  $\sigma_0$ 。应力值  $\sigma_0$  是通过实验测定的应力，从而以上述的概率发生断裂。韦布尔(Weibull)模量为  $\sigma_0$  周围的扩展分布提供统计学度量。测量多个样品失效时的应力，可测定失效概率(和韦布尔(Weibull)参数  $\sigma_0$  和  $m$ )。

[0104] 根据本发明，确保能提供有效玻璃基材强化的裂纹尖端改性所需的酸性水溶液处理量令人意外的低，且可在相对温和的蚀刻条件下于短时间内完成。作为示例，用酸性水溶液处理足以从市售碱土硼铝硅酸盐玻璃面板去除约 2.5 微米的表面玻璃，可通过将该玻璃暴露于稀释的水性氟化物溶液(如包括浓度分别为 3M 和 6M 的 HF 和 HCl 的溶液)来实现。出于本发明之目的，稀释的水性氟化物溶液是包括小于约 10 重量 %HF 或其等价物的溶液。可通过用碳化硅磨料摩擦该面板的至少一个表面，将能有效制备失效强度范围为 100–200MPa 的玻璃面板的尺寸和构造的瑕疵，人工引入低碱金属玻璃如硼铝硅酸盐玻璃未强化的(非压缩的)表面。图 8A 是这种面板表面的光学显微照片，其中标记了直径或深度范围为 15–60 微米的表面瑕疵。在该显微图片中，通过标记“f”标记了具有尖锐裂纹尖端的示例瑕疵。

[0105] 图 8B 是同样的摩擦后的玻璃面板在短时间的蚀刻处理以获得瑕疵裂纹尖端改性后的光学显微照片。所使用的酸性水溶液处理，是将该摩擦的面板表面暴露于上述的 HF-HCl 蚀刻溶液 1 分钟，这种处理能有效的从面板中除去约 2.5 微米厚的表面玻璃。显而易见，表面有了显著改善，明显的表面摩擦减少了，即使暴露时间只有短至 1 分钟。但是，根据本发明，不要求去除或基本上降低表面瑕疵的数目或尺寸，以实现有效的裂纹尖端形状改性。

[0106] 上述通过酸性水溶液处理的瑕疵改性的强化效应在附图中图 9 所示的数据中是显而易见的。图 9 显示了 2 组不同的切割的显示器类型玻璃基材样品，在应用到样品玻璃基材的环叠环柔性力范围内样品玻璃面板失效概率的韦布尔(Weibull)图。第一组玻璃基材包括碱土硼铝硅酸盐玻璃基材样品，厚度为 0.5 毫米，通过切割和分离连续下拉的玻璃带来制备，这种方式是目前商业化制备用于有源矩阵显示器制造的面板组件所采用的。因此，那些样品包括在这种工艺中通常会引入的表面瑕疵。第二组玻璃基材包括类似的切割的和分离的玻璃基材样品，且尺寸、形状和厚度相同，但用上述的 HF-HCl 溶液对它们进行了处理，处理时间是 1、3 和 5 分钟。

[0107] 对图 9 所示数据的分析表明：对于未处理的面板样品，失效应力落在约 100–200MPa 的范围。曲线 94 是第一组失效概率数据的线性拟合。相反，用酸性水溶液处理的玻璃基材样品所计算的平均失效应力范围是约 400–480MPa。曲线 96 是第二组失效概

率数据的线性拟合。根据上述表面处理所取得的强化水平几乎不依赖于从有瑕疵的表面去除的表面玻璃的量,这个事实表明了以下事实:本发明公开的用酸性水溶液处理的方法是通过有效的改性有瑕疵的玻璃基材的裂纹尖端扩展特征,而不是通过显著的减少这种瑕疵的直径、深度或数目来成功的。因此,应用到图9所示的有瑕疵的玻璃基材的5分钟的蚀刻处理,从该处理的面板除去了多达14微米的表面玻璃,但所得基材强化水平只比1分钟的酸性水溶液处理高一点点,后者只用于除去2.5微米的表面玻璃。因此,在具体实施方式中,使玻璃片或面板的表面与选定酸性水溶液接触的步骤的实施时间不超过能从该面板除去5微米厚的表面层的时间,这种处理方法就足以实现对瑕疵裂纹尖端扩展行为所必须的改善。

[0108] 根据本发明的实施方式的瑕疵改性处理的强化效应,从附图中图10所示的数据也是显而易见的。图10显示了2组从母玻璃基材组件(例如,玻璃基材组件10a)切割的不同玻璃基材组件样品(如,玻璃基材组件10),在应用到样品玻璃基材组件的柔性力范围内失效概率的韦布尔(Weibull)图。第一组玻璃基材组件10分离自母玻璃基材组件10a,该母玻璃基材组件10a包括厚度为0.5毫米的、通过可UV固化环氧树脂连接的两种碱土硼铝硅酸盐玻璃基材样品,且包括密封在该两种玻璃基材之间的液晶材料。该母玻璃基材组件的总厚度是约1.05毫米。然后,将该母玻璃基材组件化学薄化至约0.63毫米,并通过常规的机械划割和折断技术切割成单独的玻璃基材组件10。第二组玻璃基材组件是被类似地薄化、切割和分离的玻璃基材组件10,且尺寸、形状和厚度和对照组的相同,但用可UV固化环氧树脂密封边缘以防止液体进入且通过使该单独的显示器面板与包括2.0M HF和4.5M HCl的HF-HCl溶液在约30°C接触,处理时间约3分钟来处理该单独的显示器面板,然后用去离子水冲洗两次,冲洗总时间为20分钟。从各个玻璃基材表面除去的材料深度是约5微米。对照样和用酸性水溶液处理的样品的样品尺寸都是180。各个玻璃基材组件的对角线是24.6厘米。

[0109] 使用如图11所示的球叠环测试方法来进行断裂测试,其中将样品显示器面板置于直径d'为42.5毫米的刚性环(例如图5中的容器82)上。以10毫米/分钟的控制速率(在图中用力F表示),将30毫米直径钢球98(或其他能产生点力的硬质材料)在该环上居中,并压入待测物体(如玻璃基材组件10)的表面。曲线100是第一组未处理组的失效概率数据的线性拟合,且曲线102a和102b表示拟合的95%置信区间。作为对比,曲线104是第二组处理组的失效概率数据的线性拟合,且曲线106a和106b表示拟合的95%置信区间。

[0110] 图10中所示数据的分析表明:没有用酸性水溶液处理的对照样品薄化后,在63%概率处的特征强度 $\sigma_0$ (单位为牛顿(Newton))是343N,且m值是1.4。另一方面,用酸性水溶液处理的样品薄化后,在63%概率处的特征强度 $\sigma_0$ (单位为牛顿(Newton))是887N,且m值是9.30,表明用本文所述的酸性水溶液处理提供了显著增加的强度。

[0111] 在本文实施例所述的用酸性水溶液处理中,使玻璃片或面板表面与选定酸性水溶液接触的步骤的实施时间不超过能从该玻璃片和/或面板的1个或2个主表面除去约20微米厚的表面层的时间,例如不大于约15微米,不大于约10微米,和在一些实施例中,不大于约5微米,这些材料除去量足以实现上述对瑕疵裂纹尖端扩展行为的改善。根据本发明的实施方式,可获得韦布尔(Weibull)分布,它在63%概率处的特征强度 $\sigma_0$ 大于或等于800N、大于820N、大于840N、大于860N、大于880N、且甚至大于900N,以及韦布尔(Weibull)

