

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 4 月 23 日 (23.04.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/078377 A1

(51) 国际专利分类号:
C03C 3/095 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/111445

(22) 国际申请日: 2019 年 10 月 16 日 (16.10.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811203508.6 2018 年 10 月 16 日 (16.10.2018) CN

(71) 申请人: 东旭科技集团有限公司 (TUNGHSU TECHNOLOGY GROUP CO., LTD.) [CN/CN]; 中国北京市丰台区四合庄路 2 号院 4 号楼 1 至 17 层 101 内 11 层 1112, Beijing 100070 (CN)。东旭集团有限公司 (TUNGHSU GROUP CO., LTD.) [CN/CN]; 中国河北省石家庄市高新区珠江大道 369 号, Hebei 050035 (CN)。

(72) 发明人: 张广涛 (ZHANG, Guangtao); 中国河北省石家庄市高新区珠江大道 369 号, Hebei 050035 (CN)。韩文梅 (HAN, Wenmei); 中国河北省石家庄市高新区珠江大道 369 号, Hebei 050035 (CN)。李志勇 (LI, Zhiyong); 中国河北省石家庄市高新区珠江大道 369 号, Hebei 050035 (CN)。李刚 (LI, Gang); 中国河北省石家庄市高新区珠江大道 369 号, Hebei 050035 (CN)。王俊峰 (WANG, Junfeng); 中国河北省石家庄市高新区珠江大道 369 号, Hebei 050035 (CN)。闫冬成 (YAN, Dongcheng); 中国河北省石家庄市高新区珠江大道 369 号, Hebei 050035 (CN)。王丽红 (WANG, Lihong); 中国河北省石家庄市高新区珠江大道 369 号, Hebei 050035 (CN)。

(74) 代理人: 北京润平知识产权代理有限公司 (RUNPING & PARTNERS); 中国北京市海

淀区北四环西路 9 号银谷大厦 515 室, Beijing 100190 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第 21 条 (3))。

(54) Title: ALUMINOSILICATE GLASS COMPOSITION, ALUMINOSILICATE GLASS, PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 铝硅酸盐玻璃组合物、铝硅酸盐玻璃及其制备方法和应用

(57) Abstract: An aluminosilicate glass composition, aluminosilicate glass, and a preparation method therefor and an application thereof. By using the total molar amount of the aluminosilicate glass composition as a baseline, in oxides, the aluminosilicate glass composition comprises 67 - 74 mol% of SiO₂, 10 - 15 mol% of Al₂O₃, 0 - 5 mol% of ZrO₂, 1 - 10 mol% of MgO, 1 - 10 mol% of CaO, 0-3 mol% of SrO, 2-8 mol% of BaO, 0.1-4 mol% of ZnO, 0.1-4 mol% of RE₂O₃, and less than 0.05 mol% of R₂O, wherein RE is a rare earth element and R is an alkali metal.

(57) 摘要: 一种铝硅酸盐玻璃组合物、铝硅酸盐玻璃及其制备方法和应用。以该铝硅酸盐玻璃组合物的总摩尔量为基准, 以氧化物计, 该铝硅酸盐玻璃组合物含有 67-74mol% 的 SiO₂、10-15mol% 的 Al₂O₃、0-5mol% 的 B₂O₃、1-10mol% 的 MgO、1-10mol% 的 CaO、0-3mol% 的 SrO、2-8mol% 的 BaO、0.1-4mol% 的 ZnO、0.1-4mol% RE₂O₃ 和小于 0.05mol% 的 R₂O, 其中 RE 为稀土元素, R 为碱金属。



WO 2020/078377 A1

铝硅酸盐玻璃组合物、铝硅酸盐玻璃及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及玻璃制造领域，具体涉及铝硅酸盐玻璃组合物、铝硅酸盐
5 玻璃及其制备方法和应用。

背景技术

随着光电行业的快速发展，对各种显示器件的需求正在不断增长，比
如有源矩阵液晶显示（AMLCD）、有机发光二极管（OLED）以及应用低温
10 多晶硅技术的有源矩阵液晶显示（LTPS TFT-LCD）器件，这些显示器件都
基于使用薄膜半导体材料生产薄膜晶体管（TFT）技术。主流的硅基 TFT
可分为非晶硅（a-Si）TFT、多晶硅（p-Si）TFT 和单晶硅（SCS）TFT，其
中非晶硅（a-Si）TFT 为现在主流 TFT-LCD 应用的技术，非晶硅（a-Si）TFT
技术，在生产制程中的处理温度可以在 300-450℃温度下完成。LTPS 多晶
15 硅（p-Si）TFT 在制程过程中需要在较高温度下多次处理，基板必须在多次
高温处理过程中不能发生变形，这就对基板玻璃性能提出更高的要求，优
选的应变点高于 650℃，更优选的是高于 670℃、700℃、720℃，以使基板
在面板制程中具有尽量小的热收缩。同时玻璃基板的膨胀系数需要与硅的
膨胀系数相近，尽可能减小应力和破坏，因此基板玻璃优选的线性热膨胀
20 系数在 $28-39 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 之间。为了便于生产，作为显示器基板用的玻璃应该
具有较低的液相线温度。

用于平面显示的玻璃基板，需要通过溅射、化学气相沉积（CVD）等
技术在底层基板玻璃表面形成透明导电膜、绝缘膜、半导体（多晶硅、无
定形硅等）膜及金属膜，然后通过光蚀刻（Photo-etching）技术形成各种电
25 路和图形，如果玻璃含有碱金属氧化物（ Na_2O ， K_2O ， Li_2O ），在热处理过

程中碱金属离子扩散进入沉积半导体材料，损害半导体膜特性，因此，玻璃应不含碱金属氧化物，首选的是以 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、碱土金属氧化物 RO (RO=Mg、Ca、Sr) 等为主成分的碱土铝硅酸盐玻璃。

在玻璃基板的加工过程中，基板玻璃是水平放置的，玻璃在自重作用下，有一定程度的下垂，下垂的程度与玻璃的密度成正比、与玻璃的弹性模量成反比。随着基板制造向着大尺寸、薄型化方向的发展，制造中玻璃板的下垂必须引起重视。因此应设计组成，使基板玻璃具有尽可能低的密度和尽可能高的弹性模量。

在一些平面显示制造过程中，需要使用紫外线作为能量将显示单元与其接触的衬底玻璃进行分离。为了降低分离的成本、提高成功几率，需要玻璃基板在紫外区有较高且稳定的穿透率，例如，对于厚度为 0.5mm 的玻璃基板，要求在波长为 308nm 和/或 343nm 下的穿透率高于 60%，且批次内不同玻璃基板之间穿透率极差在 1% 之内。但是由于不可避免的因素，玻璃基板制造过程中总是会过多过少的引入 SO_3 、 Fe_3O_4 、 Cr_2O_3 等在紫外区有较强吸收的组分，因此在玻璃基板制造过程中需要严格控制各类杂质组分的含量。另一方面，不同价态的铁离子对紫外光的吸收程度也是有区别的，因此在玻璃制造过程中通过一定方式控制铁价态并且完成澄清均化处理，有利于制造在 308nm 和/或 343nm 处具有高穿透率的玻璃基板。

