



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101801872 A

(43) 申请公布日 2010.08.11

(21) 申请号 200880108200.1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008.07.23

G03C 3/091 (2006.01)

(30) 优先权数据

11/888,201 2007.07.31 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.03.19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/008932 2008.07.23

(87) PCT申请的公布数据

W02009/017633 EN 2009.02.05

(71) 申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 L·K·科尔尼厄斯 A·J·埃利森

S·E·科瓦

(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 周承泽

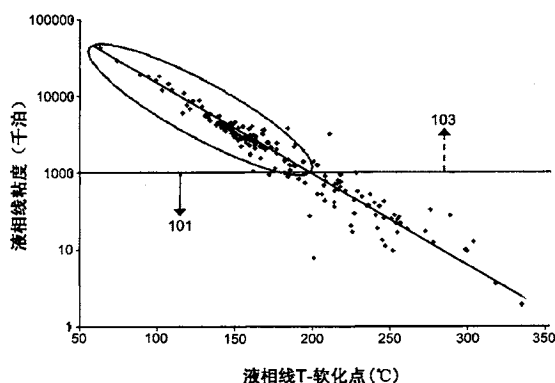
权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图 1 页

(54) 发明名称

适合下拉法的玻璃组合物及其制造和使用方法

(57) 摘要

本文描述表现出用作平板显示装置如有源矩阵液晶显示器 (AMLCD) 中的基板的所需物理和化学性质的无碱硼铝硅酸盐玻璃。这些玻璃组合物具有适应下拉法、尤其是熔合控制法的许多性质。



1. 一种无碱玻璃,以氧化物为基准计的摩尔%表示,所述玻璃包含以下组分:

SiO ₂	67.0-70.0
B ₂ O ₃	8.0-11.0
Al ₂ O ₃	9.5-12.0
MgO	< 3.7
CaO	5.5-11.2
SrO	≤ 2.2
BaO	≤ 2.2
MgO/CaO	≤ 0.7

其中:

(a) $1.0 \leq \Sigma (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}) / (\text{Al}_2\text{O}_3) \leq 1.25$, 其中 Al₂O₃、MgO、CaO、SrO 和 BaO 表示代表氧化物组分的摩尔百分数;

(b) $2.5\text{MgO} + 5\text{CaO} + 6\text{SrO} + 7\text{BaO} \leq 59$;

(c) 在 0-300°C 的温度范围内,所述玻璃的热膨胀系数小于或等于 $36 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$;

(d) 所述玻璃的密度小于或等于 2.46 克 / 立方厘米;和

(e) 所述玻璃的液相线温度减去软化点的值最大为 200°C。

2. 如权利要求 1 所述的玻璃,其特征在于,在 0-300°C 的温度范围内,所述玻璃的线性热膨胀系数 (CTE) 为 $30 \times 10^{-7}/^\circ\text{C} \leq \text{CTE} \leq 36 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。

3. 如权利要求 1 所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃的密度为 2.37-2.46 克 / 立方厘米。

4. 如权利要求 1 所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃的液相线温度减去软化点的值为 90-200°C。

5. 如权利要求 1 所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃的应变点大于 650°C。

6. 如权利要求 1 所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃的应变点为 650-695°C。

7. 如权利要求 1 所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃的杨氏模量为 10-11.0Mpsi。

8. 如权利要求 1 所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃的杨氏模量为 10.4-10.8Mpsi。

9. 如权利要求 1 所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃的液相线温度为 1060-1200°C。

10. 如权利要求 1 所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃在液相线温度减去软化点的值的粘度大于 100 千泊。

11. 如权利要求 1 所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃组合中存在的 B₂O₃ 的量为 8.5-10.5 摩尔%。

12. 如权利要求 1 所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃组合中存在的 Al₂O₃ 的量为 9.5-11.5 摩尔%。

13. 如权利要求 1 所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃组合中存在的 MgO 的量为 1.0-3.7 摩尔%。

14. 如权利要求 1 所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃基本不含 As₂O₃ 和 Sb₂O₃。

15. 如权利要求 1 所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃包含至少一种以下组成特征:(a) 以氧化物基准计,最多 0.05 摩尔%的 As₂O₃; (b) 以氧化物基准计,最多 0.05 摩尔%的 Sb₂O₃; 或 (c) 以氧化物基准计,至少 0.01 摩尔%的 SnO₂。

16. 如权利要求 1 所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃包含小于 30ppm 的尺度变化。

17. 如权利要求 1 所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃进一步包含 TiO_2 、 MnO 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 MoO_3 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 或它们的任何组合,其中各氧化物的量小于或等于 2.0 摩尔%。

18. 如权利要求 1 所述的玻璃,其特征在于,所述玻璃包括以下性质:

- (a) 在 0-300°C 的温度范围内,所述玻璃的热膨胀系数为 $30-36 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$;
- (b) 所述玻璃的应变点为 650-695°C ;
- (c) 所述玻璃的密度为 2.37-2.46 克 / 立方厘米 ;
- (d) 所述玻璃的杨氏模量为 10.4-10.8Mpsi ;
- (e) 所述玻璃的液相线温度为 1060-1200°C ;和
- (f) 所述玻璃的液相线温度减去软化点的值为 90-200°C 。

