



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I619683 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：103102002

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 20 日

(51)Int. Cl. : C03B23/035 (2006.01)

B29C33/38 (2006.01)

(30)優先權：2013/01/21 美國

61/754,798

(71)申請人：康寧公司(美國) CORNING INCORPORATED (US)

美國

(72)發明人：霍恩克利斯鄧馬利耶 HORN, KRISTEN MARIE (US)；萊曼大衛邁倫 LINEMAN, DAVID MYRON (US)；莫里斯凱文湯瑪士 MORRIS, KEVIN THOMAS (US)；王文昭 WANG, WENCHAO (US)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

(56)參考文獻：

TW 201217571A1

CN 1591632A

CN 101980983A

CN 102167507A

US 1575122

US 5756130

US 5964916

US 2002/054976A1

審查人員：林春佳

申請專利範圍項數：22 項 圖式數：2 共 30 頁

(54)名稱

用於光學品質玻璃之形成上的高純度鎳模具

HIGH PURITY NICKEL MOLDS FOR OPTICAL QUALITY GLASS FORMING

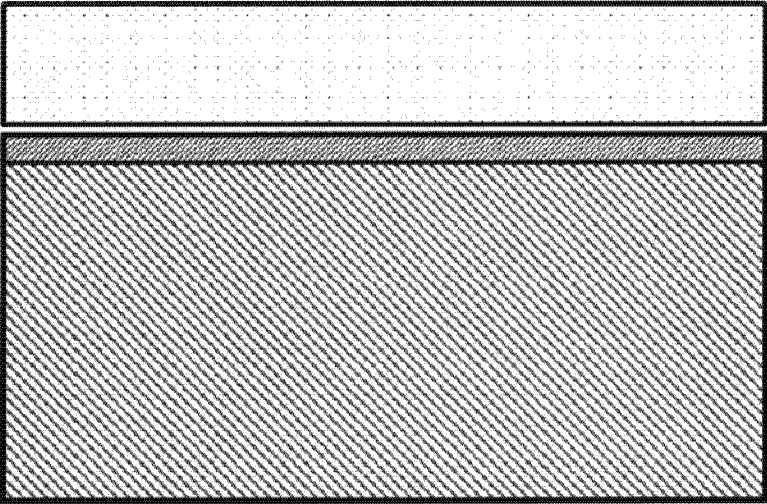
(57)摘要

本揭示案係關於用於形成三維玻璃基板之高純度鎳模具以及用於製造三維玻璃基板之方法。該模具之組成物最小化該等經形成玻璃基板之缺陷，從而提供用於電子設備應用之光學品質成形玻璃製品。

The present disclosure relates to high purity nickel molds for use in forming three dimensional glass substrates, along with methods of making three dimensional glass substrates. The mold compositions minimize imperfections in the formed glass substrates providing optical quality shaped glass articles for use in electronics applications.

指定代表圖：

第1圖



玻璃

氧化鎳

純鎳

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用於光學品質玻璃之形成上的高純度鎳模具

High Purity Nickel Molds for optical Quality glass forming

【相關申請案之交叉引用】

● 【0001】 本申請案根據專利法主張 2013 年 1 月 21 日提出申請之美國臨時申請案第 61/754,798 號之優先權權益，且本申請案有關於同時在 2014 年 1 月 17 日提出申請且亦根據專利法主張 2013 年 1 月 21 日提出申請之美國臨時申請案第 61/754,798 號之優先權的待決美國申請案「Molds for Shaping Glass and Methods for Making the Same」，兩個申請案之內容為本案之依據並且全部以引用之方式併入本文。

【技術領域】

● 【0002】 本說明書係關於用於形成三維玻璃基板之模具及用於形成三維玻璃基板之方法。

【先前技術】

【0003】 在現代電子裝置中對具有極高位準表面品質之薄三維玻璃基板之當前需求引起需要找到在商業上能夠提供無缺陷成形玻璃基板之新材料及製程。成形玻璃的形成大體上係指高溫度製程，該等製程包含將待形成之玻璃加熱至玻璃可受操縱之溫度以及隨後使玻璃符合模具以獲得設計之形狀。

成形玻璃基板之傳統方法包括電視顯像管形成（其中軟化玻璃膏球壓制於凸模與凹模之間）及瓶形成（其中玻璃經吹制在一對中空模具中）。

【0004】 在成形操作中，模具材料選擇通常為成功之關鍵。為了最佳化形成的玻璃製品之形狀及表面品質，模具材料必須：1）在製程溫度下具有優良抗氧化性及抗腐蝕性；2）與玻璃具有最少的反應（無黏附）；及3）在製程溫度下足夠堅固以抵抗由於形成力的變形及扭曲。

【0005】 實際上，可能難以選擇滿足所有上述要求的一種材料。一種解決方案為在模具表面上塗覆塗層以組合各種材料的優點，從而使形成成功。現今，經塗佈的模具最常用於玻璃形成工業中。未經塗佈的模具（或裸模具）很少使用且限於低端玻璃產品，諸如瓶子及某種不要求高表面品質的玻璃器皿。若使用裸模具，則一般施用某一位準之潤滑以有助於形成製程及保持表面品質。該等潤滑劑難以一致塗覆且需要二次清潔步驟以移除。對於高端產品，尤其是光學品質產品，諸如壓制形成的相機鏡頭，吾人認為塗層是必不可少的。

【0006】 儘管塗層有助於面對玻璃形成製程中之挑戰，但塗層產生新的問題。舉例而言，塗層可增加大量成本及增加管理製程的新變量。更重要的是，塗層常常在操作中退化且喪失功能，從而限制模具之使用壽命及迫使頻繁的重新塗佈。因此，在高端、高品質玻璃基板領域，存在對獲得在商業上能夠提供無缺陷成形玻璃基板的較佳模具材料的未滿足需求。

【發明內容】

【0007】 第一態樣包含用於成形玻璃之基板，該基板包含：具有成形表面之模具，其中該模具包含大於 93%之鎳；在成形表面上之氧化鎳層，其中該氧化鎳層具有約 200 nm 至約 20 μm 之厚度。在替代方案中，氧化鎳層可具有約 500 nm 至約 20 μm 或約 2 μm 至約 8 μm 之平均厚度。在一些實施例中，模具包含至少約 97%之鎳，或替代地包含約 93%至約 99.99%之鎳。在一些態樣中，模具之成形表面在 1 cm 之評估長度內可具有約 1 nm 至約 3 μm 或替代地小於 3 μm 、1 μm 或 500 nm 之均方根表面粗糙度 (R_{RMS})。在其他所實施態樣中，模具之成形表面在 1 cm 之評估長度內具有小於 100 nm、40 nm 或 20 nm 之波紋高度 (W_a)。