发明内容

本发明的目的是为了克服现有的铝硅酸盐玻璃存在显示基板玻璃均化效果不理想和 308nm 处穿透率偏低的缺陷，提供一种铝硅酸盐玻璃及其制备方法和应用，该铝硅酸盐玻璃具有较低的密度和较高的弹性模量，良好的热稳定性及较低的热收缩率，并且该铝硅酸盐玻璃在 308nm 和/或 343nm 处具有高穿透率。

为了实现上述目的，本发明第一方面提供了一种铝硅酸盐玻璃组合物，

以该铝硅酸盐玻璃的总摩尔量为基准，以氧化物计，该铝硅酸盐玻璃含有 67-74mol% 的 SiO_2 、10-15mol% 的 Al_2O_3 、0-5mol% 的 B_2O_3 、1-10mol% 的 MgO 、1-10mol% 的 CaO 、0-3mol% 的 SrO 、2-8mol% 的 BaO 、0.1-4mol% 的 ZnO 、0.1-4mol% 的 RE_2O_3 和小于 0.05mol% 的 R_2O ，其中 RE 为稀土元素，
5 R 为碱金属。

优选地，以该铝硅酸盐玻璃组合物的总摩尔量为基准，以氧化物计，该铝硅酸盐玻璃组合物含有 69-72mol% 的 SiO_2 、12-14mol% 的 Al_2O_3 、0-2mol% 的 B_2O_3 、4-7mol% 的 MgO 、4-7mol% 的 CaO 、0-2mol% 的 SrO 、3-6mol% 的 BaO 、0.5-1.5mol% 的 ZnO 、0.1-1.5mol% 的 RE_2O_3 和小于 0.05mol% 的 R_2O 。

10 优选地，以摩尔百分比计， $\text{B}_2\text{O}_3 / (\text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2) < 0.05$ 。

优选地，以摩尔百分比计， $\text{B}_2\text{O}_3 / (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}) < 0.3$ 。

优选地，所述 RE 为钇和镧系元素，所述 R 为 Li、Na 和 K。

优选地，所述 RE 为 Y、La 和 Lu。

优选地，以摩尔百分比计， $(\text{SrO} + \text{BaO}) / (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO} + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Lu}_2\text{O}_3) > 0.3$ 。
15

优选地，所述铝硅酸盐玻璃组合物还含有澄清剂，以各组分的总摩尔量为基准，所述澄清剂的含量 $\leq 0.5\text{mol}\%$ ，更优选地，所述澄清剂的含量 $\leq 0.3\text{mol}\%$ 。

第二方面，本发明提供了一种制备铝硅酸盐玻璃的方法，该方法包括
20 取满足所述铝硅酸盐玻璃组合物所需原材料混合后得到混合料 M1，向 M1 中加入 NH_4NO_3 后得到混合料 M2，混合料 M2 经熔融处理、退火处理和机械加工制得所述铝硅酸盐玻璃；以得到 100g 所述铝硅酸盐玻璃为基准，所述 NH_4NO_3 的加入量为 5-15g。

第三方面，本发明提供了上述方法制备得到的铝硅酸盐玻璃。

25 优选地，所述铝硅酸盐玻璃的氧离子浓度 $V_o \geq 0.08\text{mol}/\text{cm}^3$ ，进一步优选 $V_o \geq 0.084\text{mol}/\text{cm}^3$ ，更优选 $V_o \geq 0.086\text{mol}/\text{cm}^3$ ；

$$V_o = [(2 * N_{Si} + 3 * N_{Al} + 3 * N_B + N_{Mg} + N_{Ca} + N_{Sr} + N_{Ba} + N_{Zn} + 3 * N_{NH4} + 3 * N_Y + 3 * N_{La} + 3 * N_{Lu}) / (N_{Si} + N_{Al} + N_B + N_{Mg} + N_{Ca} + N_{Sr} + N_{Ba} + N_{Zn} + N_Y + N_{La} + N_{Lu})] / (m_o / \rho)$$

其中，以得到 100g 所述铝硅酸盐玻璃为基准， N_{Si} 、 N_{Al} 、 N_B 、 N_{Mg} 、 N_{Ca} 、 N_{Sr} 、 N_{Ba} 、 N_{Zn} 、 N_Y 、 N_{La} 和 N_{Lu} 分别表示混合料 M1 中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 和 Lu_2O_3 的物质的量； NNH_4 表示向 M1 中添加的 NH_4NO_3 的物质的量； m_o 表示混合料 M2 熔融后所得铝硅酸盐玻璃的质量，单位为 g； ρ 表示所得铝硅酸盐玻璃的密度，单位为 g/cm^3 。

优选地，所述铝硅酸盐玻璃的粘度为 100 泊时对应的温度 $T_{100} \geq 1680^\circ C$ 。

优选地，所述铝硅酸盐玻璃的应变点 $T_{st} \geq 740^\circ C$ 。

优选地，所述铝硅酸盐玻璃的液相线温度 $T_L \leq 1240^\circ C$ 。

优选地，所述铝硅酸盐玻璃中以单质硫 S 形式表征的硫元素含量 $< 100ppm$ 。

优选地，所述铝硅酸盐玻璃中以 Fe_2O_3 形式表征的铁氧化物含量 $< 150ppm$ 。

优选地，所述铝硅酸盐玻璃中以 Cr_2O_3 形式表征的铬氧化物含量 $< 50ppm$ 。

优选地，所述铝硅酸盐玻璃的密度 $\leq 2.75g/cm^3$ ，进一步优选 $< 2.7g/cm^3$ ； $50-350^\circ C$ 的热膨胀系数 $< 40 \times 10^{-7}/^\circ C$ ，进一步优选 $< 39.5 \times 10^{-7}/^\circ C$ ；杨氏模量 $> 80GPa$ ，进一步优选 $> 83GPa$ 。

优选地，粘度为 100 泊时对应的温度 T_{100} 为 $1690-1800^\circ C$ ，进一步优选为 $1690-1710^\circ C$ ；粘度为 35000 泊时对应的温度 T_{35000} 为 $1250-1350^\circ C$ ，进一步优选为 $1265-1310^\circ C$ ；应变点 T_{st} 为 $740-765^\circ C$ ，进一步优选为 $750-765^\circ C$ ；液相线温度 $T_L < 1220^\circ C$ 。

优选地，波长为 308nm 处的透过率 $\geq 72\%$ ，进一步优选 $\geq 74\%$ ；波长为 343nm 处的透过率 $\geq 84\%$ ，进一步优选 $\geq 86\%$ ；波长为 550nm 处的透

率 $\geq 91\%$ ，进一步优选 $\geq 92\%$ 。

优选地，在 $600^{\circ}\text{C}/10\text{min}$ 条件下的热收缩率 $Y_t < 10\text{ppm}$ ，进一步优选 $Y_t < 7\text{ppm}$ 。