19. 一种通过下拉法生产无碱玻璃板的方法,所述方法包括:选择、熔融和澄清批料,使得构成玻璃板的玻璃包含 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 CaO 和 BaO ,以氧化物基准计,所述玻璃包含:

SiO_2	67.0-70.0
B_2O_3	8.0-11.0
Al_2O_3	9.5-12.0
MgO	< 3.7
CaO	5.5-11.2
SrO	≤ 2.2
BaO	≤ 2.2
MgO/CaO	≤ 0.7

其中:

(a) $1.0 \leq \Sigma (\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}) / (\text{Al}_2\text{O}_3) \leq 1.25$,其中 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SrO 和 BaO 表示代表氧化物组分的摩尔百分数;

(b) $2.5\text{MgO}+5\text{CaO}+6\text{SrO}+7\text{BaO} \leq 59$;和

(c) 进行澄清时既不使用显著量的砷也不使用显著量的锑 ;和

(d) 由已熔融和澄清的批料通过下拉法生产的 50 个连续玻璃板组的平均气态夹杂物水平小于 0.10 个气态夹杂物 / 立方厘米,其中该组中各板的体积至少为 500 立方厘米。

20. 如权利要求 19 所述的方法,其特征在于,由已熔融和澄清的批料通过下拉法生产的 50 个连续玻璃板组的平均气态夹杂物水平小于 0.05 个气态夹杂物 / 立方厘米,其中该组中各板的体积至少为 500 立方厘米。

21. 如权利要求 19 所述的方法,其特征在于,所述玻璃板包括一种或多种以下性质:

- (a) 在 0-300°C 的温度范围内,所述玻璃的热膨胀系数为 $30-36 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$;
- (b) 所述玻璃的应变点为 650-695°C ;
- (c) 所述玻璃的密度为 2.37-2.46 克 / 立方厘米 ;
- (d) 所述玻璃的杨氏模量为 10.4-10.8Mpsi ;
- (e) 所述玻璃的液相线温度为 1060-1200°C ;和
- (f) 所述玻璃的液相线温度减去软化点的值为 90-200°C 。

22. 如权利要求 19 所述的方法,其特征在于,所述玻璃板包含至少一种以下组成特征:
(a) 以氧化物基准计,最多 0.05 摩尔%的 As_2O_3 ; (b) 以氧化物基准计,最多 0.05 摩尔%的 Sb_2O_3 ; 或 (c) 以氧化物基准计,至少 0.01 摩尔%的 SnO_2 。

23. 如权利要求 19 所述的方法,其特征在于,所述玻璃片基本不含 As_2O_3 、 Sb_2O_3 和 SnO_2 。

24. 如权利要求 19 所述的方法,其特征在于,所述玻璃片包含小于 30ppm 的尺度变化。

25. 如权利要求 19 所述的方法,其特征在于,所述下拉法包括熔合拉制法。

26. 通过如权利要求 19 所述的方法生产的玻璃板。

27. 包含如权利要求 1 所述的玻璃组合物的液晶显示器基板。

适合下拉法的玻璃组合物及其制造和使用方法

[0001] 相关申请交叉参考

[0002] 本申请要求 2007 年 7 月 31 日提交的美国申请第 11/888201 号的优先权, 该申请通过参考结合于此。

[0003] 发明背景

[0004] 液晶显示器例如有源矩阵液晶显示装置 (AMLCD) 的生产非常复杂, 基板玻璃的性质非常重要。首先最重要的是, 要求对用于 AMLCD 装置生产的玻璃基板的物理尺度进行严格控制。下拉板拉制法、尤其是都是 Dockerty 的美国专利第 3338696 和 3682609 号描述的熔合法, 能够生产可用作基板而不需要高成本的成形后精整操作如精研和抛光的玻璃板。不幸的是, 熔合法对玻璃性质提出更严格的限制, 要求相对高的液相线粘度。

[0005] 在液晶显示器领域中, 基于多晶硅的薄膜晶体管 (TFT) 是优选的, 因为它能够更有效地传输电子。基于多晶的硅晶体管 (p-Si) 的特征在于, 具有大于基于无定形硅的晶体管 (a-Si) 的迁移率。这使得可以制造更小更快的晶体管, 最终生产更亮更快的显示器。

[0006] 基于 p-Si 的晶体管的一个问题在于, 它们的制造要求高于 a-Si 晶体管制造中采用的加工温度。这些温度范围是 450-600°C, 相比之下, a-Si 晶体管制造中采用的峰值温度是 350°C。在这些温度条件下, 需要考虑玻璃组合物的一些性质。例如, 热膨胀系数 (CTE) 应当在一定范围内, 使得硅晶体管在从高温退火步骤冷却的过程中的变形最小。使玻璃组合物的 CTE 最小是有利的。要考虑的玻璃组合物的其他性质包括密度和杨氏模量, 这些性质是导致玻璃片下垂倾向的因素。玻璃板的几何形状受所采用的具体工艺的支配, 超出玻璃制造者的控制范围。对于固定的密度, 杨氏模量的增大是有利的, 因为这会减小大玻璃板在运输、处理和热加工过程中表现出的下垂量。类似地, 密度的任何增大应当伴随杨氏模量成比例的增大, 否则会导致下垂增大。因此, 具有低 CTE 和高比模量 (即, 低密度和高杨氏模量) 的玻璃组合物是有利的。