【0008】 另外，本文中所實施基板可進一步包含小於 1 莫耳%之 Cu、Fe、Mn、C、Si、S、Mg、Al 或 Ti 中之一或更多者、小於 1 莫耳%之 Cu、Fe、Mn、C、Si、S、Mg、Al 及 Ti、小於 0.5 莫耳%之 Cu、Fe、Mn、C、Si、S、Mg、Al 或 Ti 中之一或更多者，或小於 0.5 莫耳%之 Cu、Fe、Mn、C、Si、S、Mg、Al 及 Ti。

【0009】 另一態樣包含一種成形玻璃板之方法，該方法包含：將玻璃板置放在基板上，該基板包含：具有成形表面之模具，其中該模具包含大於 93%之鎳；及成形表面上之氧化鎳層，其中該氧化鎳層具有約 200 nm 至約 20 μm 之厚度；將玻璃板及/或基板加熱到足以允許成形玻璃板之溫度；及施加負壓、正壓、負力或正力至玻璃板以產生成形玻璃板。在一

些實施例中，足以允許成形玻璃板之溫度對應於玻璃板具有 10^7 泊至 10^{11} 泊之黏度之溫度或介於玻璃之退火點及軟化點之間的溫度。在一些實施例中，玻璃板之溫度為約 20°C 或大於向玻璃板施加負壓、正壓、負力或正力以產生成形玻璃板時基板之溫度。在一些實施例中，玻璃板之溫度為約 50°C 至約 250°C ，該溫度大於向玻璃板施加負壓、正壓、負力或正力以產生成形玻璃板時基板之溫度。

【0010】 在一些所實施方法中，玻璃板包含硼矽酸鹽玻璃、鹼石灰玻璃或鋁矽酸鹽玻璃。在該等實施例中之一些實施例中，玻璃為鋁矽酸鹽玻璃且包含約 50 莫耳%至約 75 莫耳%之 SiO_2 、約 5 莫耳%至約 30 莫耳%之 Al_2O_3 及約 10 莫耳%至約 25 莫耳%之 Na_2O 。在其他實施例中，鋁矽酸鹽玻璃進一步包含約 7 莫耳%至約 26 莫耳%之 Al_2O_3 、0 莫耳%至約 9 莫耳%之 B_2O_3 、約 11 莫耳%至約 25 莫耳%之 Na_2O 、0 莫耳%至約 2.5 莫耳%之 K_2O 、0 莫耳%至約 10 莫耳%之 MgO 及 0 莫耳%至約 5 莫耳%之 CaO 。在一些實施例中，鋁矽酸鹽玻璃包含約 60 莫耳%至約 70 莫耳%之 SiO_2 、約 6 莫耳%至約 14 莫耳%之 Al_2O_3 、0 莫耳%至約 15 莫耳%之 B_2O_3 、0 莫耳%至約 15 莫耳%之 Li_2O 、0 莫耳%至約 20 莫耳%之 Na_2O 、0 莫耳%至約 10 莫耳%之 K_2O 、0 莫耳%至約 8 莫耳%之 MgO 、0 莫耳%至約 10 莫耳%之 CaO 、0 莫耳%至約 5 莫耳%之 ZrO_2 、0 莫耳%至約 1 莫耳%之 SnO_2 、0 莫耳%至約 1 莫耳%之 CeO_2 、小於約 50 ppm 之 As_2O_3 及小於約 50 ppm 之 Sb_2O_3 ，其中 $12 \text{ 莫耳}\% \leq \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 20 \text{ 莫耳}\%$ 且 $0 \text{ 莫耳}\% \leq \text{MgO} + \text{CaO}$

≤ 10 莫耳%。

【0011】 上文描述之所實施方法中使用的基板可替代地包含氧化鎳層，該氧化鎳層具有約 500 nm 至約 20 μm 或約 2 μm 至約 8 μm 之平均厚度。在一些所實施方法中，模具包含至少約 97% 之鎳或替代地包含約 93% 至約 99.99% 之鎳。在其他方法中，模具之成形表面在 1 cm 之評估長度內可具有約 1 nm 至約 3 μm 或替代地小於 3 μm 、1 μm 或 500 nm 之均方根表面粗糙度 (R_{RMS})。在其他所實施方法中，模具之成形表面在 1 cm 之評估長度內具有小於 100 nm、40 nm 或 20 nm 之波紋高度 (W_a)。另外，所描述方法中使用的基板可進一步包含小於 1 莫耳% 之 Cu、Fe、Mn、C、Si、S、Mg、Al 或 Ti 中之一或更多者、小於 1 莫耳% 之 Cu、Fe、Mn、C、Si、S、Mg、Al 及 Ti、小於 0.5 莫耳% 之 Cu、Fe、Mn、C、Si、S、Mg、Al 或 Ti 中之一或更多者，或小於 0.5 莫耳% 之 Cu、Fe、Mn、C、Si、S、Mg、Al 及 Ti。

【0012】 另一態樣包含藉由上文製程中之任一製程製造的成形玻璃製品。

【0013】 應理解，以上一般描述與以下詳細描述兩者僅為本發明之示例，且意欲提供用於理解所請求之本發明之本質與特徵的概覽或框架。包括隨附圖式以提供對本發明的進一步理解，且隨附圖式併入本說明書中並構成本說明書之一部分。圖式圖示本發明之各種實施例且與描述一起用於解釋本發明之原理及操作。

【圖式簡單說明】

【0014】 下文為對隨附圖式中之圖式的描述。圖式不必按比例繪製，且圖式之某些特徵及某些視圖可為清晰與簡潔起見按比例誇示或示意性地圖示。

【0015】 第 1 圖為一個實施例之圖式，在該實施例中，鎳模具在表面上包含氧化鎳層。氧化鎳可經由高溫度形成操作形成。鎳-氧化鎳模具具有優良防黏附特徵，該特徵為形成之玻璃提供優越表面品質。