模量  $m$  大于 8.0、大于 8.4、大于 8.8、和甚至大于 9.2。根据本发明的实施方式用酸性水溶液处理之后的玻璃强度,和未处理的玻璃强度的对比可参考图 5,其中条 108 代表用酸性水溶液处理后的玻璃基材组件 10 的失效应力。如图所示,用酸性水溶液处理的玻璃基材组件的失效应力为约 1000MPa,几乎与在步骤 32、42 提供的单独的玻璃基材的失效应力一样高。根据本发明的实施例,用酸性水溶液处理后玻璃强度的显著增加,可通过注意图 6 和 10 所示的显著差异来观察。

[0112] 本发明的玻璃基材强化方法适用于宽范围的不同玻璃基材厚度和由该玻璃基材制备的玻璃基材组件。包括厚度小于 200 微米、或小于 100 微米、或甚至小于 50 微米的单独的柔性玻璃基材。柔性玻璃基材为电子显示器件而设计,因为后者的构造,期望具有比传统的有源矩阵视频显示器基材所经历的更高得多的应力水平。本发明公开的基材的具体实施方式,例如厚度不超过 200 微米、以及根据本发明用酸性水溶液处理之后在弯曲半径为 10 厘米时有足够的强度和柔性来抵抗断裂的基材,是为柔性基材应用提供显著的性能益处的示例产品。除了这些益处以外,还有因为根据本发明的有效玻璃基材强化所用的相对温和的处理条件和最短的处理时间的带来的实质性加工益处。

[0113] 在实施本发明的方法时,可对加工条件和酸性水溶液进行各种变化,同时仍保留这种方法的益处。添加或不添加矿物酸如 HCl、HNO<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的 HF 和氟化铵溶液是合适的介质示例。其他示例水性酸性蚀刻溶液可包括 HF 和 HCl 的溶液,从而 HF 的摩尔浓度范围是从约 0.1M 到约 6M 以及 HCl 的摩尔浓度范围是从约 0.1M 到约 7.0M。在其他实施例中,酸性水溶液可包括 HF 和 HCl,其中 HF 的摩尔浓度范围是从约 0.1M 到约 3.0M 以及 HCl 的摩尔浓度范围是从约 0.1M 到约 6.0M。还在其他实施例中,酸性水溶液包括 HF 和 HCl 的溶液,其中 HF 的摩尔浓度范围是从约 1.5M 到约 2.5M 以及 HCl 的摩尔浓度范围是从约 4.0M 到约 5.0M。还在其他实施例中,酸性水溶液包括 HF 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、或者 HF 和 HNO<sub>3</sub> 或其组合,其中 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 / 或 HNO<sub>3</sub> 的摩尔浓度等于上述 HCl 的任意范围。一般的,基材玻璃与该酸性水溶液的接触时间不超过 10 分钟。但是,溶液中具体的氟化物浓度将主要根据为了取得瑕疵裂纹尖端圆化所需的处理时间和处理温度来选定,在任何情况下,这些都易于通过常规实验来决定。

[0114] 因此,根据本发明的实施方式的合适接触时间可落在下述范围:约 10 秒 - 约 10 分钟,在一些实施例中约 10 秒 - 约 5 分钟,在一些实施例中约 10 秒 - 约 4 分钟以及在一些实施例中约 10 秒 - 约 3 分钟。在其他实施例中,合适接触时间可落在下述范围:约 10 秒 - 约 2 分钟,且仍在其他实施例中,合适的接触时间可小于或等于约 1 分钟。

[0115] 该接触可从各个第一和第二基材除去深度小于或等于约 20 微米的玻璃。例如,接触可从各个第一和第二基材除去深度小于或等于约 15 微米的玻璃,且在其他实施例中接触可从各个第一和第二基材除去深度小于或等于约 10 微米的玻璃。仍然在其他实施例中,该接触可从各个第一和第二基材除去深度小于或等于约 5 微米的玻璃。

[0116] 在一些实施方式中,可在使玻璃基材的表面与酸性水溶液接触后,将可选的聚合物膜 109 应用到该处理的玻璃基材的表面。例如,合适的聚合物膜是英国聚乙烯工业有限公司(British Polyethylene Industries Limited)制造的威斯奎恩(Visqueen)。例如,关键本文所述的实施方式,可用酸性水溶液处理玻璃基材组件 10 (10a) 的第二主表面 20 和 26。然后,将酸性水溶液从该玻璃基材组件冲洗掉,并使聚合物膜连接到第二表面 20 和 / 或 26 中的一个或两个。例如,直到将极化膜连接到第二主表面中的一个或两个之前,该膜

仍然连接在该第二主表面上。

[0117] 测试已经发现,玻璃片(如玻璃基材组件)也可受益于因前述用酸性水溶液进行的处理而增加的边缘强度。这在母玻璃基材组件后续的将通过划线和折断分离以制备更小的单独的玻璃基材组件的情况时是有用的。例如,图 12 显示了单独的玻璃基材组件 10 在该玻璃基材组件从母玻璃基材组件 10a 分离后的、基于四点弯曲的韦布尔(Weibull)分布。参见例如,ASTM C1683-10 “用于高级陶瓷的、使用韦布尔(Weibull)统计的拉伸强度尺寸放大的标准步骤(Standard Practice for Size Scaling of Tensile Strengths Using Weibull Statistics for Advanced Ceramics)”。曲线 110 表示未用酸性水溶液处理的第一组玻璃基材组件 10 的失效概率数据的线性拟合。曲线 112a 和 112b 表示该拟合的 95% 置信区间。另一方面,曲线 114 显示了第二组单独的玻璃基材组件 10 在该玻璃基材组件从母玻璃基材组件 10a 分离后的、且根据本发明的实施方式用酸性水溶液处理后的数据的线性拟合。曲线 116a 和 166b 分别表示第一和第二拟合的 95% 置信区间。数据表明,因为用酸性水溶液处理,边缘强度有了显著增加。因为该片的边缘的强化,还可预期基材长度增加以作为缠绕的带应用于卷对卷(roll-to-roll)工艺。

[0118] 公开的强化方法不只限于将它们在碱土硼铝硅酸盐玻璃上的应用。也可类似的处理能提供适于有源半导体装置沉积的表面的其他低碱金属硅酸盐玻璃片,并具有类似的令人满意的结果。此外,还可能优化不适于有源半导体装置沉积的其他玻璃组成,以用于其他的应用如照明、光伏和触摸传感器。此外,在某些情况下,可将这些强化方法与将表面涂层应用到基材结合应用,这些表面涂层为基材的处理的表面提供保护。滤色片或其他聚合保护性层是这种表面涂层的示例。美国专利公开 US2012/0040146 描述了一种示例性边缘涂层。

[0119] 如上所述,人们日益有兴趣来开发机械耐久的柔性玻璃基材,该玻璃基材具有足够的强度和柔性来用于卷对卷有源矩阵显示器、光伏、照明和触摸传感器装置制造工艺。尽管用于蚀刻刚性玻璃基材的方法是众所周知的,根据本发明,用酸性水溶液处理缠绕的柔性玻璃带来提供增加的玻璃强度,并因此增加玻璃带的柔性,从而确保对这种应用的明显益处。