第四方面，本发明提供了本发明所述的铝硅酸盐玻璃组合物或铝硅酸盐玻璃在制备显示器件和/或太阳能电池中的应用，优选为在制备平板显示产品的衬底玻璃基板材料和/或屏幕表面保护用玻璃膜层材料、柔性显示产品的载板玻璃材料和/或表面封装玻璃材料和/或屏幕表面保护用玻璃膜层材料、柔性太阳能电池的衬底玻璃基板材料、安全玻璃、防弹玻璃、智能汽车玻璃、智能交通显示屏、智能橱窗和智能车票以及用于其他需要高热稳定性、高紫外透过率和机械稳定性玻璃材料中的应用。

本发明的铝硅酸盐玻璃，具有高紫外透过率和可见光透过率、高应变点（高耐热性）等优点。可用于制备显示器件和/或太阳能电池，尤其适用于制备平板显示产品的衬底玻璃基板材料和/或屏幕表面保护用玻璃膜层材料、柔性显示产品的载板玻璃材料和/或表面封装玻璃材料和/或屏幕表面保护用玻璃膜层材料、柔性太阳能电池的衬底玻璃基板材料、安全玻璃、防弹玻璃、智能汽车玻璃、智能交通显示屏、智能橱窗和智能车票以及用于其他需要高热稳定性、高紫外透过率和机械稳定性玻璃材料的应用领域。

具体实施方式

以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明，并不用于限制本发明。

第一方面，本发明提供了一种铝硅酸盐玻璃组合物，以该铝硅酸盐玻璃组合物的总摩尔量为基准，以氧化物计，该铝硅酸盐玻璃组合物含有 67-74mol% 的 SiO_2 、10-15mol% 的 Al_2O_3 、0-5mol% 的 B_2O_3 、1-10mol% 的 MgO 、1-10mol% 的 CaO 、0-3mol% 的 SrO 、2-8mol% 的 BaO 、0.1-4mol% 的 ZnO 、0.1-4mol% 的 RE_2O_3 和小于 0.05mol% 的 R_2O ，其中 RE 为稀土元素，

R 为碱金属。

在本发明的优选实施方式中，以该铝硅酸盐玻璃组合物的总摩尔量为基准，以氧化物计，该铝硅酸盐玻璃组合物含有 69-72mol% 的 SiO_2 、12-14mol% 的 Al_2O_3 、0-2mol% 的 B_2O_3 、4-7mol% 的 MgO 、4-7mol% 的 CaO 、0-2mol% 的 SrO 、3-6mol% 的 BaO 、0.5-1.5mol% 的 ZnO 、0.1-1.5mol% 的 RE_2O_3 和小于 0.05mol% 的 R_2O 。

在本发明的铝硅酸盐玻璃组合物中，以该铝硅酸盐玻璃组合物的总摩尔量为基准，以氧化物计， SiO_2 的含量为 67-74mol%，优选为 69-72mol%，具体地，例如可以为 67mol%、67.3mol%、67.5mol%、67.7mol%、67.8mol%、68mol%、68.7mol%、69mol%、69.4mol%、70.8mol%、70.9mol%、71.8mol%、72mol%、72.4mol%、73.6mol%、73.9mol%、74mol% 以及这些数值中的任意两个所构成的范围中的任意数值。 SiO_2 是玻璃形成体，若 SiO_2 的含量过低，不利于耐化性的增强，会造成膨胀系数过高、应变点过低，导致玻璃容易失透，同时会带来玻璃高温电阻率过小，焦耳热效应削弱，使自身发热量无法达到熔化的需要。当 SiO_2 的含量升高时，有助于减小热膨胀系数、提高应变点、增强耐化性、增大高温电阻率；但含量过高也会造成玻璃的熔化温度升高、熔融性降低、液相温度升高，耐失透性降低。

在本发明的铝硅酸盐玻璃组合物中，以该铝硅酸盐玻璃组合物的总摩尔量为基准，以氧化物计，所述 Al_2O_3 的含量可以为 10-15mol%，优选为 12-14mol%，具体地，例如可以为 10mol%、10.3mol%、10.9mol%、11mol%、11.7mol%、12mol%、12.6mol%、13mol%、13.3mol%、13.5mol%、13.6mol%、13.8mol%、13.9mol%、14mol%、14.4mol%、14.5mol%、14.9mol%、15mol% 以及这些数值中的任意两个所构成的范围中的任意数值。 Al_2O_3 可以提高玻璃结构的强度，在 Al_2O_3 的含量低于 10mol% 的情况下，玻璃耐热性难以提升，也容易受到外界水气及化学试剂的侵蚀，高含量的 Al_2O_3 有助于玻璃退火点温度、机械强度的增高；但在 Al_2O_3 的含量高于 15mol% 的情况下，

玻璃容易出现析晶现象、玻璃难以熔解。

在本发明的铝硅酸盐玻璃组合物中，以该铝硅酸盐玻璃组合物的总摩尔量为基准，以氧化物计， B_2O_3 的含量为 0-5mol%，优选为 0-2mol%，具体地，例如可以为 0、0.4mol%、0.7mol%、1.4mol%、1.6mol%、1.9mol%、2mol%、2.5mol%、3.5mol%、4mol%、4.3mol%、4.7mol%、5mol% 以及这些数值中的任意两个数值所构成的范围中的任意数值。在高铝无碱硅酸盐玻璃体系中，使用氧化硼 B_2O_3 可以带来良好的高温助熔效果，同时有利于提升玻璃耐化性。但是在低温粘度区， B_2O_3 却使得玻璃退火点温度显著降低，不利于玻璃热稳定性的提升。

在本发明的铝硅酸盐玻璃组合物中，以该铝硅酸盐玻璃组合物的总摩尔量为基准，以氧化物计，所述 MgO 的含量可以为 1-10mol%，优选为 4-7mol%，具体地，例如可以为 1mol%、1.1mol%、1.2mol%、1.5mol%、1.8mol%、2.8mol%、3mol%、3.6mol%、4.4mol%、4.6mol%、5mol%、5.5mol%、6.4mol%、7mol%、7.4mol%、8mol%、9mol%、10mol% 以及这些数值中的任意两个数值所构成的范围中的任意数值。

在本发明的铝硅酸盐玻璃组合物中，以该铝硅酸盐玻璃组合物的总摩尔量为基准，以氧化物计，所述 CaO 的含量可以为 1-10mol%，优选为 4-7mol%，具体地，例如可以为 1mol%、1.1mol%、1.2mol%、1.5mol%、1.8mol%、2.1mol%、2.5mol%、3.8mol%、4.3mol%、4.9mol%、5.3mol%、5.7mol%、6.6mol%、7mol%、7.4mol%、8mol%、9mol%、10mol% 以及这些数值中的任意两个数值所构成的范围中的任意数值。

在本发明的铝硅酸盐玻璃组合物中，以该铝硅酸盐玻璃组合物的总摩尔量为基准，以氧化物计，所述 SrO 的含量可以为 0-3mol%，优选为 0-2mol%，具体地，例如可以为 0、0.1mol%、0.44mol%、0.8mol%、1mol%、1.4mol%、1.5mol%、1.7mol%、2mol%、2.2mol%、2.6mol%、3mol% 以及这些数值中的任意两个数值所构成的范围中的任意数值。