【0016】 第 2 圖圖示比較具有各種組成物之鎳模具的顯微圖。第 2A 圖為 Ni201（與 Ni200 類似）之顯微圖，該顯微圖圖示表面上之夾雜物。第 2B 圖為 Ni270（較純的 Ni）之顯微圖，該顯微圖具有較少夾雜物且觀測到之夾雜物具有小得多的尺寸。

【實施方式】

【0017】 可參考以下具體描述、圖式、實例及申請專利範圍及以上各者之先前描述及以下描述更容易地理解本實施例。然而，在揭示及描述本文組成物、製品、裝置及方法之前，應理解，除非另有說明，本說明書並不限於所揭示之特定組成物、製品、裝置及方法，因為此等組成物、製品、裝置及方法無疑是可變化的。亦應理解，本文中所用術語僅用於描述特定態樣之目的且不意欲用於限制。

【0018】 以下描述經提供用作可行教示。為此，相關領域之技術人員將認識到且瞭解，可對本文中描述之各種實施例作出許多改變，同時仍獲得有益結果。亦將顯而易見的是，所要益處中的一些益處可藉由選擇一些特徵而不使用其他特徵

來獲得。因此，此技術領域中之工作人員將認識到，對本實施例之許多修改及改編在某些情況下係可能的且甚至可為合意的，且該等修改及改編為本說明書之一部分。因此，以下描述經提供作為說明且不應被視為限制。

【0019】 揭示材料、化合物、組成物及組分，該等材料、化合物、組合物及組分可用於、可共同用於、可準備用於所揭示方法及組成物或為所揭示方法及組成物之實施例。本文揭示該等材料及其他材料，且應理解，當揭示該等材料之組合、子集、相互作用、群組等而可能未明確揭示該等化合物之每一、各種、各別及共同組合及排列之特定參考時，本文特定設想並描述每一者。因此，若揭示一類取代物 A、取代物 B 及取代物 C 且揭示一類取代物 D、取代物 E 及取代物 F 以及組合實施例 A-D 之實例，則個別地及共同地設想每一者。因此，在此實例中，特定地設想組合 A-E、組合 A-F、組合 B-D、組合 B-E、組合 B-F、組合 C-D、組合 C-E 及組合 C-F 中之每一組合且應將每一組合考慮為自 A、B 及 C 之揭示內容、D、E 及 F 之揭示內容以及示例性組合 A-D 之揭示內容揭示。同樣，亦特定地設想及揭示該等材料中之任何子集或組合。因此，舉例而言，特定地設想 A-E、B-F 及 C-E 之子群組，且該子群組應考慮為自 A、B 及 C 之揭示內容、D、E 及 F 之揭示內容以及示例性組合 A-D 之揭示內容揭示。此概念適用於本揭示案之所有態樣，包括（但不限於）組成物之任何組分及製造所揭示組成物及使用所揭示組成物之方法中的步驟。因此，若存在各種可執行之額外步驟，則應理解，該等額外步

驟中之每一步驟可由所揭示方法之任何特定實施例或實施例之組合實施，且應理解，特定地設想每一此組合且應將每一此組合考慮為已揭示。

【0020】 在此說明書中且在以下申請專利範圍中，將參考眾多術語，該等術語將界定為具有本文詳細說明之意義。

【0021】 除非另有規定，術語「約」涉及範圍中之所有術語。舉例而言，約 1、2 或 3 等效於約 1、約 2 或約 3，且進一步包含約 1 至 3、約 1 至 2 及約 2 至 3。所揭示之用於組成物、組分、成分、添加劑及相似態樣之特定及較佳值以及該等值之範圍僅用於說明；該等值及該等範圍不排除其他所界定之值或所界定範圍內之其他值。本揭示案之組成物及方法包括具有本文所描述之值、特定值、更特定之值及較佳值中之任何值或任何組合的各者。

【0022】 除非另有說明，本文所使用之不定冠詞「一」及不定冠詞相應定冠詞「該」意謂至少一個或一或更多個。

【0023】 如本文所使用，術語「基板」描述可形成為三維結構的玻璃板。

【0024】 本文的實施例包含基於鎳金屬的模具，該等模具可用於形成三維玻璃基板。玻璃基板可用作用於電子裝置（諸如電話、電子板、電視等）之前蓋板及/或後蓋板。在該等電子設備應用中，玻璃基板之形狀及表面品質需要處於極嚴格容限內，以不僅提供美學吸引力，還最小化玻璃表面之弱點、潛在電子設備問題並且最小化成本。

【0025】 第一態樣包含具有高純度之鎳模具（諸如商業用純

鎳) 以用於形成三維玻璃基板。如下文所描述，高純度及超高純度鎳金屬具有優良的抗高溫氧化性和抗高溫腐蝕性，以及與軟化玻璃接觸時的優良的防黏附性。高純度及超高純度鎳相對較軟且因此被認為對於傳統玻璃形成操作而言不夠堅固。然而，因為所實施製程不在模具上施加大力，所以允許以新穎之方式使用該等材料。

【0026】 在一個實施例中，鎳模具包含高純度鎳。高純度鎳模具使得形成光學品質玻璃製品成為可能。如本文中所使用，高純度鎳模具包含具有以下組成物之模具：該組成物包含至少 93%、95%、97%、98%、99%、99.5%、99.9%、99.95% 或 99.99% 之鎳。在一些實施例中，高純度鎳模具包含具有以下組合物之模具：該組合物包含約 93% 至約 99.99% 之鎳、約 95% 至約 99.99% 之鎳、約 97% 至約 99.99% 之鎳、約 98% 至約 99.99% 之鎳、約 99% 至約 99.99% 之鎳、約 99.5% 至約 99.99% 之鎳、約 99.9% 至約 99.99% 之鎳、約 95% 至約 99.95% 之鎳、約 97% 至約 99.95% 之鎳、約 98% 至約 99.95% 之鎳、約 99% 至約 99.95% 之鎳、約 99.5% 至約 99.95% 之鎳、約 99.9% 至約 99.95% 之鎳、約 95% 至約 99.9% 之鎳、約 97% 至約 99.9% 之鎳、約 98% 至約 99.9% 之鎳、約 99% 至約 99.9% 之鎳、約 99.5% 至約 99.9% 之鎳、約 95% 至約 99.5% 之鎳、約 97% 至約 99.5% 之鎳、約 98% 至約 99.5% 之鎳、約 99% 至約 99.5% 之鎳、約 95% 至約 99% 之鎳、約 97% 至約 99% 之鎳、約 98% 至約 99% 之鎳、約 95% 至約 98% 之鎳、約 97% 至約 98% 之鎳或約 95% 至約 97% 之鎳。