[0120] 用于有源矩阵显示器和其他应用的柔性玻璃基材的厚度应小于 300 微米,或者在一些实施方式中,不超过 200 微米,薄玻璃带适用于卷对卷加工的最佳厚度范围为 50-100 微米。用于这种加工的辊宽范围是从 1 厘米到超过 1 米,而带长度范围可以是从 1 米到超过 1000 米。目前,通过各种下拉成形法包括溢流下拉(熔合)法、狭缝拉制法、和玻璃片再拉制法,来制造这些尺寸的柔性玻璃带。和制造常规的有源矩阵显示器面板的情况类似,选定用于制造柔性玻璃带的玻璃组合物,使其具有机械耐久性、能与选择的成形工艺相兼容、且能为基材提供表面,该表面能稳定的支撑有源矩阵显示器元件制造所需的半导体组件。在具体实施方式中,选自  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  和  $\text{Li}_2\text{O}$  的碱金属氧化物在形成具体带或基材的玻璃中的总浓度不超过 5 重量 %,或不超过 1% 或甚至不超过 0.1 重量 %。

[0121] 用于通过相继地使该带与酸性水溶液接触来加工缠绕的玻璃带的方法包括以下实施方式:其中该相继地接触的步骤包括连续的传输所述玻璃带并使该玻璃带与所述酸性水溶液接触、且随后从与所述酸性水溶液接触来分离所述玻璃带。在具体实施方式中,可使用辊系统来传送柔性玻璃带穿过一个工艺,在该工艺中将酸性水溶液喷洒在该玻璃带的表

面,无需使用保护涂层或层压件。根据这些方法,用于加工缠绕的玻璃带的合适排布示意性的见图 13,其中,当该带沿着箭头 124 所示的方向传输时,一定长度的玻璃带 120 的表面 118 与来自多个喷嘴(通过附图标记 122 来表示)的酸性水溶液接触。如图 13 所示,这使得能用酸性水溶液处理柔性玻璃带的全部表面和边缘,益处在于提供不含由玻璃拉制或前面的加工造成的表面和边缘缺陷的柔性玻璃带。在这些实施方式中,使拉伸玻璃带长度与酸性水溶液接触的步骤,是在能有效钝化延伸自表面瑕疵的裂纹尖端部分的一定时间和温度下实施的。除了使用喷洒系统以外,可在用来相继地浸没该玻璃的浴中,使柔性玻璃带与酸性水溶液接触。

[0122] 目前,一般通过连续的机械或激光切割方法来将缠绕的玻璃带的宽度设定到具体尺寸,这些方法会沿着该带的切割边缘产生机械瑕疵。根据本发明,可通过使用酸性水溶液连续的将玻璃带纵向分离成具有选定宽度的缠绕的玻璃带,来避免这些瑕疵。为了这个目的,为该延长的玻璃带提供多个、平行间隔的掩模层,该掩模层在玻璃带的表面上沿着延长方向的长度延伸,且其中相继地接触的步骤,是在能有效致使玻璃带在掩模层之间分离的接触时间和接触温度下实施的。

[0123] 图 14 示意性的显示了用于将一定长度的缠绕的玻璃带纵向分离成两种玻璃带的排布。根据这种方法,将两种带状平行掩模涂层 126 应用到玻璃带 120 的表面,该掩模涂层 126 能有效的阻止酸性水溶液和缠绕的玻璃带之间的接触。当这些掩模到位后,应用到掩模带之间暴露的玻璃上的酸性水溶液,能有效的将该玻璃带分离成两个玻璃带,不会给分离的玻璃带引入边缘或表面瑕疵。

[0124] 用于解决已经通过机械或激光手段分离的缠绕的玻璃带中边缘瑕疵问题的替代方法,涉及优先将酸性水溶液应用到缠绕的玻璃带的边缘。在具体实施方式中,使用具有浆料浓度(paste consistency)的水性酸浆料 128,且相继地使相续长度的缠绕的玻璃带接触的步骤,包括将该浆料应用到横向玻璃带的切割边缘。附图中的图 15 示意性的显示了这种方法的横截面,其中显示了该酸性浆料应用至玻璃带 120 的边缘。在应用边缘层压件之前,沿着玻璃带的边缘面应用该酸性浆料。在那个实施方式中,沿着边缘面只使用了最少量的酸性浆料,目的只是重塑玻璃中已存在的任意瑕疵。可使用永久的或暂时的连接边缘层压件 130 将该浆料密封到玻璃。

[0125] 用于改善缠绕的玻璃带的边缘强度的替代方法包括选择性的用酸性水溶液处理带边缘。附图中的图 16 提供了这种方法的示意图。如图 16 所示,将待处理的玻璃带 120 暂时性的支撑或连接到载体网络 132 上,例如聚合物膜,当沿着玻璃方向传输穿过蚀刻工位时,该聚合物膜通过使用静电或其它方法暂时性的连接到该玻璃。根据本文公开的实施方式,侧面喷嘴将酸性水溶液喷洒导向该带的边缘,该带的边缘与玻璃带的中央表面隔开,通过箭头 134 表示。在应用了酸性水溶液之后,使用去离子水(DI)冲洗来除去该酸性水溶液,使用强制空气干燥来除去冲洗的水。可使用气刀(air knife)或其它方法沿着该玻璃网边缘包含酸性水溶液,然后使该玻璃带与酸性水溶液接触,可去除该载体卷材并应用可选的边缘层压件来进一步保护该处理的边缘免受破坏。

[0126] 在下述情况下,可使用卷对卷系统:缠绕的玻璃带具有高的边缘质量,但该玻璃带的中央部分包括尖锐的瑕疵,该瑕疵是在玻璃带的成形或加工中形成的。附图中的图 17 显示了使用这种系统的示意图。如图 17 所示,玻璃带 120 沿着方向 124 连续的传输穿过喷出

酸性水溶液的喷嘴阵列 122，同时将边缘层压件 130 应用到该玻璃带的相对的高质量边缘。

[0127] 虽然前面的实施例基于用酸性水溶液处理玻璃基材，或者由单独的玻璃基材形成的基材组件来改性瑕疵几何形貌(如钝化裂纹尖端)而不会显著的从玻璃基材表面除去大量的材料，应理解可控制工艺变量，从而消除用本发明所述的酸性水溶液反复处理该玻璃基材组件而造成的例如玻璃基材组件过度薄化和洗涤。因此，例如本发明的酸性水溶液可包含在独立的容器中，且其中该玻璃基材或基材组件在各个独立的酸性水溶液中处理一定时间，从而足以去除待除去的材料总量的预先决定比例。各个酸性水溶液的酸或多种酸的浓度无需与后续处理使用的酸性水溶液的浓度相同，且各个酸性水溶液对基材或基材组件的处理时间无需等于另一酸性水溶液的另一处理时间。

[0128] 参考图 18，显示了用于除去所需的预先决定量(如玻璃的 200 微米层)的材料的子工艺 200，可在第一酸性水溶液 204 中将该玻璃制品(如玻璃基材或玻璃基材组件)(通常标注为附图标记 202)处理一定时间，从而足以除去该玻璃的 70 微米厚的层。然后，可将玻璃制品 202 移动到第二酸性水溶液 206 中，并处理一定时间以除去总材料除去深度的另一比例，例如额外的 70 微米。然后，可在第三酸性水溶液 208 中第三次处理玻璃制品 202，从而除去更多材料，例如期望材料去除总量的 200 微米中的最后 60 微米。如上所述，在第一酸性水溶液 204 中的酸浓度无需与各个第二或第三酸性水溶液 206、208 的酸浓度相同，且在第二酸性水溶液 206 中的酸浓度无需与各个第一或第三酸性水溶液 204 和 208 的酸浓度相同。