在本发明中， MgO 、 CaO 和 SrO 均为碱土金属氧化物，它们可以有效降低玻璃的高温粘度从而提高玻璃的熔融性及成形性，还可以提高玻璃的退火点温度，且 MgO 、 SrO 具有提高化学稳定性和机械稳定性的特点，但是其含量过多会使密度增加，裂纹、失透、分相的发生率均提高。

5 在本发明的无碱铝硅酸盐玻璃中， BaO 作为助熔剂和防止玻璃出现析晶的成分，如果含量过多，玻璃高温体积电阻率会升高，密度过高，产品的比模量下降。虽然 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 均为碱土金属氧化物，但通过实验发现，各氧化物对玻璃形成稳定性的影响有较大差异，适当提高 BaO 含量，控制合理配比范围，有助于形成稳定性提高、抗析晶性能提升、整体性能优化。因此，综合考虑，以该无碱铝硅酸盐玻璃的总摩尔量为基准，
10 以氧化物计，所述 BaO 的含量为 2-8mol%，优选为 3-6mol%，具体地，例如可以为 2mol%、2.3mol%、3.2mol%、3.5mol%、4.1mol%、4.9mol%、5.3mol%、5.9mol%、6.3mol%、6.9mol%、7mol%、7.3mol%、8mol% 以及这些数值中的任意两个数值所构成的范围中的任意数值。

15 在本发明的铝硅酸盐玻璃组合物中，以该铝硅酸盐玻璃组合物的总摩尔量为基准，以氧化物计，所述 ZnO 的含量可以为 0.1-4mol%，优选为 0.5-1.5mol%，具体地，例如可以为 0.1mol%、0.14mol%、0.2mol%、0.25mol%、0.3mol%、0.4mol%、0.5mol%、0.6mol%、0.8mol%、0.9mol%、1mol%、1.2mol%、1.5mol%、2mol%、2.5mol%、3mol%、4mol% 以及这些数值中的任意两个
20 所构成的范围中的任意数值。 ZnO 可以降低玻璃高温粘度（如 1500℃ 下的粘度），有利于消除气泡；同时在软化点以下有提升强度、硬度，增加玻璃的耐化学性，降低玻璃热膨胀系数的作用。在无碱玻璃体系中，添加适量 ZnO 有助于抑制析晶，可以降低析晶温度。

 以该铝硅酸盐玻璃组合物的总摩尔量为基准，以氧化物计，所述 RE_2O_3
25 的含量 0.1-4mol%，优选为 0.1-1.5mol%，所述 RE 为钇和镧系元素。在本发明的具体实施方式中，所述 RE 为 Y、La 和 Lu。具体地， RE_2O_3 例如可

以为 0.1mol%、0.24mol%、0.28mol%、0.34mol%、0.4mol%、0.44mol%、0.8mol%、0.94mol%、0.96mol%、1.34mol%、1.4mol%、1.5mol%、2mol%、2.5mol%、3mol%、3.3mol%、3.5mol%、3.9mol%、4mol%以及这些数值中的任意两个所构成的范围中的任意数值。在本发明的玻璃用组合物中，稀土氧化物 RE_2O_3 在提高玻璃的某些性能方面具有独特的能力，例如玻璃的抗弯强度、弹性模量、应变点等性能随稀土氧化物的加入而大幅上升，促使玻璃脆性降低，断裂韧性大幅增加，并且能够降低玻璃的高温粘度和高温体积电阻率，为玻璃大型工业制造，特别是电熔和/或电助熔方式熔融玻璃带来巨大便利。碱土金属、 ZnO 等网络外体引入玻璃组成后，过剩的氧原子使得玻璃结构中的桥氧键断裂生成非桥氧，这些非桥氧的存在显著降低了玻璃的抗弯强度。 RE_2O_3 的加入促使玻璃的内部结构发生变化，所生成的 Si-O-RE 化学键将玻璃中孤立岛状网络单元重新连接，可以改善玻璃的网络结构，从而可以大幅提高玻璃的抗弯强度、弹性模量、应变点、化学稳定性以及降低高温体积电阻率等性能。但是进一步增加 RE_2O_3 时，由于可供调整的非桥氧数量减少，过量的 RE_2O_3 对玻璃的上述性能影响不大。

综合考虑热稳定性、高温粘度和玻璃形成稳定性，以摩尔百分比计， $\text{B}_2\text{O}_3 / (\text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2) < 0.05$ 。

综合考虑热稳定性和高温粘度，以摩尔百分比计， $\text{B}_2\text{O}_3 / (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}) < 0.3$ 。

综合考虑玻璃形成稳定性、热稳定性和机械性能，以摩尔百分比计， $(\text{SrO} + \text{BaO}) / (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO} + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Lu}_2\text{O}_3) > 0.3$ 。

在本发明的铝硅酸盐玻璃组合物中，所述铝硅酸盐玻璃组合物还含有澄清剂，以各组分的总摩尔量为基准，所述澄清剂的含量 $\leq 0.5\text{mol}\%$ ，优选 $\leq 0.3\text{mol}\%$ 。

第二方面，本发明提供了一种制备铝硅酸盐玻璃的方法，该方法包括：取满足所述铝硅酸盐玻璃组合物所需原材料混合后得到混合料 **M1**，向

M1 中加入 NH_4NO_3 后得到混合料 M2，混合料 M2 经熔融处理、退火处理和机械加工制得所述铝硅酸盐玻璃；

以得到 100g 所述铝硅酸盐玻璃为基准，所述 NH_4NO_3 的加入量为 5-15g。

在本发明的方法中，优选地，所述方法还包括对机械加工处理得到的
5 产物进行二次熔融拉薄处理。

第三方面，本发明提供了上述方法制备得到的铝硅酸盐玻璃。

优选情况下，所述铝硅酸盐玻璃的氧离子浓度 $V_o \geq 0.08 \text{ mol/cm}^3$ ，优选 $V_o \geq 0.084 \text{ mol/cm}^3$ ，进一步优选 $V_o \geq 0.086 \text{ mol/cm}^3$ ；

$$V_o = [(2 * N_{\text{Si}} + 3 * N_{\text{Al}} + 3 * N_{\text{B}} + N_{\text{Mg}} + N_{\text{Ca}} + N_{\text{Sr}} + N_{\text{Ba}} + N_{\text{Zn}} + 3 * N_{\text{NH}_4} + 3 * N_{\text{Y}} + 3 * N_{\text{La}} + 3 * N_{\text{Lu}}) / (N_{\text{Si}} + N_{\text{Al}} + N_{\text{B}} + N_{\text{Mg}} + N_{\text{Ca}} + N_{\text{Sr}} + N_{\text{Ba}} + N_{\text{Zn}} + N_{\text{Y}} + N_{\text{La}} + N_{\text{Lu}})] / (m_o / \rho)$$

其中，以得到 100g 所述铝硅酸盐玻璃为基准， N_{Si} 、 N_{Al} 、 N_{B} 、 N_{Mg} 、 N_{Ca} 、 N_{Sr} 、 N_{Ba} 、 N_{Zn} 、 N_{Y} 、 N_{La} 和 N_{Lu} 分别表示混合料 M1 中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 和 Lu_2O_3 的物质的量； N_{NH_4} 表示向 M1 中添加的 NH_4NO_3 的物质的量； m_o 表示混合料 M2 熔融后
15 所得铝硅酸盐玻璃的质量，单位为 g； ρ 表示所得铝硅酸盐玻璃的密度，单位为 g/cm^3 。