【0027】 在一些實施例中，模具包含超高純度鎳。如本文中所使用，超高純度鎳模具包含具有以下組成物之模具：該組成物包含至少 99%、99.5%、99.9%、99.95%或 99.99%之鎳。在一些實施例中，超高純度鎳模具包含具有以下組成物之模具：該組成物包含約 99%至約 99.99%之鎳、約 99.5%至約 99.99%之鎳、約 99.9%至約 99.99%之鎳、約 99%至約 99.95%之鎳、約 99.5%至約 99.95%之鎳、約 99.9%至約 99.95%之鎳、約 99.5%至約 99.95%之鎳、約 99%至約 99.9%之鎳、約 99.5%至約 99.9%之鎳或約 99%至約 99.5%之鎳。

【0028】 本文中可使用之鎳組成物之實例包括但不限於商用之等級為 200 之純鎳（99.6%之 Ni、0.04%之 C）、等級為 201 之純鎳（99.6%之 Ni、最多 0.02%之 C）、等級為 205 之純鎳（99.6%之 Ni、0.04%之 C、0.04%之 Mg）、等級為 212 之純鎳（97.0%之 Ni）、等級為 222 之純鎳（99.0%之 Ni）、等級為 233 之純鎳（99%之 Ni）及等級為 270 之純鎳（99.97%之 Ni）（參見例如 ASM SPECIALTY HANDBOOK: NICKEL, COBALT AND THEIR ALLOYS, #06178G（ASM International 2000）中之 Special-Purpose Nickel Alloys，該文章全文以引用之方式併入本文中）。

【0029】 在另一態樣中，鎳模具進一步包含氧化鎳塗層。形成在鎳模具上的氧化鎳塗層具有約 200 nm 至約 20 μm 、約 500 nm 至 15 μm 、約 1 μm 至 12 μm 、約 2 μm 至 10 μm 或約 3 μm 至 5 μm 之厚度。在一些實施例中，形成在鎳模具上的氧化鎳塗層具有 100 nm、200 nm、300 nm、400 nm、500 nm、750 nm、

1 μm 、2 μm 、3 μm 、4 μm 、5 μm 、6 μm 、7 μm 、8 μm 、9 μm 、10 μm 、12 μm 、15 μm 、18 μm 或 20 μm 之厚度。

【0030】 鎳模具具有三維成形結構。模具之表面結構可顯示變化或缺陷。表面結構之可能分量描述於 *Surface Texture (Surface Roughness, Waviness, and Lay)*，ASME B46-1-2003 (ASME, 2003)中。詳言之，實際表面可包含形狀誤差、裂紋、花紋、粗糙度、表面紋理及/或波紋。表面紋理為表面典型的某些偏差（諸如粗糙度及波紋）的複合物。粗糙度一般描述為表面紋理的「更精細不規則性」，該等不規則性通常由生產製程或材料條件之固有動作，諸如拋光或研磨。本文的實施例可具有經由使用 600、700、800、1000、1200、1500、1800 或 2000 砂磨料拋光而修整的表面。在一些實施例中，磨料為 SiC 或 Al_2O_3 。可藉由下式描述以評估長度 L 自中線量測之輪廓高度偏差的均方根平均值：

$$R_{\text{RMS}} = \left\{ \frac{1}{L} \int_0^L Z(x)^2 dx \right\}^{1/2}.$$

就大波紋背景而言，可篩選輪廓以減弱輪廓之波紋態樣，從而獲得可用以決定均方根粗糙度之粗糙度輪廓。在一些實施例中，如經由 3D 光學表面儀（例如，ZYGO® ZEMAPPER™ 光學表面儀）量測，模具表面之均方根粗糙度（ R_{RMS} ）在 1、2、5 或 10 cm 之評估長度內為約 1 nm 至約 3 μm 。在一些實施例中， R_{RMS} 在 1 cm 之評估長度內小於約 0.5 nm、1 nm、2 nm、5 nm、10 nm、20 nm、50 nm、100 nm、200 nm、500 nm、0.75 μm 、1 μm 、2 μm 或 3 μm 。

【0031】 或者，波紋描述表面紋理之大間隔分量，該分量在結構上可為週期性的，亦即，在外觀上為正弦曲線的。波紋高度 W_a 描述經修改表面輪廓之峰穀高度，藉由篩選、平滑化等自該經修改表面輪廓移除粗糙度及部分形狀。在一些實施例中， W_a 在 1 cm 之評估長度內為約 1 nm 至約 100 nm。在一些實施例中， W_a 在 1 cm 之評估長度內為小於約 1 nm、2 nm、5 nm、10 nm、20 nm、40 nm、60 nm、80 nm 或 100 nm。

● 【0032】 本文所描述組成物使得用未經塗佈模具形成光學品質玻璃製品成為可能。在一些實施例中，高純度鎳模具及超高純度鎳模具為未經塗佈的且以未經塗佈形式用於本文所描述製程中。

● 【0033】 在另一態樣中，使用高純度鎳模具及超高純度鎳模具形成之基板具有減小數目之缺陷。理想地，部件之形成狀態品質將與形成部件之玻璃板一樣良好。對於最經濟之製程而言，需要在無需形成狀態表面之進一步改進或拋光的情況下達成該表面品質。如本文中所使用，缺陷包括但不限於凹痕（玻璃表面中之凹陷）、表面裂縫/裂紋、氣泡、碎屑、凸紋、碎粒、可觀測之晶體、褶皺、顆粒、結石及條紋。在一些實施例中，存在小於 50、40、30、20、10、5、4、3、2 或 1 之平均值之缺陷，該等缺陷在任何表面上之 25 mm × 25 mm 之區域內在 1000 lux 下可由肉眼觀測到。在一些實施例中，存在小於 50、40、30、20、10、5、4、3、2 或 1 之平均值之缺陷，該等缺陷在任何表面上之 25 mm × 25 mm 之區域內的