[0129] 在相续的步骤和独立的酸性水溶液中去除材料，不管是通过上文所述的喷洒方法还是通过浸没在独立的浴(如酸性水溶液的独立容器)中，减少了酸性水溶液处理副产物(污泥)的产生，由此延长了酸性水溶液的有效寿命并降低了成本。

[0130] 前面参考图 18 描述的相继地材料去除步骤还可包括一种或更多种在冲洗溶液 210 中的冲洗步骤。例如，如图 18 所示，该玻璃基材或基材组件可在最后的处理步骤之后冲洗，或者在各个处理步骤之后冲洗，或其组合。冲洗意指将玻璃基材或基材组件暴露于冲洗溶液如去离子水，没有洗刷或其它机械接触(除了用于操控玻璃制品的必须接触以外)。

[0131] 图 19 显示了基于图 3 的工艺 37 的示例性玻璃基材组件制造工艺 220，其中包括步骤 64 和 66 的薄化工序已经用同上所述的工艺 200 取代。

[0132] 虽然上面结合具体的实施方式描述了本发明公开的方法和产品，但应当认识到，这些实施例仅仅是说明性的，且在所附权利要求范围内，为了实施公开的方法和设计额外的产品时可采用多种替代步骤和产品特征。

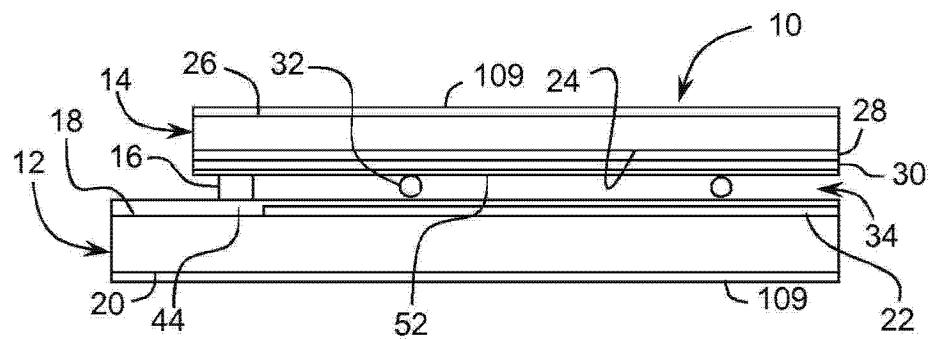


图 1

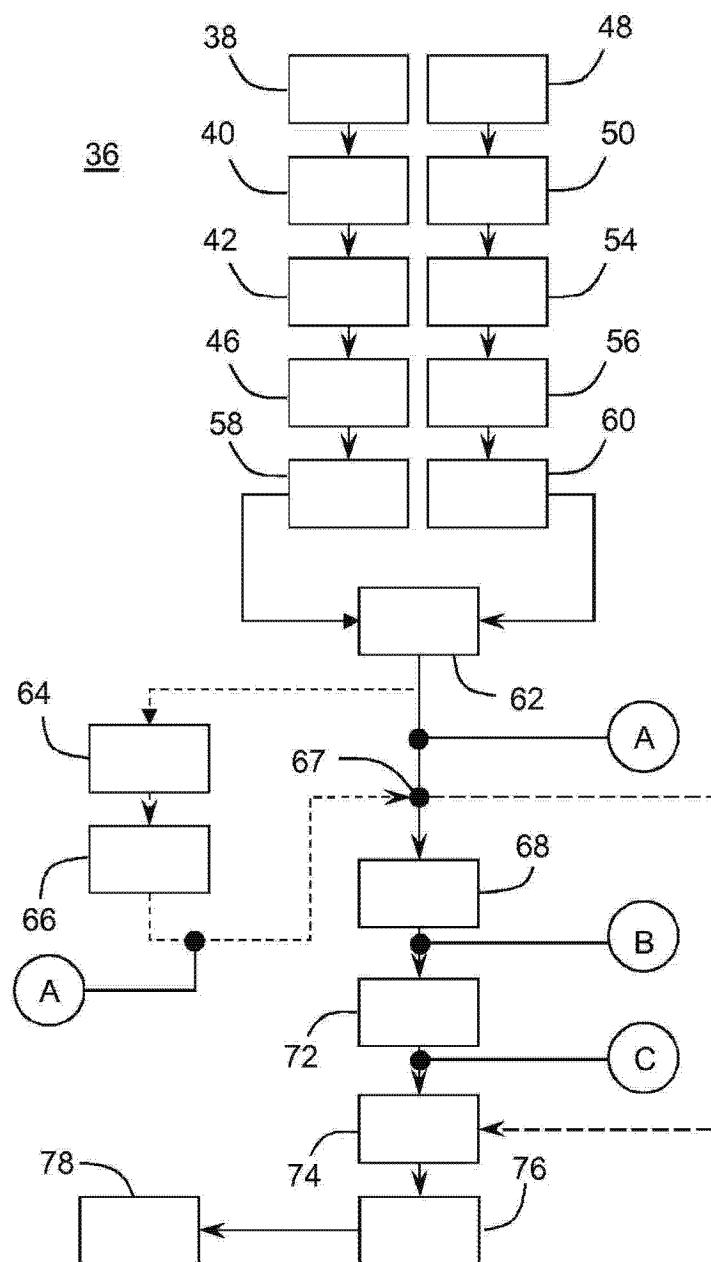


图 2