优选情况下，本发明的铝硅酸盐玻璃，粘度为 100 泊时对应的温度 $T_{100} \geq 1680^\circ\text{C}$ 。

优选情况下，本发明的铝硅酸盐玻璃，应变点 $T_{\text{st}} \geq 740^\circ\text{C}$ 。

20 优选情况下，本发明的铝硅酸盐玻璃，液相线温度 $T_L \leq 1240^\circ\text{C}$ 。

优选情况下，本发明的铝硅酸盐玻璃，以单质硫 S 形式表征的硫元素含量 $< 100 \text{ ppm}$ ；进一步优选地，本发明的铝硅酸盐玻璃，以单质硫 S 形式表征的硫元素含量 $< 50 \text{ ppm}$ 。

优选情况下，本发明的铝硅酸盐玻璃中以 Fe_2O_3 形式表征的铁氧化物含
25 量 $< 150 \text{ ppm}$ 。

优选情况下，本发明的铝硅酸盐玻璃中以 Cr_2O_3 形式表征的铬氧化物含

量 $<50\text{ppm}$ 。

优选情况下，本发明的铝硅酸盐玻璃的密度 $\leq 2.75\text{g/cm}^3$ ，更优选 $< 2.65\text{g/cm}^3$ ； $50\text{-}350^\circ\text{C}$ 的热膨胀系数 $< 40\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ，更优选 $< 39.5\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ；杨氏模量 $> 80\text{GPa}$ ，更优选 $> 83\text{GPa}$ 。

5 优选情况下，本发明的铝硅酸盐玻璃，粘度为 100 泊时对应的温度 T_{100} 为 $1690\text{-}1800^\circ\text{C}$ ，更优选为 $1690\text{-}1710^\circ\text{C}$ ；粘度为 35000 泊时对应的温度 T_{35000} 为 $1250\text{-}1350^\circ\text{C}$ ，更优选为 $1265\text{-}1310^\circ\text{C}$ ；应变点 T_{st} 为 $740\text{-}765^\circ\text{C}$ ，更优选为 $750\text{-}765^\circ\text{C}$ ；液相线温度 $T_L < 1220^\circ\text{C}$ 。

10 优选情况下，本发明的铝硅酸盐玻璃，波长为 308nm 处的透过率 $\geq 72\%$ ，更优选 $\geq 74\%$ ；波长为 343nm 处的透过率 $\geq 84\%$ ，更优选 $\geq 86\%$ ；波长为 550nm 处的透过率 $\geq 91\%$ ，更优选 $\geq 92\%$ 。

优选情况下，本发明的铝硅酸盐玻璃，在 $600^\circ\text{C}/10\text{min}$ 条件下的热收缩率 $Y_t < 10\text{ppm}$ ，更优选 $Y_t < 7\text{ppm}$ 。

第四方面，本发明提供了本发明所述的铝硅酸盐玻璃组合物或铝硅酸盐玻璃在制备显示器件和/或太阳能电池中的应用，优选为在制备平板显示产品的衬底玻璃基板材料和/或屏幕表面保护用玻璃膜层材料、柔性显示产品的载板玻璃材料和/或表面封装玻璃材料和/或屏幕表面保护用玻璃膜层材料、柔性太阳能电池的衬底玻璃基板材料、安全玻璃、防弹玻璃、智能汽车玻璃、智能交通显示屏、智能橱窗和智能车票以及用于其他需要高热稳定性、高紫外透过率和机械稳定性玻璃材料中的应用。

20

实施例

以下将通过实施例对本发明进行详细描述。以下实施例中，如无特别说明，所用的各材料均可通过商购获得，如无特别说明，所用的方法为本领域的常规方法。

25

参照 ASTM C-693 测定玻璃密度，单位为 g/cm^3 。

参照 ASTM E-228 使用卧式膨胀仪测定 50-350℃ 的玻璃热膨胀系数，单位为 $10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。

参照 ASTM C-623 测定玻璃杨氏模量，单位为 GPa。

参照 ASTM C-965 使用旋转高温粘度计测定玻璃高温粘温曲线，其中，
5 100P 粘度对应的温度 T_{100} ，单位为 $^{\circ}\text{C}$ ；粘度为 X 泊对应的温度 T_X ，单位为 $^{\circ}\text{C}$ 。

参照 ASTM C-829 使用梯温炉法测定玻璃液相线温度 T_L ，单位为 $^{\circ}\text{C}$ 。

参照 ASTM C-336 使用退火点应变点测试仪测定玻璃应变点 T_{st} ，单位为 $^{\circ}\text{C}$ 。

使用岛津 UV-2600 型紫外可见分光光度计紫外-可见分光光度计测定玻
10 璃透过率，玻璃样品厚度为 0.5mm，分别取 308nm、343nm、550nm 处透过率，单位为 %。

使用 JY2000 型电感耦合光谱仪 (ICP) 测试玻璃中的铁含量，以 Fe_2O_3 形式表征，单位为 ppm；

使用 CS-9900 型红外碳硫分析仪测试玻璃中的硫含量，以 S 形式表征，
15 单位为 ppm；

采用如下热处理的方法 (差值计算法) 测定经过热处理后的热收缩率：
将玻璃从 25℃ (测定初始长度，标记为 L_0) 以 5℃/min 的升温速率升温至 600℃ 并在 600℃ 保温 10min，然后以 5℃/min 的降温速率降温至 25℃，玻璃长度发生一定量的收缩，再次测量其长度，标记为 L_t ，则热收缩率 Y_t 表

20 示为：
$$Y_t = \frac{L_0 - L_t}{L_0} * 100\%$$
。

实施例 1-7

按照表 1 所示称量各组分，混匀，将混合料倒入高锆砖坩埚 ($\text{ZrO}_2 > 85\text{wt}\%$) 中，然后在 1650℃ 电阻炉中加热 48 小时，并使用铂铑合
25 金 (80wt%Pt+20wt%Rh) 搅拌器匀速缓慢搅拌。将熔制好的玻璃液浇注入

不锈钢模具内，成形为规定的块状玻璃制品，然后将玻璃制品在退火炉中退火 2 小时，关闭电源随炉冷却到 25℃。将玻璃制品进行切割、研磨、抛光，然后用去离子水清洗干净并烘干，制得厚度为 0.5mm 的玻璃成品。分别对各玻璃成品的各种性能进行测定，结果见表 1。