最大尺寸為 150 μm（在 1000 lux 下由光學顯微鏡量測）。在

一些實施例中，缺陷之最大尺寸為 1、2、3、5、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、125 或 150 μm 。

【0034】 在另一態樣中，使用高純度鎳模具及超高純度鎳模具形成之基板基本上無缺陷。「基本上無缺陷」意謂在表面中不存在直徑大於 150 μm （由光學顯微鏡技術量測）之壓痕（或凹痕）。在一些實施例中，存在小於 50、40、30、20、10、5、4、3、2 或 1 之平均值之壓痕（或凹痕），該等壓痕（凹痕）在任何表面上之 25 mm $\times$ 25 mm 之區域內的最大尺寸中的直徑為大於 150 μm （由光學顯微鏡量測）。在一些實施例中，凹痕大小的最大尺寸大於 1、2、3、5、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、125 或 150 μm 。

【0035】 在不意欲遵循特定理論的情況下，鹹信在使用高純度鎳模具及超高純度鎳模具的形成狀態玻璃表面上缺陷位準的降低是歸因於至少兩個原因。首先，鎳及氧化鎳呈現為與玻璃不反應。詳言之，鋁矽酸鹽玻璃呈現為高度不反應的。不反應的意欲意謂玻璃不輕易黏附至 Ni 模具材料，且玻璃或玻璃揮發物之間無明顯化學反應，該化學反應致使材料堆積在模具表面上。

【0036】 使用高純度鎳及超高純度鎳的形成狀態玻璃表面上缺陷位準的降低的第二個原因為鎳中之雜質及夾雜物位準的降低。該等雜質可包含以下中之一或更多者：Cu、Fe、Mn、C、Si、S、Mg、Al 及 Ti。該等雜質通常存在於基於 Ni 的合金中，諸如氧化物、硫化物及碳化物。在許多情況下（即使並非在多數情況下），氧化物、硫化物及碳化物作為不同相

存在於 Ni 合金的微觀結構中，通常被稱為夾雜物，該夾雜物隨機分佈在合金中。某一百分率之該等夾雜物將停止在模具之經機械加工及拋光表面上。在玻璃形成製程期間，在模具表面處或接近模具表面之該等夾雜物可與玻璃反應且黏附至玻璃，或者該等夾雜物以不同於整體金屬之比率氧化及反應，且因而在模具表面上形成突出物。在一些實施例中，鎳模具實質上不含 Cu、Fe、Mn、C、Si、S、Mg、Al 及 Ti，其中「實質上不含」意謂存在小於 1 莫耳%之該元素。在一些實施例中，鎳模具高度地實質上不含 Cu、Fe、Mn、C、Si、S、Mg、Al 及 Ti，其中「高度地實質上不含」意謂存在小於 0.5 莫耳%之該元素。

【0037】 該等兩種情況導致模具表面上可黏附至玻璃之局部區域，或導致在形成製程期間橫跨玻璃表面拖曳的高壓點，且在形成狀態表面中導致缺陷。因此，隨著高純度鎳模具及超高純度鎳模具越來越純，金屬中的夾雜物之數目減小且夾雜物貫穿經機械加工模具表面的頻率減小。形成表面上減少的夾雜物引起形成狀態玻璃表面上減小的缺陷發生率。

【0038】 本文所實施之高純度鎳模具及超高純度鎳模具可經由澆注製程或機械加工製程形成。後續修整步驟（諸如，機械加工、拋光等）可用於提供平滑表面。在一些實施例中，高純度鎳模具或超高純度鎳模具暴露至大於 300°C、400°C、500°C、600°C、700°C、800°C、900°C 或 1000°C 之溫度。在一些實施例中，高純度鎳模具及超高純度鎳模具暴露至以下溫度：約 300°C 至約 1000°C、約 400°C 至約 1000°C、約 500°C 至

約 1000°C、約 600°C 至約 1000°C、約 700°C 至約 1000°C、約 800°C 至約 1000°C、約 900°C 至約 1000°C、約 300°C 至約 900°C、約 400°C 至約 900°C、約 500°C 至約 900°C、約 600°C 至約 900°C、約 700°C 至約 900°C、約 800°C 至約 900°C、約 300°C 至約 800°C、約 400°C 至約 800°C、約 500°C 至約 800°C、約 600°C 至約 800°C、約 700°C 至約 800°C、約 300°C 至約 700°C、約 400°C 至約 700°C、約 500°C 至約 700°C、約 600°C 至約 700°C、約 300°C 至約 600°C、約 400°C 至約 600°C、約 500°C 至約 600°C、約 300°C 至約 500°C、約 400°C 至約 500°C 或約 300°C 至約 400°C。在一些實施例中，高純度鎳模具或超高純度鎳模具暴露至上列溫度達約 1 分鐘至約 24 小時的時段。在一些實施例中，高純度鎳模具或超高純度鎳模具暴露至上列溫度達以下時段：該時段大於 1 min、5 min、10 min、30 min、1 hr、2 hr、3 hr、4 hr、5 hr、6 hr、7 hr、8 hr、9 hr、10 hr、15 hr、18 hr 或 24 hr。

● **【0039】** 本文所描述模具之實施例可用於任何適當 3D 玻璃形成製程中。當與美國申請案第 13/480,172 號及第 13/709,594 號中所描述之方法及裝置組合使用時，模具尤其可用於形成 3D 玻璃基板。在美國申請案第 13/480,172 號及第 13/709,594 號中實施之製程使用相當接近玻璃溫度之模具溫度，意謂模具在範圍為 600°C 至 700°C 之溫度下操作。玻璃在形成製程期間黏附至模具之問題眾所周知為隨著增加的模具/金屬溫度而增加。該等模具溫度比壓制製程中使用之模具的典型溫度高至少 100°C 至 200°C。進行所描述之真空形成的操作範圍包含

發生模具至玻璃黏附及引起玻璃中之表面及結構缺陷形成的區域。所實施的高純度鎳模具及超高純度鎳模具提供解決該黏附或黏著問題之新穎手段且提供具有極少甚至無表面缺陷或瑕疵的玻璃基板。