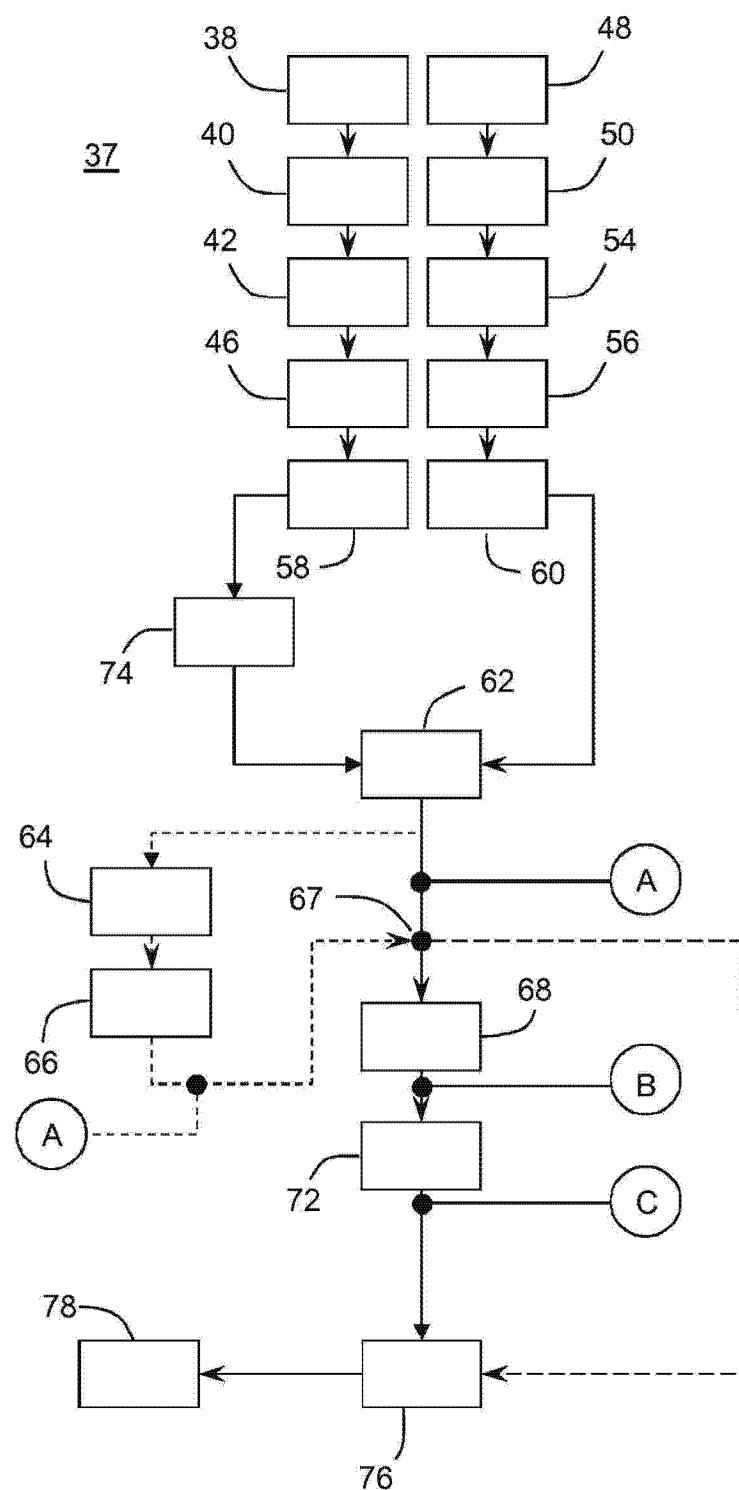


图 3

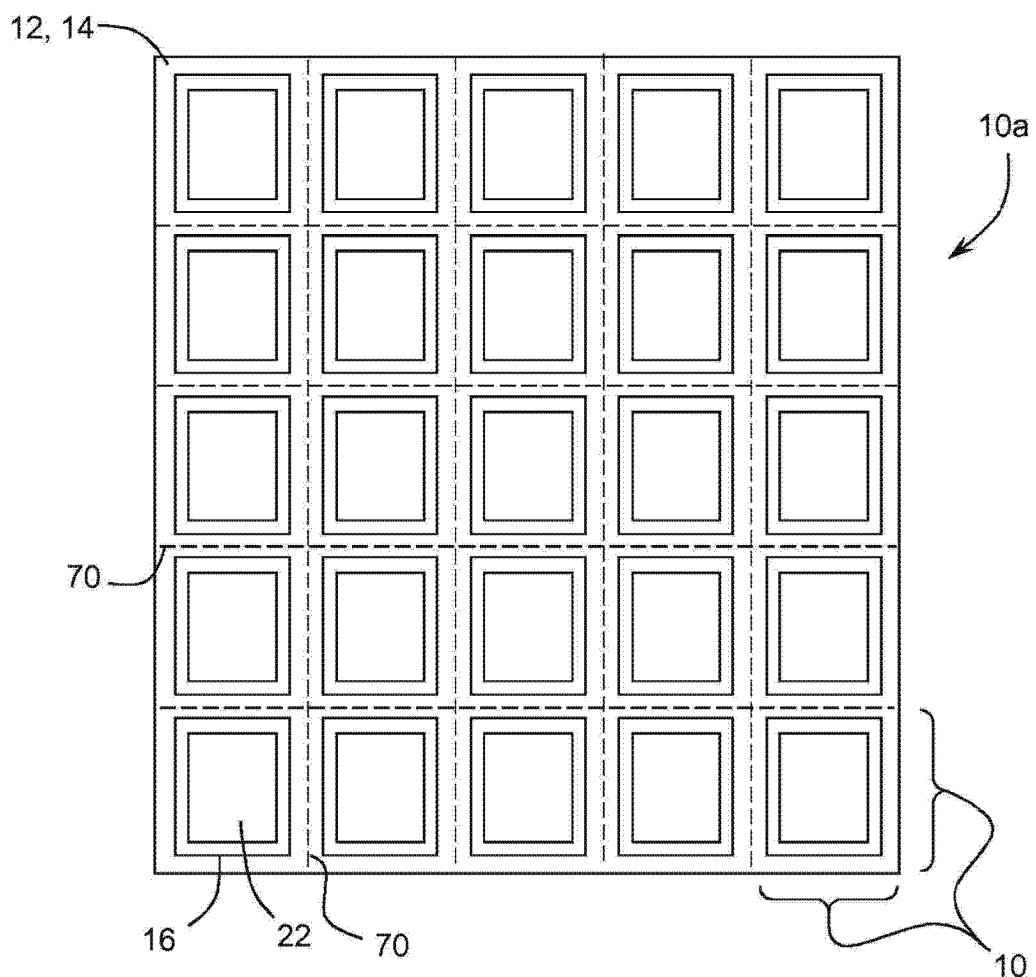


图 4

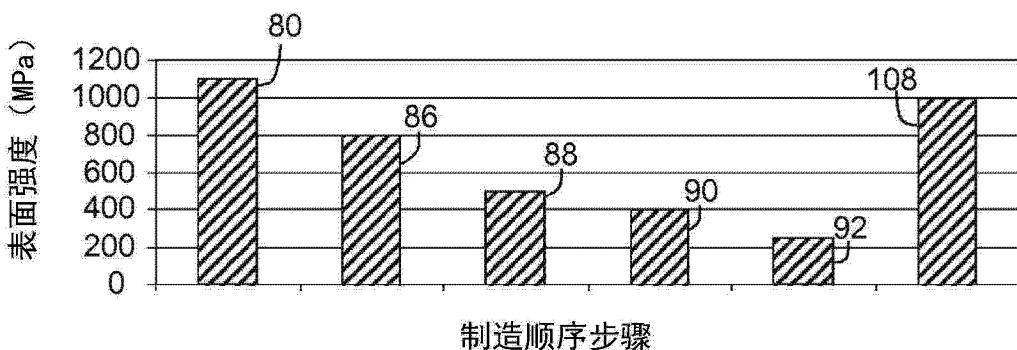


图 5

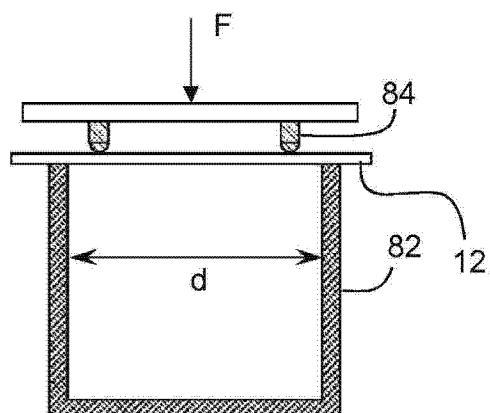


图 6

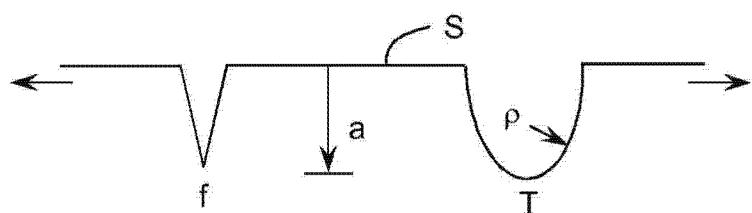


图 7

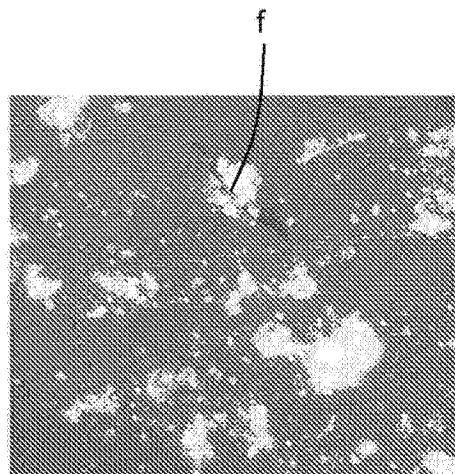


图 8A