[0007] 玻璃组合物的其他性质如果不在合适范围之内会对玻璃制造过程产生负面影响。例如, 如果玻璃具有非常高的 200 泊温度, 则会产生预熔化难熔物和可能侵蚀澄清器中的 Pt/Rh 的问题。如果对玻璃进行高速搅拌, 则可能在玻璃中形成 Pt 夹杂物。另外, 如果玻璃的递送温度高, 则可能产生溢流槽腐蚀和下垂的问题。最后, 需要使用化学澄清剂来控制熔合拉制法的液相线温度、液相线粘度和液相线相 (方石英)。但是化学澄清剂在控制这些性质方面的能力有限。而且, 化学澄清剂例如砷因为环境考虑在玻璃制造过程中一般并不优选。

[0008] 本文描述了无碱玻璃及其制造方法, 所述无碱玻璃具有下拉法所需的一些有利性质, 对于制造用于液晶显示器的基板很重要。

[0009] 发明概述

[0010] 根据所揭示的材料、化合物、组合物、制品、装置和方法的目的, 如本文所体现和宽泛描述的, 本发明涉及表现出用作平板显示装置如有源矩阵液晶显示器 (AMLCD) 中的基板的所需物理和化学性质的无碱硼铝硅酸盐玻璃。所述玻璃组合物具有适应下拉法的许多性质。以下说明内容中将部分提出其他优点, 这些优点中的一部分通过说明内容是显而易见

的,或者可以通过实施以下描述的方面而了解。通过所附权利要求中具体指出的要素和组合将认识到并获得以下描述的优点。应该理解,以上一般说明和以下详细说明都仅仅是示例性和说明性的,而非限制性的。

[0011] 附图简要说明

[0012] 附图结合在本说明书中并构成说明书的一部分,说明以下描述的一些方面。

[0013] 图 1 是多种 LCD 型玻璃的液相线粘度与液相线温度减去软化点的值的变化关系的图。

[0014] 本发明优选实施方式

[0015] 通过参考以下对所揭示主题具体方面和其中包括的实施例的详细说明并参考附图,可以更容易地理解本文描述的材料、化合物、组合物、制品、装置和方法。

[0016] 在揭示和描述这些材料、化合物、组合物、制品、装置和方法之前,应该理解,以下描述的方面并不限于具体的合成方法或具体的试剂,因此当然是可以变化的。还应该理解,本文所用的术语仅仅是为了描述具体方面的目的而并不意在进行限制。

[0017] 而且,在本说明书全部内容中,参考了各种出版物。这些出版物的全部揭示内容通过参考结合在本申请中,从而更全面地描述所揭示主题涉及的现有技术。所揭示的参考文献还通过参考单独而具体地结合在本文中,用于在以该参考文献为基础的句子中讨论其中包括的材料。

[0018] 在本说明书的描述部分和权利要求中,“包括”以及该词的其他变化形式如“包含”和“含有”表示包括但并不限于,并不意在排除例如其他添加物、组分、整数或步骤。

[0019] 如说明书和所附权利要求中所用,单数形式的“一个”、“一种”和“该”包括复数指代物的情况,除非上下文中有清楚相反的指示。因此,例如对“一种组合物”的引述包括两种或更多种此类组合物的混合物的情况,对“一种试剂”的引述包括两种或更多种此类试剂的混合物的情况,对“该层”的引述包括两种或更多种此类层的混合物的情况,等等。

[0020] “任选的”或“任选地”表示随后描述的事件或情形可能发生或者可能不发生,包括该事件或情形发生以及该事件或情形不发生的情况。

[0021] 本文揭示的某些材料、化合物、组合物和组分可通过商业获得或者容易使用本领域技术人员一般了解的技术合成。例如,制备所揭示化合物和组合物时使用的起始材料和试剂要么可以从供应商处获得,要么可以通过本领域技术人员已知的方法制备。

[0022] 以下将具体参考所揭示材料、化合物、组合物、制品和方法的具体方面,这些材料、化合物、组合物、制品和方法的例子在所附实施例和附图中说明。

[0023] 本文描述具有适合下拉(如熔合)法的性质的无碱玻璃及其制造方法。

[0024] 在一个方面中,该组合物包含无碱玻璃,该玻璃包含以下组分(按氧化物基准的摩尔百分数计):

[0025] SiO_2 67.0-70.0

[0026] B_2O_3 8.0-11.0

[0027] Al_2O_3 9.5-12.0

[0028] MgO < 3.7

[0029] CaO 5.5-11.2

[0030] SrO \leq 2.2

[0031] BaO ≤ 2.2

[0032] MgO/CaO ≤ 0.7

[0033] 其中：

[0034] (a) $1.0 \leq \Sigma (\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}) / (\text{Al}_2\text{O}_3) \leq 1.25$, 其中 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SrO 和 BaO 表示代表氧化物组分的摩尔百分数；