【0040】 在一些實施例中，鎳模具可用於以下製程中：典型熱重組製程包含當 2D 玻璃板處於模具之頂部時，將 2D 玻璃板加熱至形成溫度，例如在對應於 10^7 泊至 10^{11} 泊之玻璃黏度的溫度範圍內或在玻璃之退火點與軟化點之間的溫度。經加熱 2D 玻璃板一旦經加熱即可能開始下垂。通常，隨後在玻璃板與模具之間施加真空，以使玻璃板符合模具表面且藉此將玻璃形成為 3D 玻璃製品。或者，可使用正壓、真空與正壓之組合或壓制裝置以成形玻璃板。在形成 3D 玻璃製品之後，3D 玻璃製品經冷卻至低於玻璃之應變點的溫度，該溫度將允許搬運 3D 玻璃製品。

【0041】 在一些實施的製程中，可能有利的是以以下方式加熱玻璃及模具：玻璃及模具在成形步驟期間處於不同溫度，該下垂步驟期間意謂當玻璃經受真空、正壓、實體壓制或以上之組合開始下垂時，或者替代地當玻璃板具有 10^7 泊至 10^{11} 泊之黏度或在玻璃之退火點與軟化點之間時。在該等實施例中，模具與玻璃之間的溫度差可為約 20°C 至約 300°C 、約 50°C 至約 250°C 或約 50°C 至約 200°C 。替代地，模具與玻璃之間的溫度差可為 10°C 或更大、 20°C 或更大、 40°C 或更大、 60°C 或更大、 80°C 或更大或 100°C 或更大。在一些實施例中，優先加熱玻璃以使得玻璃比模具熱。

【0042】 經由本文之實施例形成的玻璃基板可藉由美國臨時申請案第 61/653,476 號所描述。三維（3D）基板可用於覆蓋具有顯示器之電子裝置，例如作為裝置之前面、後面及/或側面之部分或全部。3D 蓋板玻璃可保護顯示器，同時允許觀看顯示器及與顯示器交互。若用作前蓋板，則基板可具有用於覆蓋電子裝置之前側的前蓋板玻璃部分（顯示器定位在該部分）及用於包裹在電子裝置之周邊側的一或更多個側蓋板玻璃部分。前蓋板玻璃部分可與一或更多個側蓋板玻璃部分連續的製成。

【0043】 用於本文所描述製程中的玻璃基板通常作為二維（2D）玻璃板開始。2D 玻璃板可藉由熔合製程或浮法製程製成。在一些實施例中，2D 玻璃板係自藉由熔合製程形成的原始玻璃板提取。玻璃之原始性質可經維持直至玻璃經受強化製程，諸如離子交換化學強化製程。用於形成 2D 玻璃板之製程為本領域已知的，且高品質 2D 玻璃板描述於（例如）美國專利第 5,342,426 號、第 6,502,423 號、第 6,758,064 號、第 7,409,839 號、第 7,685,840 號、第 7,770,414 號及第 8,210,001 號中。

【0044】 可用作使用本文所描述模具的玻璃板的玻璃組成物包括顯示與模具表面的幾乎無反應性的所有組成物。該等組成物包括鹼石灰玻璃、低熔點鋁矽酸鋰類型玻璃、硼矽酸鹽玻璃及鋁矽酸鹽玻璃。

【0045】 在一個實施例中，基板由鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃組成物製成。在一些實施例中，鋁矽酸鹽包含約 50 莫耳%至約 75

莫耳%之 SiO_2 、約 5 莫耳%至約 30 莫耳%之 Al_2O_3 及約 10 莫耳%至約 25 莫耳%之 Na_2O 。示例性鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃組成物包含至少約 50 莫耳%之 SiO_2 及至少約 11 莫耳%之 Na_2O ，且壓縮應力為至少約 900 MPa。在一些實施例中，玻璃進一步包含 Al_2O_3 以及 B_2O_3 、 K_2O 、 MgO 及 ZnO 中之至少一者，其中 $-340 + 27.1 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 28.7 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 15.6 \cdot \text{Na}_2\text{O} - 61.4 \cdot \text{K}_2\text{O} + 8.1 \cdot (\text{MgO} + \text{ZnO}) \geq 0$ 莫耳%。在特定實施例中，玻璃包含：約 7 莫耳%至約 26 莫耳%之 Al_2O_3 、0 莫耳%至約 9 莫耳%之 B_2O_3 、約 11 莫耳%至約 25 莫耳%之 Na_2O 、0 莫耳%至約 2.5 莫耳%之 K_2O 、0 莫耳%至約 8.5 莫耳%之 MgO 及 0 莫耳%至約 1.5 莫耳%之 CaO 。示例性玻璃描述於 Matthew J. Dejneka 等人於 2011 年 7 月 1 日提出申請之題為「Ion Exchangeable Glass with High Compressive Stress」之美國臨時專利申請案第 61/503,734 號中。

【0046】 另一示例性鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃組成物包含約 60 莫耳%至約 70 莫耳%之 SiO_2 、約 6 莫耳%至約 14 莫耳%之 Al_2O_3 、0 莫耳%至約 15 莫耳%之 B_2O_3 、0 莫耳%至約 15 莫耳%之 Li_2O 、0 莫耳%至約 20 莫耳%之 Na_2O 、0 莫耳%至約 10 莫耳%之 K_2O 、0 莫耳%至約 8 莫耳%之 MgO 、0 莫耳%至約 10 莫耳%之 CaO 、0 莫耳%至約 5 莫耳%之 ZrO_2 、0 莫耳%至約 1 莫耳%之 SnO_2 、0 莫耳%至約 1 莫耳%之 CeO_2 、小於約 50 ppm 之 As_2O_3 及小於約 50 ppm 之 Sb_2O_3 ，其中 $12 \text{ 莫耳}\% \leq \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 20 \text{ 莫耳}\%$ 且 $0 \text{ 莫耳}\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} \leq 10 \text{ 莫耳}\%$ 。該鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃描述於美國專利第