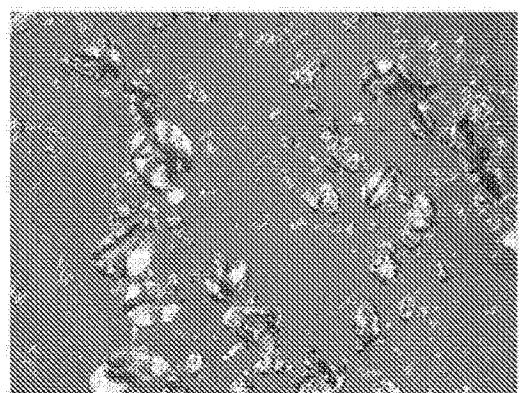


图 8B

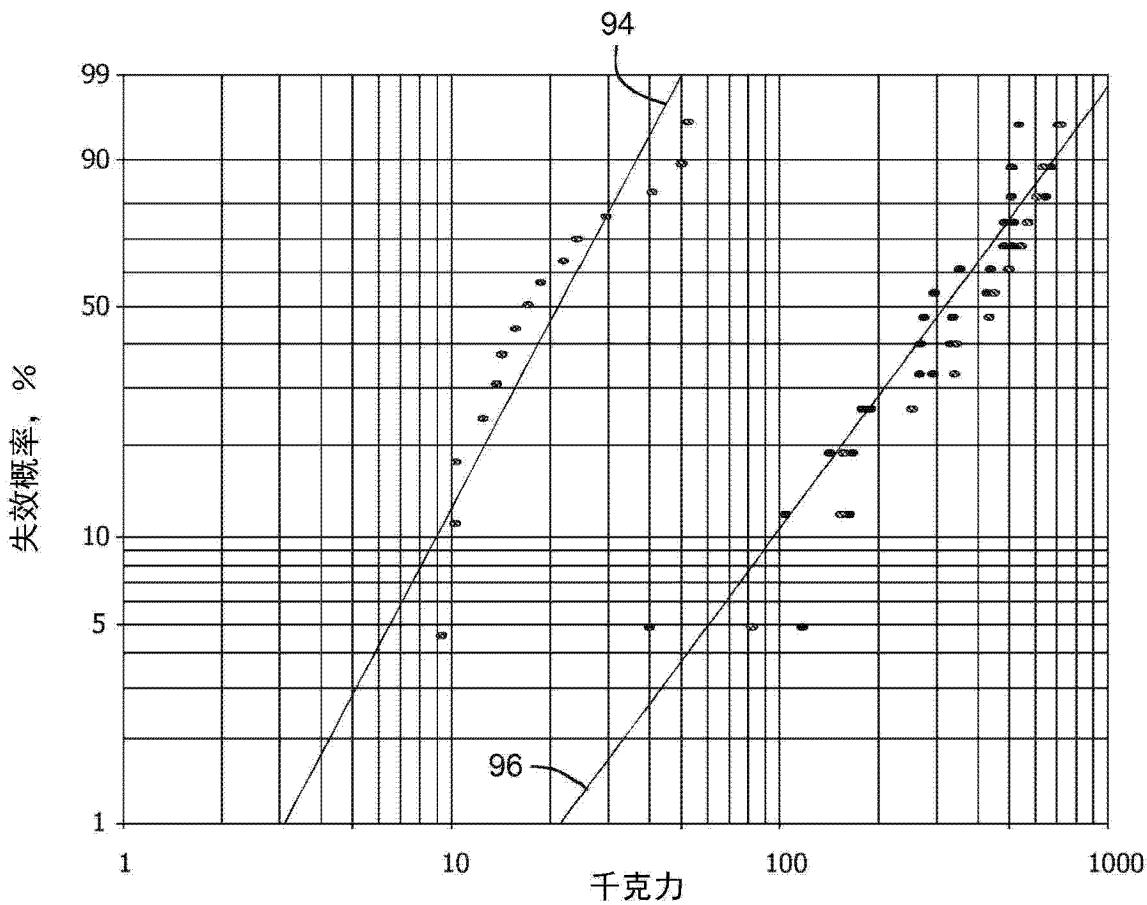


图 9

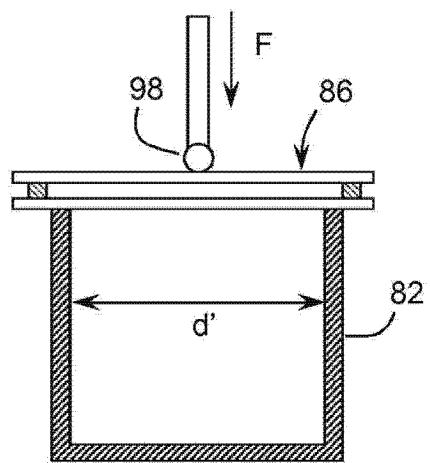


图 11

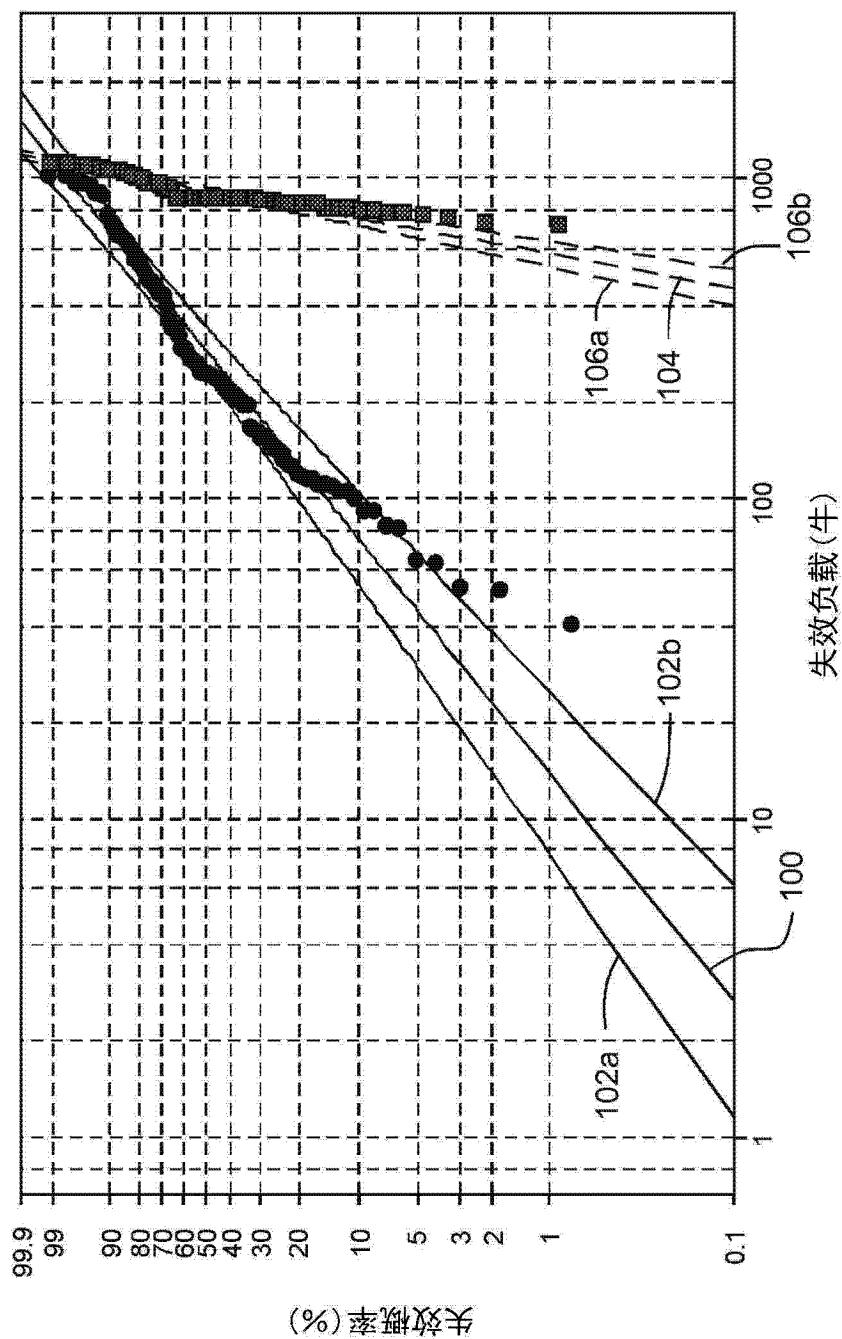


图 10

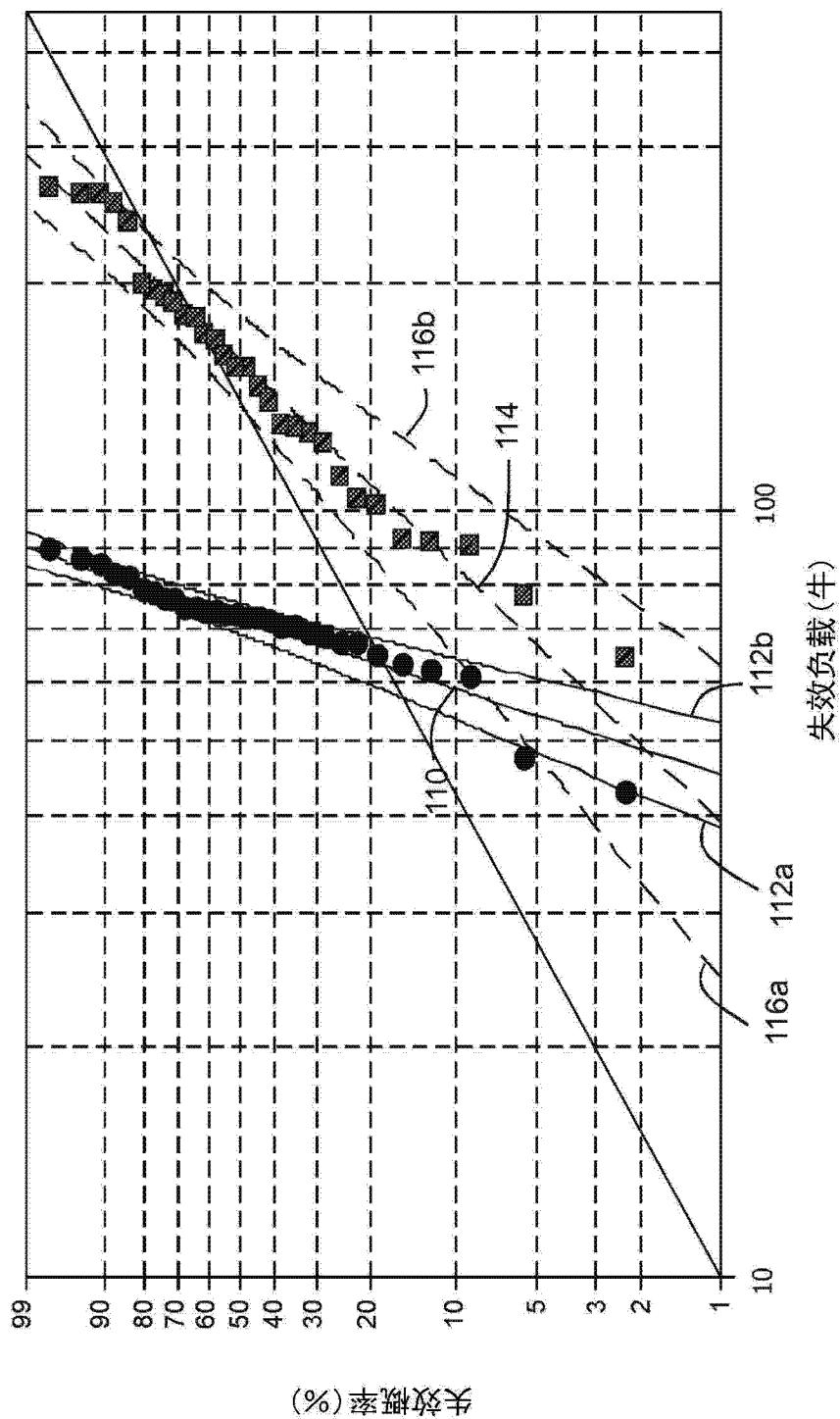


图 12

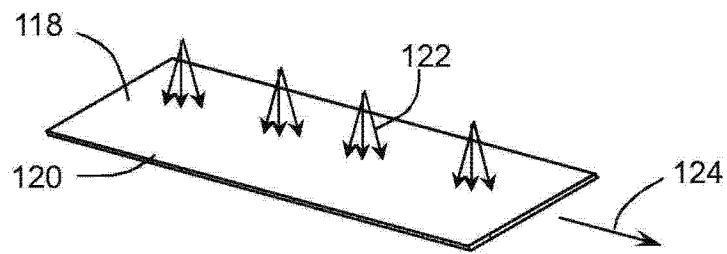


图 13