[0035] (b) $2.5\text{MgO}+5\text{CaO}+6\text{SrO}+7\text{BaO} \leq 59$ ；

[0036] (c) 在 $0-300^\circ\text{C}$ 的温度范围内, 玻璃的热膨胀系数小于或等于 $36 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ；

[0037] (d) 玻璃的密度小于或等于 2.46 克 / 立方厘米；和

[0038] (e) 玻璃的液相线温度减软化点的值最高为 200°C 。

[0039] 要通过下拉法、尤其是熔合法成形, 优选将熔融玻璃中开始出现晶体时的温度保持尽可能合适地具有高粘度的条件。在一个方面中, 所述粘度至少为 85 千泊, 或者大于 100 千泊。已经发现, 梯度舟液相线和软化点之间的差值是 AMLCD 型玻璃的液相线粘度的精确标尺。例如, 图 1 是多种 LCD 型玻璃的液相线粘度与液相线温度减去软化点的值的变化关系的图, 该图显示, 当液相线温度减去软化点的值小于或等于 200°C 时, 液相线粘度大于 100 千泊。因此, 在一个方面中, 适合通过下拉法进行板成形的玻璃的液相线温度减去软化点的值不超过 200°C , 或者为 $90-200^\circ\text{C}$ 。在另一个方面中, 该玻璃组合物的液相线温度小于或等于 1200°C , 或者为 $1060-1200^\circ\text{C}$ 。如图 1 所示, 液相线温度减去软化点的值较小对应于较高的液相线粘度。因此, 使液相线温度减软化点的值保持尽可能合理地低将有助于生产适合于 LCD 应用的玻璃板。

[0040] 本文所述的玻璃组合物具有的两种另外的特性包括相对低的热膨胀系数 (CTE) 和升高的比模量。在一个方面中, 在 $0-300^\circ\text{C}$ 的温度范围内, CTE 小于或等于 $36 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。在另一个方面中, 在 $0-300^\circ\text{C}$ 的温度范围内, CTE 为 $30 \times 10^{-7}/^\circ\text{C} \leq \text{CTE} \leq 36 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。

[0041] 在显示器的加工过程中, 经常以相对的边缘固定玻璃板, 因此会在玻璃板的未支撑中央部分产生下垂。下垂量是该玻璃板的几何形状、该玻璃的密度和杨氏模量的函数, 它们可一起表示为比模量。玻璃片的几何形状受所用具体工艺的支配, 超出玻璃制造者的控制范围。对于固定的密度, 杨氏模量的增大是有利的, 因为这减小了大玻璃板在运输、处理和热加工过程中表现出的下垂量。类似地, 密度的任何增大都应当伴随杨氏模量成比例地增大, 否则将会导致下垂增大。在一个方面中, 玻璃的密度小于或等于 2.46 克 / 立方厘米。在另一个方面中, 玻璃的密度为 2.37-2.46 克 / 立方厘米。在又一个方面中, 玻璃的杨氏模量为 10-11.0Mpsi, 或者为 10.4-10.8Mpsi。

[0042] 本文描述的玻璃组合物还具有高应变点。高应变点有利于防止平板因为玻璃制造之后的热加工过程中的压紧 / 收缩而变形。在一个方面中, 本文描述的玻璃组合物具有大于或等于 650°C 、或者 $650-695^\circ\text{C}$ 的应变点。在另一个方面中, 本文描述的玻璃组合物具有小于 30ppm、小于 25ppm、小于 20ppm、小于 15ppm、或小于 10ppm 的热压紧。

[0043] 以下讨论用于制备本文描述的玻璃组合物的各组分。在玻璃组合物中, SiO_2 用作碱性玻璃形成剂。在某些方面中, SiO_2 的浓度可以大于 67 摩尔%, 从而为所述玻璃提供适合于平板显示玻璃 (如 AMLCD 玻璃) 的密度和化学耐久性, 以及液相线温度 (液相线粘度), 使得所述玻璃能够通过下拉法 (如熔合法) 成形。关于上限, 一般来说, SiO_2 浓度小于或等于约 70 摩尔%, 使得能够通过常规高容量熔融技术 (例如难熔物熔化器中的焦耳熔融) 对

批料进行熔融。随着 SiO₂ 浓度的增大, 200 泊温度 (熔融温度) 一般上升。在各种应用中, 调节 SiO₂ 浓度, 使得所述玻璃组合物具有小于或等于 1650°C 的熔化温度。

[0044] Al₂O₃ 是用于制造玻璃组合物的另一种玻璃形成剂。其浓度通过 SiO₂+B₂O₃ 的总浓度和所需 RO/Al₂O₃ 比值确定。具体来说, 所述玻璃的 Al₂O₃ 浓度约为 9.5-12 摩尔%。需要这样的水平在液相线温度提供足够的粘度, 从而获得适合于熔合的液相线粘度。使用至少 9.5 摩尔%的 Al₂O₃ 还能改进玻璃的应变点和模量。为了获得大于或等于 1 的 $\Sigma [RO]/[Al_2O_3]$ 比值, 使 Al₂O₃ 的浓度保持低于 12.0 摩尔%, 或者在 9.5-11.5 摩尔%之间。