8,158,543 號中。

【0047】 除上文提及的該等組成物及鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃組成物之外的其他類型之玻璃組成物可用於 3D 蓋板玻璃。舉例而言，鹼金屬鋁硼矽酸鹽玻璃組成物或鋁矽酸鋰玻璃組成物可用於 3D 蓋板玻璃。較佳地，所使用之玻璃組成物為離子交換玻璃組成物，該等玻璃組成物一般為含有小的鹼金屬或鹼土金屬離子之玻璃組成物，該等小的鹼金屬或鹼土金屬離子可與大的鹼金屬或鹼土金屬離子交換。離子交換玻璃組成物之額外實例可在美國專利第 7,666,511 號、第 4,483,700 號及美國專利第 5,674,790 號以及美國專利申請第 12/277,573 號（Dejneka 等人；2008 年 11 月 25 日）、第 12/392,577 號（Gomez 等人；2009 年 2 月 25 日）、第 12/856,840 號（Dejneka 等人；2010 年 8 月 10 日）、第 12/858,490 號（Barefoot 等人；2010 年 8 月 18 日）及第 13/305,271 號（Bookbinder 等人；2010 年 11 月 28 日）中找到。

【0048】 另外，因為玻璃不黏附至模具，因此可使用極薄之玻璃板，且仍可獲得幾乎不具有扭曲及/或缺點之成形玻璃製品，該等扭曲及/或缺點由玻璃-模具相互作用導致。在一些實施例中，玻璃板具有約 0.1 μm 至約 2.0 mm 或約 0.3 μm 至約 1.8 mm 之厚度。在其他實施例中，玻璃板具有約 0.5 μm 至約 1.5 mm 之厚度。

【0049】 儘管已關於受限數目之實施例描述本發明，但得益於本揭示案，熟悉此項技術者將瞭解，可設計不背離本文所揭示之本發明之範疇的其他實施例。因此，本發明之範疇將

僅受限於所附申請專利範圍。本文參考之所有專利、公開及未公開申請案及文章全部以引用之方式併入。

實例

【0050】 實例 1：模具可由高純度鎳或超高純度鎳機械加工，該高純度鎳或超高純度鎳諸如 Nickel200（純度為 99.0%）、Nickel201（純度為 99.0%）、雙重認證等級 Nickel200/201 或 Nickel270（純度為 99.9%）。表面隨後可拋光為所要修整度。模具可在裸露狀態下使用而無需任何塗層。在可在約 500°C 至約 650°C 下進行的形成操作期間，鎳模具將氧化，從而在表面上形成氧化鎳層（第 1 圖）。該層提供所要防黏附功能。

【0051】 實例 2：高純度鎳等級及超高純度鎳等級可形成防黏附氧化鎳層且因此可在無塗層的情況下具有良好效能。在上列三個等級中，Ni270 歸因於 Ni270 之最高純度而呈現最佳效能（第 2B 圖），而 Ni201 顯示較高位準之缺陷（第 2A 圖）。Ni270 亦為最昂貴之材料，且相較於 Ni200 及 Ni201，Ni270 一般較不容易獲得。Ni201 為 Ni200 之低碳版本，因此 Ni201 之表現可比 Ni200 略佳。市場上之最易獲得的等級為在效能上可與 Ni201 等效的雙重認證 Ni200/201。

【0052】 實例 3（比較）：由其他金屬（諸如碳鋼、不銹鋼、銅合金及鎳合金）製成之模具可在高溫度下形成氧化物層，但該等氧化物層將不具有防黏附功能。舉例而言，氧化鐵（來自碳鋼）、氧化鉻（來自不銹鋼）及氧化銅（來自銅合金）將全部黏附至玻璃。具有較低純度之鎳合金亦可顯示黏附至

玻璃之傾向，可能至少部分因為鎳合金之氧化鎳層通常與可與玻璃熔合之其他雜質氧化物混合，該等其他雜質氧化物諸如氧化鎂、氧化鋁、氧化鈣及氧化矽。

【0053】 實例 4：塗佈有 TiAlN 或 TiN 之 Inconel718 模具與未經塗佈的 Ni201 模具進行比較。Ni201 模具之效能優於 Inconel718 模具。Inconel718 模具具有 100 個週期至 150 個週期之平均壽命。之後，塗層退化，且模具必須重新磨光。相反，Ni201 模具顯示大於 1000 個週期之平均壽命且維持優良效能。

【符號說明】

【0054】

無

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

發明摘要

※ 申請案號：103102002

※ 申請日：103 年 1 月 20 日

※IPC 分類：C03B23/035(2006.01)
B29C33/38(2006.01)

【發明名稱】（中文/英文）

用於光學品質玻璃之形成上的高純度鎳模具

High Purity Nickel Molds for optical Quality glass
forming

【中文】

本揭示案係關於用於形成三維玻璃基板之高純度鎳模具以及用於製造三維玻璃基板之方法。該模具之組成物最小化該等經形成玻璃基板之缺陷，從而提供用於電子設備應用之光學品質成形玻璃製品。

【英文】

The present disclosure relates to high purity nickel molds for use in forming three dimensional glass substrates, along with methods of making three dimensional glass substrates. The mold compositions minimize imperfections in the formed glass substrates providing optical quality shaped glass articles for use in electronics applications.

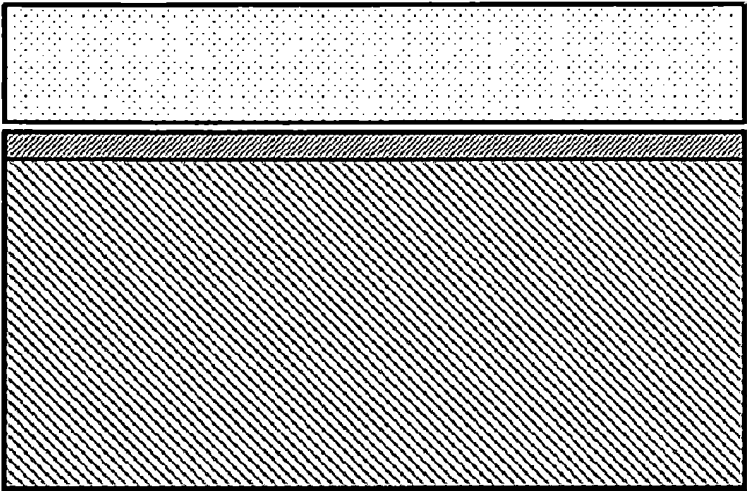
【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

圖式

第1圖



玻璃

氧化鎳

純鎳

發明摘要

※ 申請案號：103102002

※ 申請日：103 年 1 月 20 日

※IPC 分類：C03B23/035(2006.01)
B29C33/38(2006.01)