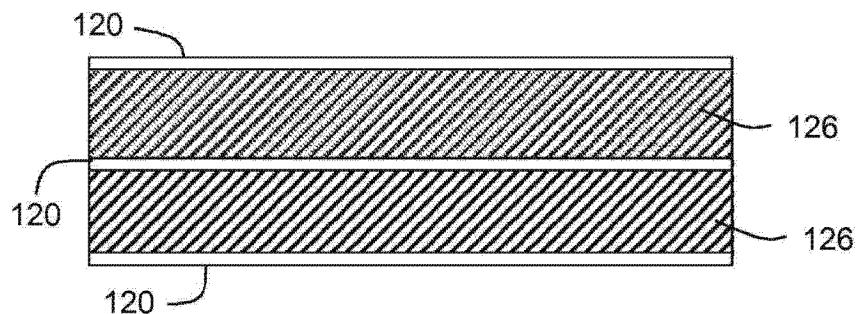


图 14

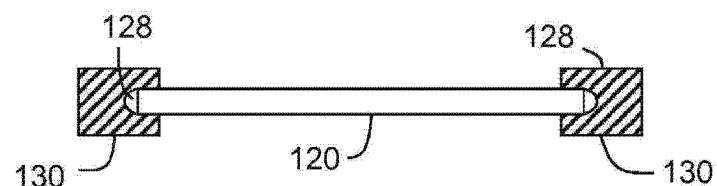


图 14

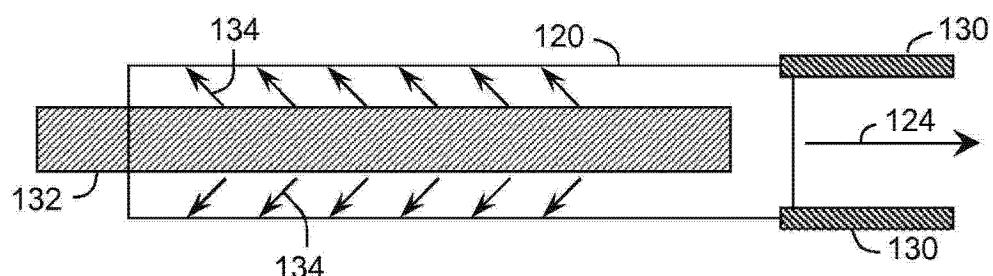


图 16

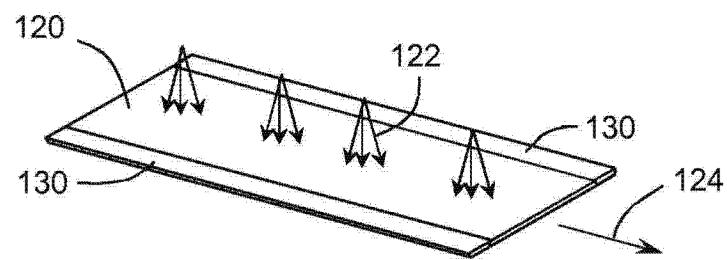


图 17

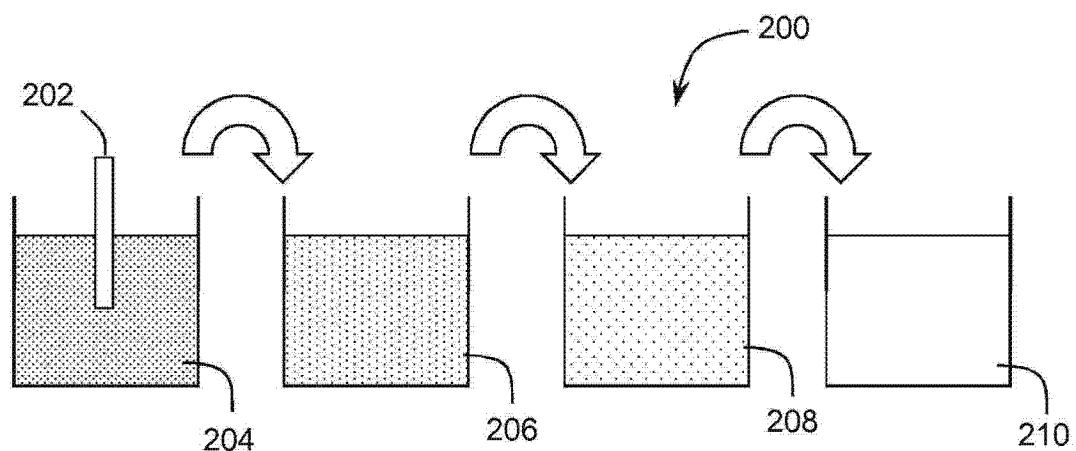


图 18

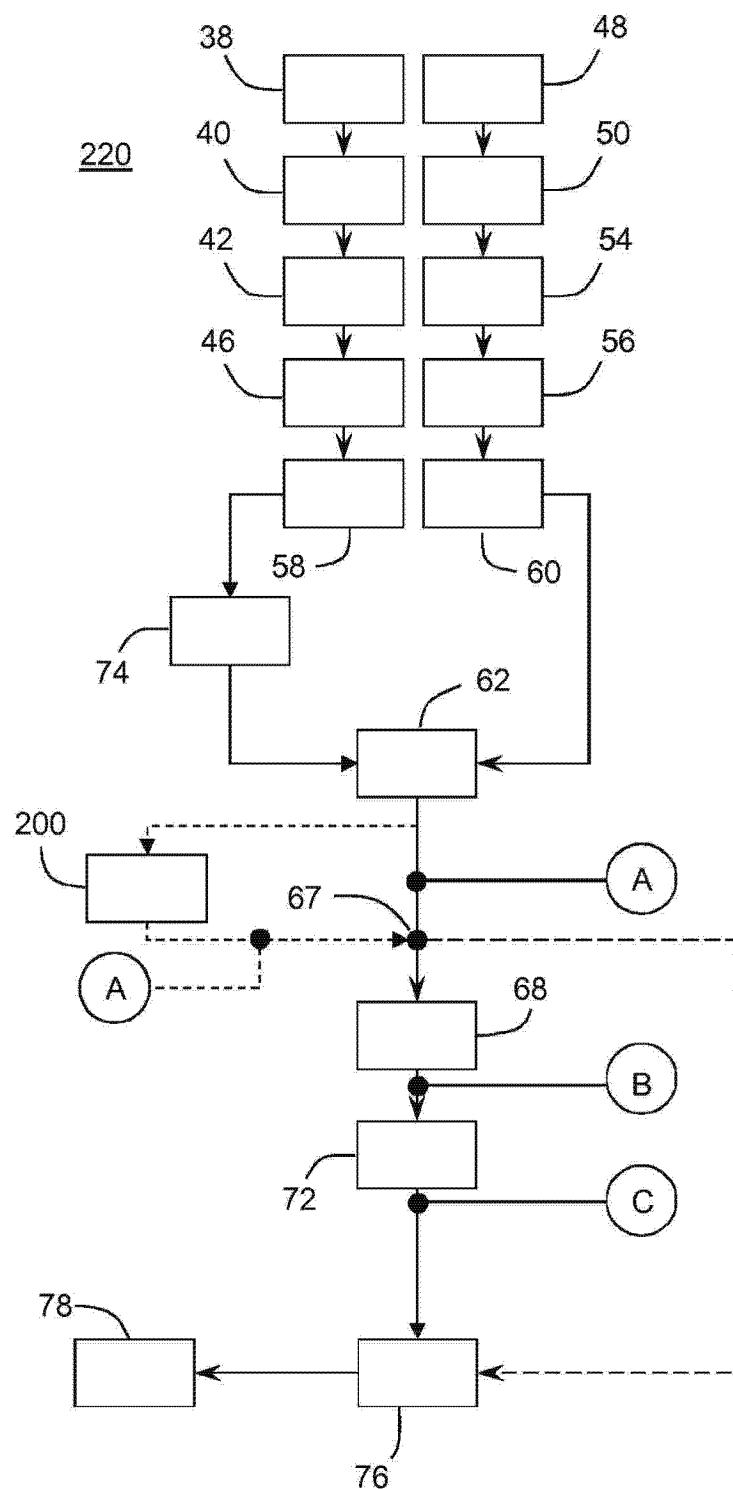


图 19