[0045] B₂O₃ 是玻璃形成剂, 也是帮助熔融和降低熔化温度的熔剂。要获得这些效果, 所述玻璃组合物的 B₂O₃ 浓度等于或大于 8.0 摩尔%。但是, 大量的 B₂O₃ 导致应变点下降 (B₂O₃ 超过 8 摩尔%的每一个百分点对应于约 14°C)、模量和化学耐久性减小。在一个方面中, B₂O₃ 浓度为 8.0-11.0 摩尔%, 或者为 8.5-10.5 摩尔%

[0046] 可操纵 Al₂O₃ 和 B₂O₃ 浓度来实现所需的应变点、模量、耐久性、密度和 CTE, 同时保持所述玻璃的熔融和成形性质。例如, B₂O₃ 增加和 Al₂O₃ 相应减少会降低密度和 CTE, 而 Al₂O₃ 增加和 B₂O₃ 相应减少会提高应变点、模量和耐久性, 只要 Al₂O₃ 的增加不会使 $\Sigma [RO]/[Al_2O_3]$ 比值降低至小于 1 即可。

[0047] 除了玻璃形成剂 (SiO₂、Al₂O₃ 和 B₂O₃) 之外, 所述玻璃组合物还包括至少两种碱土氧化物。在一个方面中, 所述至少两种碱土氧化物包括 MgO 和 CaO, 以及任选的 SrO 和 / 或 BaO。所述碱土氧化物为玻璃提供各种性质, 这些性质对于熔融、澄清、成形和最终应用是很重要的。玻璃中的 MgO 浓度和玻璃的 $\Sigma [RO]/[Al_2O_3]$ 比值会显著影响玻璃性能 (例如可熔性和澄清), $\Sigma [RO]/[Al_2O_3]$ 中 [Al₂O₃] 是 Al₂O₃ 的摩尔百分数, $\Sigma [RO]$ 等于 MgO、CaO、SrO 和 BaO 的摩尔百分数之和。MgO 浓度的增加还使 RO/Al₂O₃ 比值增大至超过 1.0, 这有助于生产无气泡的玻璃。在一个方面中, RO/Al₂O₃ 比值大于或等于 1 且小于或等于 1.25。相对于其他碱土氧化物, MgO 的存在导致较低的密度和 CTE, 以及较高的化学耐久性、应变点和模量。在一个方面中, MgO 浓度大于或等于 1.0 摩尔%且小于 3.7 摩尔%。

[0048] 在碱土氧化物中, 所述玻璃组合物中的 CaO 浓度一般最高。CaO 的存在产生低液相线温度 (高液相线粘度)、高应变点和模量、以及对于平板应用 (如 AMLCD 应用) 而言在最有范围之内的 CTE。与类似水平的 SrO 或 BaO 相比, CaO 还有助于化学耐久性, 作为批料是相对便宜的。在一个方面中, CaO 浓度大于或等于 5.5 摩尔%以获得这些所需的特质。但是, 在高浓度条件下, 与主要的形成玻璃的氧化物和 MgO 相比, CaO 增大了密度和 CTE。因此, 在一个方面中, 本发明玻璃的 CaO 浓度小于或等于 11.2 摩尔%。

[0049] MgO 和 CaO 一起作用使无碱 AMLCD 基板产生理想的物理和流变性质。在某些方面中, 若 MgO 浓度足够高且 CaO 浓度足够低, 则多铝红柱石表现为液相线相, 随着进一步增加 MgO 浓度, 液相线温度非常迅速地提高。因此, 在一个方面中, MgO/CaO 的摩尔比小于或等于 0.7, 以避免多铝红柱石成为液相线相。

[0050] 其余的碱土氧化物 SrO 和 BaO 都能有利于低液相线温度 (高液相线粘度)。因此, 在某些方面中, 所述玻璃组合物将包含至少一种这些氧化物。相对于 MgO 或 CaO, SrO 和 BaO 都使 CTE 和密度增大并降低模量和应变点。其中, BaO 一般对玻璃性质产生的负面影响大于 SrO, 但是 BaO 对液相线温度的影响要大得多, 因此对液相线粘度的影响也大得多。在一个方面中, SrO 和 BaO 的存在水平最高为 2.2 摩尔%, 而不会使物理性质变化超出以上讨论

的所需范围。在另一个方面中, SrO 和 BaO 的存在水平之和最高为 2.7 摩尔%, 而不会损害物理性质和制造特征。这些升高的浓度有助于获得足够高的液相线粘度, 使得可以通过下拉法使玻璃成形。

[0051] 碱土氧化物之间的相互影响产生非常复杂的液相线和物理性质依赖性。在一个方面中, 当 B_2O_3 、 SiO_2 和 RO/Al_2O_3 处于上述范围之内时, 可通过下式表示碱土氧化物的量:

$$[0052] \quad 2.5MgO+5CaO+6SrO+7BaO \leq 59$$

[0053] 其中这些氧化物按摩尔百分数计。这种重量关系是依据这些氧化物对物理性质的影响产生的。例如, BaO 的重量含量高, 是因为它非常有助于 CTE 和密度, 而 MgO 的重量含量低, 反映了对这些属性的比较平和或有利的影晌。