【發明名稱】（中文/英文）

用於光學品質玻璃之形成上的高純度鎳模具

High Purity Nickel Molds for optical Quality glass
forming

【中文】

本揭示案係關於用於形成三維玻璃基板之高純度鎳模具以及用於製造三維玻璃基板之方法。該模具之組成物最小化該等經形成玻璃基板之缺陷，從而提供用於電子設備應用之光學品質成形玻璃製品。

【英文】

The present disclosure relates to high purity nickel molds for use in forming three dimensional glass substrates, along with methods of making three dimensional glass substrates. The mold compositions minimize imperfections in the formed glass substrates providing optical quality shaped glass articles for use in electronics applications.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種用於成形玻璃之基板，該基板包含：
 - a. 一模具，該模具具有一成形表面，其中該模具包含大於 93%之鎳；及
 - b. 一氧化鎳層，該氧化鎳層在該成形表面上，其中該氧化鎳層具有約 200 nm 至約 20 μm 之一厚度，
其中該模具表面之波紋高度 (W_a) 在 1 cm 之一評估長度內為小於 100 nm 且該模具表面之均方根粗糙度 (R_{RMS}) 在 1 cm 之一評估長度內為小於 3 μm。
2. 如請求項 1 所述之基板，其中該模具包含至少約 97%之鎳。
3. 如請求項 2 所述之基板，其中該模具包含小於 1 莫耳%之 Cu、Fe、Mn、C、Si、S、Mg、Al 或 Ti 中之一或更多者。
4. 如請求項 3 所述之基板，其中該模具包含小於 1 莫耳%之 Cu、Fe、Mn、C、Si、S、Mg、Al 及 Ti。
5. 如請求項 3 所述之基板，其中該模具包含小於 0.5 莫耳%之 Cu、Fe、Mn、C、Si、S、Mg、Al 或 Ti 中之一或更多者。
6. 如請求項 5 所述之基板，其中該模具包含小於 0.5 莫耳%之 Cu、Fe、Mn、C、Si、S、Mg、Al 及 Ti。

7. 如請求項 1 所述之基板，其中該氧化鎳層具有約 500 nm 至約 20 μm 之一平均厚度。
8. 如請求項 7 所述之基板，其中該氧化鎳層具有約 2 μm 至約 8 μm 之一平均厚度。
9. 如請求項 1 所述之基板，其中該模具表面之該波紋高度 (W_a) 在 1 cm 之一評估長度內為小於 40 nm。
10. 如請求項 9 所述之基板，其中該模具表面之該波紋高度 (W_a) 在 1 cm 之一評估長度內為小於 20 nm。
11. 如請求項 1 所述之基板，其中該模具表面之該均方根粗糙度 (R_{RMS}) 在 1 cm 之一評估長度內為小於 1 μm 。
12. 如請求項 11 所述之基板，其中該模具表面之該均方根粗糙度 (R_{RMS}) 在 1 cm 之一評估長度內為小於 500 nm。
13. 一種成形一玻璃板之方法，該方法包含以下步驟：
 - a. 將一玻璃板置放在請求項 1 之該基板之頂部；
 - b. 將該玻璃板及/或基板加熱至足以允許成形該玻璃板之一溫度；及

c. 施加負壓、正壓、一負力或一正力至該玻璃板以產生一成形玻璃板。

14. 如請求項 13 所述之方法，其中足以允許成形該玻璃板之該溫度對應於該玻璃板具有 10^7 泊至 10^{11} 泊之一黏度之該溫度或介於該玻璃之一退火點及軟化點之間的該溫度。

15. 如請求項 13 所述之方法，其中該玻璃板之該溫度為約 20°C 或大於向該玻璃板施加負壓、正壓、一負力或一正力以產生該成形玻璃板時該基板之該溫度。

16. 如請求項 15 所述之方法，其中該玻璃板之該溫度為約 50°C 至約 250°C ，該溫度大於向該玻璃板施加負壓、正壓、一負力或一正力以產生該成形玻璃板時該基板之該溫度。

17. 如請求項 13 所述之方法，其中該溫度為約 300°C 至約 900°C 。

18. 如請求項 17 所述之方法，其中該玻璃板包含一硼矽酸鹽玻璃、一鹼石灰玻璃或一鋁矽酸鹽玻璃。

19. 如請求項 18 所述之方法，其中該玻璃為一鋁矽酸鹽玻璃且包含約 50 莫耳%至約 75 莫耳%之 SiO_2 、約 5 莫耳%至約 30 莫耳%之 Al_2O_3 及約 10 莫耳%至約 25 莫耳%之 Na_2O 。

20. 如請求項 19 所述之方法，其中該鋁矽酸鹽玻璃進一步包含約 7 莫耳%至約 26 莫耳%之 Al_2O_3 、0 莫耳%至約 9 莫耳%之 B_2O_3 、約 11 莫耳%至約 25 莫耳%之 Na_2O 、0 莫耳%至約 2.5 莫耳%之 K_2O 、0 莫耳%至約 10 莫耳%之 MgO 及 0 莫耳%至約 5 莫耳%之 CaO 。

21. 如請求項 19 所述之方法，其中該鋁矽酸鹽玻璃包含約 60 莫耳%至約 70 莫耳%之 SiO_2 、約 6 莫耳%至約 14 莫耳%之 Al_2O_3 、0 莫耳%至約 15 莫耳%之 B_2O_3 、0 莫耳%至約 15 莫耳%之 Li_2O 、0 莫耳%至約 20 莫耳%之 Na_2O 、0 莫耳%至約 10 莫耳%之 K_2O 、0 莫耳%至約 8 莫耳%之 MgO 、0 莫耳%至約 10 莫耳%之 CaO 、0 莫耳%至約 5 莫耳%之 ZrO_2 、0 莫耳%至約 1 莫耳%之 SnO_2 、0 莫耳%至約 1 莫耳%之 CeO_2 、小於約 50 ppm 之 As_2O_3 及小於約 50 ppm 之 Sb_2O_3 ，其中 $12 \text{ 莫耳}\% \leq \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 20 \text{ 莫耳}\%$ 且 $0 \text{ 莫耳}\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} \leq 10 \text{ 莫耳}\%$ 。

22. 如請求項 13 所述之方法，其中該玻璃板具有約 $0.1 \mu\text{m}$ 至約 2.0 mm 之一厚度。