5

实施例 8-15

按照实施例 1 的方法，不同的是，混合料成分（对应玻璃组成）和得到的产品的性能测定结果见表 2。

10

对比例 1-7

按照实施例 1 的方法，不同的是，混合料成分（对应玻璃组成）和得到的产品的性能测定结果见表 3。

表 1

组分 (mol%)	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
SiO ₂	68	68.7	69	69.4	70.8	70.9	67
Al ₂ O ₃	13.6	12.9	13.5	13	12	13.9	14.9
B ₂ O ₃	0	1.4	0	0.7	0.4	0	5
MgO	6.4	5	4.6	4.4	3	3.6	1
CaO	3.75	4.9	6.4	5.3	5.7	4.3	1
SrO	1.4	0.4	0	0.1	0.8	0	2.6
BaO	4.15	4.9	5.4	6.3	5.3	5.9	6.9
ZnO	1.2	0.8	0.6	0.4	0.9	1	0.1
SnO ₂	0.09	0.19	0.09	0.15	0.13	0.15	0.15
Y ₂ O ₃	0.7	0.2	0	0.14	0	0.1	0.2
La ₂ O ₃	0.4	0	0.4	0.1	0.36	0.14	0.84
Lu ₂ O ₃	0.3	0.6	0	0	0.6	0	0.3
S (ppm)	33	35	39	30	35	38	84
Fe ₂ O ₃ (ppm)	98	105	90	98	80	96	129
NH ₄ NO ₃ (g)	13	9	15	14	10	12	5
密度 (g/cm ³)	2.68	2.68	2.66	2.67	2.69	2.65	2.74
膨胀 (×10 ⁻⁷ /°C)	37.5	36.7	39.0	39.2	38.4	36.5	38.1
杨氏模量 (GPa)	86.7	84.7	85.1	84.3	82.6	83.1	80.5
T ₁₀₀ (°C)	1696	1692	1708	1695	1702	1704	1713
T ₃₅₀₀ (°C)	1281	1295	1294	1268	1289	1303	1307
T _L (°C)	1190	1180	1190	1170	1180	1190	1220
T _{st} (°C)	756	753	752	754	757	762	743
氧离子浓度 V _o (mol/cm ³)	0.0879	0.0838	0.0892	0.0881	0.0844	0.086	0.08
308nm 透过率 (%)	75.3	74.4	75.7	76.2	74.9	75.7	72.6
343nm 透过率 (%)	86.4	86.1	85.8	87.3	87.1	88	84.8
550nm 透过率 (%)	92.1	92.3	92.2	92.4	92	92.3	91.3
热收缩率 Y _t (ppm)	6.7	6.2	6.7	6.1	5.6	4.8	8.9

表 2

组分 (mol%)	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15
SiO ₂	67.5	67.8	67.3	72.4	67.7	71.1	73.5	73.9
Al ₂ O ₃	14.4	13.8	11.7	12	10.9	10	11	12.6
B ₂ O ₃	4.3	4.7	1.6	2.5	2	2	1.9	3.5
MgO	1.1	1.8	9	7.4	2.8	1	1.2	1.5
CaO	1.5	2.1	1	1.8	8	1	10	2.5
SrO	3	2.2	1.7	0	0	0.44	0	3
BaO	7.3	3.2	7	3	3.5	8	2.02	2.3
ZnO	0.3	0.25	0.2	0.3	4	3	0.14	0.25
SnO ₂	0.15	0.24	0.15	0.15	0.15	0.15	0.13	0.16
Y ₂ O ₃	0	2.3	0.34	0	0.2	3	0.1	0
La ₂ O ₃	0.44	1.6	0	0	0.6	0.3	0	0.28
Lu ₂ O ₃	0	0	0	0.44	0.14	0	0	0
S (ppm)	53	47	91	77	68	45	51	67
Fe ₂ O ₃ (ppm)	146	137	133	127	122	111	146	120
NH ₄ NO ₃ (g)	7	6	7	8	5	7	6	9
密度 (g/cm ³)	2.49	2.72	2.72	2.53	2.71	2.75	2.49	2.52
膨胀 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	28.8	39.4	39.1	29.4	39.2	35.7	33.7	29.8
杨氏模量 (GPa)	82.3	83.3	85.2	83.9	82.4	81.4	81.5	81.2
T ₁₀₀ (°C)	1744	1743	1715	1781	1699	1766	1792	1741
T ₃₅₀₀ (°C)	1331	1283	1282	1300	1284	1269	1297	1349
T _L (°C)	1240	1200	1200	1220	1230	1220	1230	1240
T _{st} (°C)	746	741	743	741	744	741	741	744
氧离子浓度 V _o (mol/cm ³)	0.0812	0.0800	0.0814	0.0828	0.0802	0.0819	0.0805	0.0823
308nm 透过率 (%)	73.3	73.7	73.8	73.9	72.2	72.8	73.4	73
343nm 透过率 (%)	85.1	85.4	84.9	85.1	84.8	84.3	85.3	85.1
550nm 透过率 (%)	91.6	91.1	91.2	91.7	91.5	91.6	91.5	91.1
热收缩率 Y _t (ppm)	8.5	9.4	7.9	8.4	8	8.5	8.7	8.1

表 3

组分 (mol%)	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5	对比例 6	对比例 7
SiO ₂	65.9	75.9	70.9	70.9	70.9	70.9	70.9
Al ₂ O ₃	18.9	8.9	13.9	13.9	13.9	13.9	13.9
B ₂ O ₃	0	0	6.9	0	0	0	0
MgO	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
CaO	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
SrO	0	0	0	0	0	0	0
BaO	5.9	5.9	0	5.9	5.9	5.9	5.9
ZnO	1	1	0	1	1.15	1.15	1
SnO ₂	0.15	0.15	0.15	0.13	0	0	0.15
Y ₂ O ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
La ₂ O ₃	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
Lu ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0
S (ppm)	38	38	38	38	800	800	38
Fe ₂ O ₃ (ppm)	96	96	96	300	96	300	96
NH ₄ NO ₃ (g)	12	12	12	12	12	12	0
密度 (g/cm ³)	2.66	2.63	2.37	2.65	2.65	2.65	2.65
膨胀 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	34.4	36.2	24.9	36.5	36.5	36.4	36.5
杨氏模量 (GPa)	84.7	81.5	76.6	83.1	83.1	83.1	83.1
T ₁₀₀ (°C)	1712	1765	1680	1720	1721	1720	1719
T ₃₅₀₀ (°C)	1285	1323	1249	1304	1304	1305	1303
T _L (°C)	1330	1320	1260	1190	1190	1190	1200
T _{st} (°C)	791	718	724	762	763	762	760
氧离子浓度 V _o (mol/cm ³)	0.0861	0.0857	0.0868	0.0860	0.0860	0.0860	0.0741
308nm 透过率 (%)	75.5	75.4	75.5	52.4	47.8	43.2	56.7
343nm 透过率 (%)	87.7	87.7	87.9	63.3	60.3	57.4	66.6
550nm 透过率 (%)	91.1	91	91.4	90.1	91.3	89.2	91.3
热收缩率 Y _t (ppm)	2.6	21.7	16.4	4.9	5.2	5.4	4.9

将表 1-2 实施例与表 3 中对比例的数据进行比较可知：本发明方法对于获得高紫外透过率、高应变点（高耐热性）、高粘度玻璃的问题有明显效果，

5 使用本申请玻璃组合物及低铁、低硫、额外加入氧化剂方法制得的高粘度玻璃同时兼具紫外和可见光透过率高、热稳定性高、玻璃形成稳定性较高、机械强度高等优点。本发明的方法所制得的玻璃可用于制备显示器件和/或