[0054] 除了以上组分之外, 本文描述的玻璃组合物可包含其他氧化物, 以调节所述玻璃的各种物理、熔融、澄清和成形属性。这些其他氧化物的例子包括但并不限于: TiO_2 、 MnO 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 MoO_3 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、或它们的任何组合。在一个方面中, 这些氧化物各自的量小于或等于 2.0 摩尔%, 它们的总合并浓度小于或等于 5.0 摩尔%。所述玻璃组合物还可包含各种污染物, 这些污染物与批料相关以及 / 或者通过用来生产所述玻璃的熔融、澄清和 / 或成形设备引入玻璃中, 这些污染物例如是 Fe_2O_3 和 ZrO_2 。所述玻璃还可包含 SnO_2 , 所述 SnO_2 是使用锡氧化物电极的焦耳熔融, 以及 / 或者通过含锡批料 (如 SnO_2 、 SnO 、 $SnCO_3$ 、 SnC_2O_4 等) 的结果。

[0055] 所述玻璃组合物一般是无碱的; 但是, 所述玻璃还可包含一些碱金属污染物。但是, 对于 AMLCD 应用, 碱金属含量应当保持低于 0.1 摩尔%, 以避免因为碱金属离子从玻璃扩散至 TFT 的硅中而对薄膜晶体管 (TFT) 性能造成负面影响。如本文所用, “无碱玻璃” 是总碱金属浓度小于或等于 0.1 摩尔% 的玻璃, 其中所述总碱金属浓度是 Na_2O 、 K_2O 和 Li_2O 浓度之和。优选总碱金属浓度小于或等于 0.07 摩尔%。

[0056] 如以上讨论的, 根据本发明, 已经发现 $\Sigma [RO]/[Al_2O_3]$ 比值大于或等于 1 可改善澄清 (即, 从已熔融的批料去除气态夹杂物)。这种改善使得可以使用更为环境友好的澄清配方包。例如, 以氧化物为基准, 所述玻璃组合物可具有一种或多种以下组成特征:

[0057] (i) As_2O_3 浓度最高为 0.05 摩尔%;

[0058] (ii) Sb_2O_3 浓度最高为 0.05 摩尔%; 和 / 或

[0059] (iii) SnO_2 浓度至少为 0.01 摩尔%。

[0060] As_2O_3 是用于 AMLCD 玻璃的最有效的高温澄清剂, 在某些方面中, As_2O_3 可用于澄清的原因在于其优越的澄清性质。另外, 如果熔融系统包括玻璃与铂或铂合金直接接触的区域, 并且如果铂外表的界面包含空气或潮湿空气, 则氢在高温下会通过铂到达空气界面, 留下富氧气泡。 As_2O_3 在或多或少以氧生成速率消耗气泡中的氧, 从而消除最终玻璃的气态缺陷方面特别优秀。但是, As_2O_3 有毒, 从而要求在玻璃制造过程中进行特殊的操作。加入基础玻璃中的时候, As_2O_3 通常提高液相线温度, 因此, 必须使其控制缺陷的用途与其对液相线粘度的影响平衡。因此, 在一个方面中, 进行澄清时不使用显著量的 As_2O_3 , 即, 完成的玻璃最多含有 0.05 摩尔% 的 As_2O_3 。优选不向所述玻璃中有意地添加 As_2O_3 。在这个方面中, 完成的玻璃通常含有最多 0.005 摩尔% 的 As_2O_3 , 其来源是批料以及 / 或者用于熔融批料的设备中存在的污染物。

[0061] Sb_2O_3 有助于澄清并抑制玻璃 -Pt 界面处的富氧气泡。从两个方面考虑它明显不

如神有效。因此,通常要求较高的浓度以获得与 As_2O_3 相同的影响。虽然毒性不象 As_2O_3 那样大,但是 Sb_2O_3 也有毒,要求特殊的处理。另外,与使用 As_2O_3 或 SnO_2 作为澄清剂的玻璃相比, Sb_2O_3 使密度升高,使 CTE 升高,并降低应变点。对于在指定组合物中以适当浓度使用的 Sb_2O_3 ,为了使物理性质保持在上述范围之内,每摩尔百分数的 Sb_2O_3 使 BaO 浓度减小 1 摩尔%,或者每摩尔百分数的 Sb_2O_3 使 SrO 浓度减小 1.5 摩尔%。 Sb_2O_3 对粘弹性的影响与 B_2O_3 类似,在所有温度都降低粘度。但是, Sb_2O_3 可降低铝硅酸盐晶体的稳定性,从而延伸石英的液相线至较低 SiO_2 浓度。这是改进液相线粘度的有利结果。如果使用 Sb_2O_3 作为澄清剂或者作为抑制铂系统中形成水泡的手段,则其浓度优选保持低于 0.4 摩尔%,更优选等于或低于 0.3 摩尔%。