太阳能电池，尤其适用于制备平板显示产品的衬底玻璃基板材料和/或屏幕表面保护用玻璃膜层材料、柔性显示产品的载板玻璃材料和/或表面封装玻璃材料和/或屏幕表面保护用玻璃膜层材料、柔性太阳能电池的衬底玻璃基板材料、安全玻璃、防弹玻璃、智能汽车玻璃、智能交通显示屏、智能橱窗和智能卡票以及用于其他需要高热稳定性、高紫外透过率和机械稳定性玻璃材料的应用领域。

以上详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合，这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容，均属于本发明的保护范围。

权利要求

1、一种铝硅酸盐玻璃组合物，其特征在于，以该铝硅酸盐玻璃组合物的总摩尔量为基准，以氧化物计，该铝硅酸盐玻璃组合物含有 67-74mol% 的 SiO_2 、10-15mol% 的 Al_2O_3 、0-5mol% 的 B_2O_3 、1-10mol% 的 MgO 、1-10mol% 的 CaO 、0-3mol% 的 SrO 、2-8mol% 的 BaO 、0.1-4mol% 的 ZnO 、0.1-4mol% 的 RE_2O_3 和小于 0.05mol% 的 R_2O ，其中 RE 为稀土元素，R 为碱金属。

2、根据权利要求 1 所述的铝硅酸盐玻璃组合物，其特征在于，以该铝硅酸盐玻璃组合物的总摩尔量为基准，以氧化物计，该铝硅酸盐玻璃组合物含有 69-72mol% 的 SiO_2 、12-14mol% 的 Al_2O_3 、0-2mol% 的 B_2O_3 、4-7mol% 的 MgO 、4-7mol% 的 CaO 、0-2mol% 的 SrO 、3-6mol% 的 BaO 、0.5-1.5mol% 的 ZnO 、0.1-1.5mol% 的 RE_2O_3 和小于 0.05mol% 的 R_2O 。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的铝硅酸盐玻璃组合物，其特征在于，所述 RE 为钇和镧系元素，所述 R 为 Li、Na 和 K；

优选地，所述 RE 为 Y、La 和 Lu。

4、根据权利要求 1-3 中任意一项所述的铝硅酸盐玻璃组合物，其特征在于，以摩尔百分比计， $\text{B}_2\text{O}_3 / (\text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2) < 0.05$ 。

5、根据权利要求 1-4 中任意一项所述的铝硅酸盐玻璃组合物，其特征在于，以摩尔百分比计， $\text{B}_2\text{O}_3 / (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}) < 0.3$ 。

6、根据权利要求 1-5 中任意一项所述的铝硅酸盐玻璃组合物，其特征在于，以摩尔百分比计，

$(\text{SrO} + \text{BaO}) / (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO} + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Lu}_2\text{O}_3) > 0.3$ 。

7、根据权利要求 1-6 中任意一项所述的铝硅酸盐玻璃组合物，其特征在于，所述铝硅酸盐玻璃组合物还含有澄清剂，以各组分的总摩尔量为基准，所述澄清剂的含量 $\leq 0.5\text{mol}\%$ ，优选 $\leq 0.3\text{mol}\%$ 。

5 8、一种制备铝硅酸盐玻璃的方法，其特征在于，该方法包括：

取满足权利要求 1-7 中任意一项所述的铝硅酸盐玻璃组合物所需原材料混合后得到混合料 M1，向 M1 中加入 NH_4NO_3 后得到混合料 M2，混合料 M2 经熔融处理、退火处理和机械加工制得所述铝硅酸盐玻璃；

以得到 100g 所述铝硅酸盐玻璃为基准，所述 NH_4NO_3 的加入量为 5-15g。

10

9、根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于，所述方法还包括对机械加工处理得到的产物进行二次熔融拉薄处理。

10、权利要求 8 或 9 所述的方法制备得到的铝硅酸盐玻璃。

15

11、根据权利要求 10 所述的铝硅酸盐玻璃，其特征在于，所述铝硅酸盐玻璃的氧离子浓度 $V_o \geq 0.08\text{mol}/\text{cm}^3$ ，优选 $V_o \geq 0.084\text{mol}/\text{cm}^3$ ，进一步优选 $V_o \geq 0.086\text{mol}/\text{cm}^3$ ；

$$V_o = [(2 * N_{\text{Si}} + 3 * N_{\text{Al}} + 3 * N_{\text{B}} + N_{\text{Mg}} + N_{\text{Ca}} + N_{\text{Sr}} + N_{\text{Ba}} + N_{\text{Zn}} + 3 * N_{\text{NH}_4} + 3 * N_{\text{Y}} + 3 * N_{\text{La}} + 3 * N_{\text{Lu}}) / (N_{\text{Si}} + N_{\text{Al}} + N_{\text{B}} + N_{\text{Mg}} + N_{\text{Ca}} + N_{\text{Sr}} + N_{\text{Ba}} + N_{\text{Zn}} + N_{\text{Y}} + N_{\text{La}} + N_{\text{Lu}})] / (m_o / \rho)$$

20

其中，以得到 100g 所述铝硅酸盐玻璃为基准， N_{Si} 、 N_{Al} 、 N_{B} 、 N_{Mg} 、 N_{Ca} 、 N_{Sr} 、 N_{Ba} 、 N_{Zn} 、 N_{Y} 、 N_{La} 和 N_{Lu} 分别表示混合料 M1 中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 和 Lu_2O_3 的物质的量； N_{NH_4} 表示向 M1 中添加的 NH_4NO_3 的物质的量； m_o 表示混合料 M2 熔融后
25 所得到铝硅酸盐玻璃的质量，单位为 g； ρ 表示所得到铝硅酸盐玻璃的密度，单位为 g/cm^3 。

12、根据权利要求 10 或 11 所述的铝硅酸盐玻璃，其特征在于，所述铝硅酸盐玻璃的粘度为 100 泊时对应的温度 $T_{100} \geq 1680^{\circ}\text{C}$ ；

优选地，所述铝硅酸盐玻璃的应变点 $T_{st} \geq 740^{\circ}\text{C}$ ；

5 优选地，所述铝硅酸盐玻璃的液相线温度 $T_L \leq 1240^{\circ}\text{C}$ ；

优选地，所述铝硅酸盐玻璃中以单质硫 S 形式表征的硫元素含量 $< 100\text{ppm}$ ；

优选地，所述铝硅酸盐玻璃中以 Fe_2O_3 形式表征的铁氧化物含量 $< 150\text{ppm}$ ；

10 优选地，所述铝硅酸盐玻璃中以 Cr_2O_3 形式表征的铬氧化物含量 $< 50\text{ppm}$ 。

13、根据权利要求 10-12 中任意一项所述的铝硅酸盐玻璃，其特征在于，所述铝硅酸盐玻璃的密度 $\leq 2.75\text{g/cm}^3$ ，优选 $< 2.7\text{g/cm}^3$ ； $50-350^{\circ}\text{C}$ 的热膨胀
15 系数 $< 40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，优选 $< 39.5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ；杨氏模量 $> 80\text{GPa}$ ，优选 $> 83\text{GPa}$ ；