[0062] 在某些优选的实施方式中,进行澄清时不使用显著量的 Sb_2O_3 ,即,完成的玻璃含有最多 0.05 摩尔%的 Sb_2O_3 。优选在澄清所述玻璃时并不有目的地使用 Sb_2O_3 。在这些情况中,完成的玻璃通常含有最多 0.005 摩尔%的 Sb_2O_3 ,其来源是批料以及/或者用于熔融批料的设备中存在的污染物。

[0063] 与 As_2O_3 和 Sb_2O_3 澄清相比,锡澄清(即 SnO_2 澄清)仍然不太有效,其吸收氢渗透产生的氧的能力仍然受到较大的限制;但是 SnO_2 是没有已知的有害性质的普遍存在的材料。另外,多年来,通过在用于这些玻璃的批料的焦耳熔融中使用锡氧化物电极, SnO_2 已经成为 AMLCD 玻璃的组分。当玻璃用于制造液晶显示器时, AMLCD 玻璃中存在 SnO_2 并没有导致任何已知的负面影响。但是,以高浓度使用时, SnO_2 会在 AMLCD 玻璃中形成晶体缺陷。因此,完成的玻璃中的 SnO_2 浓度优选小于或等于 0.15 摩尔%。

[0064] 可单独使用锡澄清,或者在需要时与其他澄清技术组合。例如,锡澄清可以与卤化物澄清(如溴澄清)组合。其他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。在其他方面中,这些其他澄清技术可以单独使用,或者以不使用锡澄清的任何组合方式使用。类似地,加入 SnO_2 可减少 As_2O_3 和/或 Sb_2O_3 ,由此获得更为环境友好的玻璃。在所有这些情况中,将 $\Sigma [RO]/[Al_2O_3]$ 比值、MgO 浓度、和 MgO/CaO 比值保持在以上讨论的范围之内使得澄清过程能更简单地进行并且更为有效。

[0065] 本文描述的玻璃可以使用本领域中已知的各种技术制造。在一个方面中,使用下拉法例如熔合下拉法制造玻璃。在一个方面中,本文描述的是用于通过下拉法生产无碱玻璃板的方法,所述方法包括选择、熔融和澄清批料,使得构成所述玻璃板的玻璃包含 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、MgO、CaO 和 BaO,以氧化物为基准,所述玻璃包含:

[0066] SiO_2 67.0-70.0

[0067] B_2O_3 8.0-11.0

[0068] Al_2O_3 9.5-12.0

[0069] MgO < 3.7

[0070] CaO 5.5-11.2

[0071] SrO \leq 2.2

[0072] BaO \leq 2.2

[0073] MgO/CaO \leq 0.7

[0074] 其中

[0075] (a) $1.0 \leq \Sigma (MgO+CaO+SrO+BaO)/(Al_2O_3) \leq 1.25$, 其中 Al_2O_3 、MgO、CaO、SrO 和 BaO

表示代表氧化物组分的摩尔百分数；

[0076] (b) $2.5\text{MgO}+5\text{CaO}+6\text{SrO}+7\text{BaO} \leq 59$;和

[0077] (c) 进行澄清时既不使用显著量的砷也不使用显著量的锑 ;和

[0078] (d) 由已熔融和澄清的批料通过下拉法生产的 50 个连续玻璃板组,所述玻璃板包含的平均气态夹杂物水平小于 0.10 个气态夹杂物 / 立方厘米,其中该组中各板的体积至少为 500 立方厘米。

[0079] 在一个方面中,由已熔融和澄清的批料通过下拉法生产的 50 个连续玻璃板组的平均气态夹杂物水平小于 0.05 个气态夹杂物 / 立方厘米,其中该组中各板的体积至少为 500 立方厘米。

[0080] 本文可使用下拉板拉制法,尤其是授予 Dockerty 的美国专利第 3338696 和 3682609 号中所述的熔合法,这些专利通过参考结合于此。与其他成形方法如浮法相比,出于一些理由优选熔合法。首先,由熔合法制造的玻璃基板不需要抛光。目前的玻璃基板抛光能生产平均表面粗糙度大于约 0.5 纳米 (Ra) 的玻璃基板,所述平均表面粗糙度由原子力显微镜测量。由熔合法生产的玻璃基板的平均表面粗糙度(由原子力显微镜测量)小于 0.5 纳米。该基板还具有由光延迟测量的小于或等于 150psi 的平均内应力。本文描述的玻璃组合物可用于制造各种玻璃制品。例如,本文描述的玻璃组合物可用于制造用于液晶显示器如 AMLCD 的基板。

实施例

[0081] 提出以下实施例以说明根据所揭示主题的方法和结果。这些实施例并不意在包括本文所揭示主题的全部方面,而是说明代表性的方法和结果。这些实施例并不意在排除对本领域技术人员而言显而易见的本发明的等同项和变化形式。

[0082] 已经努力确保关于数字(如量、温度等)的准确性,但是应当考虑一些误差和偏差。除非有另外的指明,否则,份数是重量份,温度以 $^{\circ}\text{C}$ 为单位或者为环境温度,压力等于或接近大气压。存在反应条件的许多变化和组合,例如组分浓度、温度、压力、以及可用于优化所述过程获得的产物纯度和产量的其他反应范围和条件。优化这些过程条件只需要合理和常规的实验。

[0083] 实施例 1- 制备测试样品

[0084] 通过以下步骤制备测试玻璃样品:在 Pt 坩埚中在 1600-1650 $^{\circ}\text{C}$ 熔融合适批料 6 小时或更长,将其倒在钢板上,然后在约 720 $^{\circ}\text{C}$ 退火。根据玻璃领域的常规技术确定表 1 中的玻璃性质。因此,通过纤维伸长技术(分别是 ASTM 文献 E228-85 和 C336),确定 0-300 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内的线性热膨胀系数(CTE,以 $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 表示)和应变点(以 $^{\circ}\text{C}$ 表示)。通过阿基米德方法(ASTM C693) 测量密度,以克 / 立方厘米表示。报告时,采用 Fulcher 方程式拟合,以旋转柱体粘度计(ASTM C965-81) 测量的高温粘度数据计算以 $^{\circ}\text{C}$ 表示的熔融温度(定义为玻璃熔体表现出 200 泊粘度时的温度)。使用 ASTM C829-81 的标准梯度舟液相线方法测量以 $^{\circ}\text{C}$ 表示的玻璃的液相线温度。这包括将粉碎的玻璃颗粒置于铂舟中,将该舟置于具有梯度温度区域的熔炉中,在合适的温度区域中加热该舟 24 小时,通过显微镜检测玻璃内部出现晶体时的最高温度的方式进行确定。由液相线温度和 Fulcher 方程式的系数确定以泊表示的液相线粘度。使用 ASTM E1875-00e1 中提出的常规类型的共振超声波谱技术确定以

Mpsi 表示的杨氏模量值。

[0085] 在本申请中,参考了多种出版物。这些出版物以其全部揭示内容通过参考结合在本申请中,从而更全面地描述本文所述的化合物、组合物和方法。

[0086] 可以对本文描述的材料、方法和制品进行各种修改和变化。通过考虑本文揭示的材料、方法和制品的说明和实施,本文描述的材料、方法和制品的其他方面将是显而易见的。应该认为说明书和实施例是示例性的。

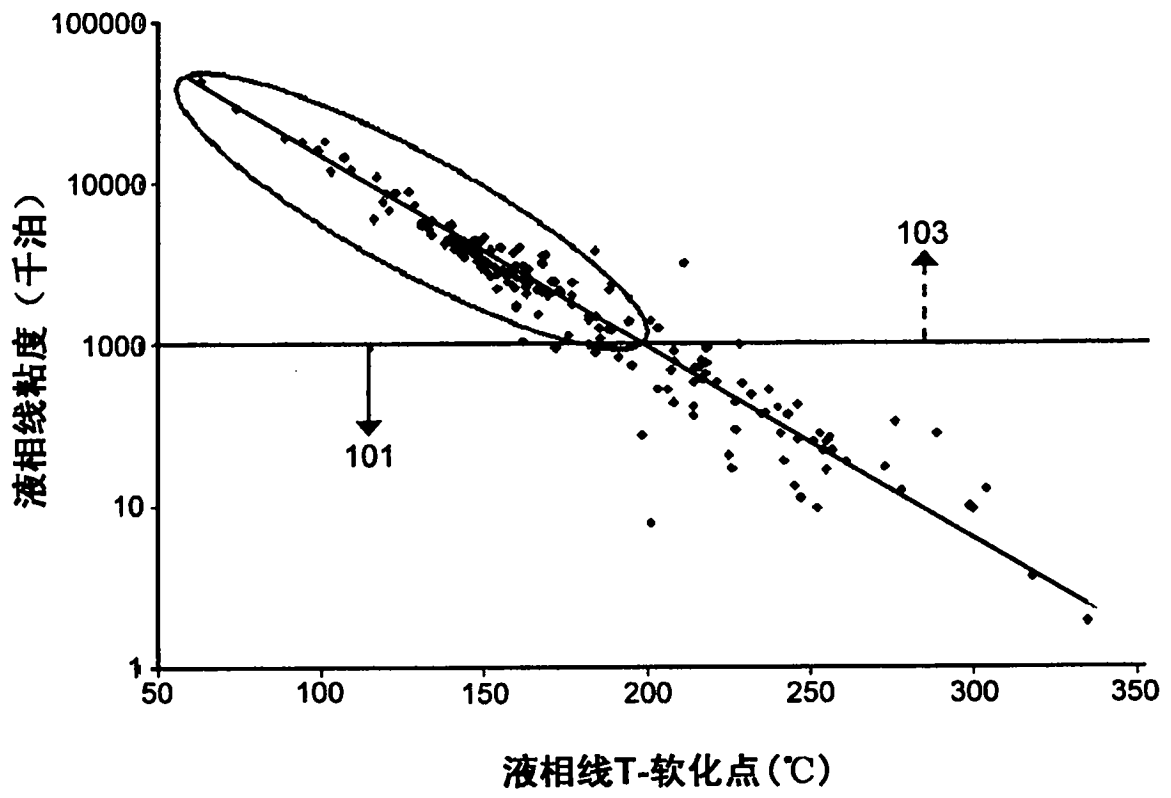


图 1