优选地，粘度为 100 泊时对应的温度 T_{100} 为 $1690-1800^{\circ}\text{C}$ ，优选为 $1690-1710^{\circ}\text{C}$ ；粘度为 35000 泊时对应的温度 T_{35000} 为 $1250-1350^{\circ}\text{C}$ ，优选为 $1265-1310^{\circ}\text{C}$ ；应变点 T_{st} 为 $740-765^{\circ}\text{C}$ ，优选为 $750-765^{\circ}\text{C}$ ；液相线温度 $T_L < 1220^{\circ}\text{C}$ ；

20 优选地，波长为 308nm 处的透过率 $\geq 72\%$ ，优选 $\geq 74\%$ ；波长为 343nm 处的透过率 $\geq 84\%$ ，优选 $\geq 86\%$ ；波长为 550nm 处的透过率 $\geq 91\%$ ，优选 $\geq 92\%$ ；

优选地，在 $600^{\circ}\text{C}/10\text{min}$ 条件下的热收缩率 $Y_t < 10\text{ppm}$ ，优选 $Y_t < 7\text{ppm}$ 。

25 14、权利要求 1-7 中任意一项所述的铝硅酸盐玻璃组合物或权利要求 10-13 中任意一项所述的铝硅酸盐玻璃在制备显示器件和/或太阳能电池中

的应用，优选为在制备平板显示产品的衬底玻璃基板材料和/或屏幕表面保护用玻璃膜层材料、柔性显示产品的载板玻璃材料和/或表面封装玻璃材料和/或屏幕表面保护用玻璃膜层材料、柔性太阳能电池的衬底玻璃基板材料、安全玻璃、防弹玻璃、智能汽车玻璃、智能交通显示屏、智能橱窗和智能卡票以及用于其他需要高热稳定性、高紫外透过率和机械稳定性玻璃材料中的应用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/111445

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C 3/095(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

VEN; CNABS; CNKI; CNTXT; ISI: 玻璃, 无碱, 基板, 氧化硅, 氧化铝, 氧化硼, 氧化镁, 氧化钙, 氧化锶, 氧化钡, 氧化锌, 稀土, SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO, glass, alkali free, substrate, silicon oxide, aluminium oxide, boron oxide, magnesium oxide, calcium oxide, strontium oxide, barium oxide, zinc oxide, rare earth

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109160727 A (TUNGHSU TECHNOLOGY GROUP CO., LTD. et al.) 08 January 2019 (2019-01-08) claims 1-14	1-14
X	CN 102066273 A (CORNING INC.) 18 May 2011 (2011-05-18) claim 1, description, paragraphs [0003] and [0168]-[0174], table III, and embodiment 28	1-7, 14
Y	CN 102066273 A (CORNING INC.) 18 May 2011 (2011-05-18) claim 1, description, paragraphs [0003] and [0168]-[0174], table III, and embodiment 28	8-13
Y	CN 108341595 A (TUNGHSU GROUP CO., LTD.) 31 July 2018 (2018-07-31) claims 9-11	8-13
X	CN 105859127 A (TUNGHSU TECHNOLOGY GROUP CO., LTD. et al.) 17 August 2016 (2016-08-17) description, paragraph [0041]-[0053] and [0071], table 1, and embodiments	1-10, 14
A	JP 2016074551 A (ASAHI GLASS CO LTD) 12 May 2016 (2016-05-12) entire document	1-14
A	JP 2016113363 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO) 23 June 2016 (2016-06-23) entire document	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 December 2019

Date of mailing of the international search report

06 January 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/111445

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109160727	A	08 January 2019	None			
CN	102066273	A	18 May 2011	JP	2011522767	A	04 August 2011
				WO	2009139861	A1	19 November 2009
				US	8187715	B2	29 May 2012
				KR	20110005740	A	18 January 2011
				EP	2315729	A1	04 May 2011
				US	2009286091	A1	19 November 2009
				CN	102066273	B	04 June 2014
				TW	I414502	B	11 November 2013
				KR	101483329	B1	15 January 2015
				TW	201008890	A	01 March 2010
				EP	2315729	B1	01 November 2017
				JP	5769617	B2	26 August 2015
CN	108341595	A	31 July 2018	WO	2019153845	A1	15 August 2019
CN	105859127	A	17 August 2016	CN	105859127	B	30 October 2018
JP	2016074551	A	12 May 2016	None			
JP	2016113363	A	23 June 2016	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/111445

A. 主题的分类 C03C 3/095 (2006.01) i 按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号) C03C 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用)) VEN;CNABS;CNKI;CNTXT;ISI:玻璃, 无碱, 基板, 氧化硅, 氧化铝, 氧化硼, 氧化镁, 氧化钙, 氧化锆, 氧化钡, 氧化锌, 稀土, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , B ₂ O ₃ , MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO, glass, alkali free, substrate, silicon oxide, aluminium oxide, boron oxide, magnesium oxide, calcium oxide, strontium oxide, barium oxide, zinc oxide, rare earth		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 109160727 A (东旭科技集团有限公司等) 2019年 1月 8日 (2019 - 01 - 08) 权利要求1-14	1-14
X	CN 102066273 A (康宁股份有限公司) 2011年 5月 18日 (2011 - 05 - 18) 权利要求1, 说明书第[0003]、[0168]-[0174]段, 表III, 实施例28	1-7、14
Y	CN 102066273 A (康宁股份有限公司) 2011年 5月 18日 (2011 - 05 - 18) 权利要求1, 说明书第[0003]、[0168]-[0174]段, 表III, 实施例28	8-13
Y	CN 108341595 A (东旭集团有限公司) 2018年 7月 31日 (2018 - 07 - 31) 权利要求9-11	8-13
X	CN 105859127 A (东旭科技集团有限公司等) 2016年 8月 17日 (2016 - 08 - 17) 说明书第[0041]-[0053]段、[0071]段, 表1实施例	1-10、14
A	JP 2016074551 A (ASAHI GLASS CO LTD) 2016年 5月 12日 (2016 - 05 - 12) 全文	1-14
A	JP 2016113363 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO) 2016年 6月 23日 (2016 - 06 - 23) 全文	1-14
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2019年 12月 20日		国际检索报告邮寄日期 2020年 1月 6日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 杨超 电话号码 86-(010)-62084756

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/111445

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	109160727	A	2019年 1月 8日	无			
CN	102066273	A	2011年 5月 18日	JP	2011522767	A	2011年 8月 4日
				WO	2009139861	A1	2009年 11月 19日
				US	8187715	B2	2012年 5月 29日
				KR	20110005740	A	2011年 1月 18日
				EP	2315729	A1	2011年 5月 4日
				US	2009286091	A1	2009年 11月 19日
				CN	102066273	B	2014年 6月 4日
				TW	1414502	B	2013年 11月 11日
				KR	101483329	B1	2015年 1月 15日
				TW	201008890	A	2010年 3月 1日
				EP	2315729	B1	2017年 11月 1日
				JP	5769617	B2	2015年 8月 26日
CN	108341595	A	2018年 7月 31日	WO	2019153845	A1	2019年 8月 15日
CN	105859127	A	2016年 8月 17日	CN	105859127	B	2018年 10月 30日
JP	2016074551	A	2016年 5月 12日	无			
JP	2016113363	A	2016年 6月 23日	无			