



(21)申請案號：100142205

(22)申請日：中華民國 93 (2004) 年 08 月 31 日

(51)Int. Cl. : C03B5/027 (2006.01)

C03C3/091 (2006.01)

(30)優先權：2003/10/10 日本

2003-352633

2004/08/18 日本

2004-238664

(71)申請人：日本電氣硝子股份有限公司 (日本) NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD. (JP)  
日本

(72)發明人：三和晉吉 MIWA, SHINKICHI (JP) ; 高谷辰彌 TAKAYA, TATSUYA (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：1 項 圖式數：1 共 33 頁

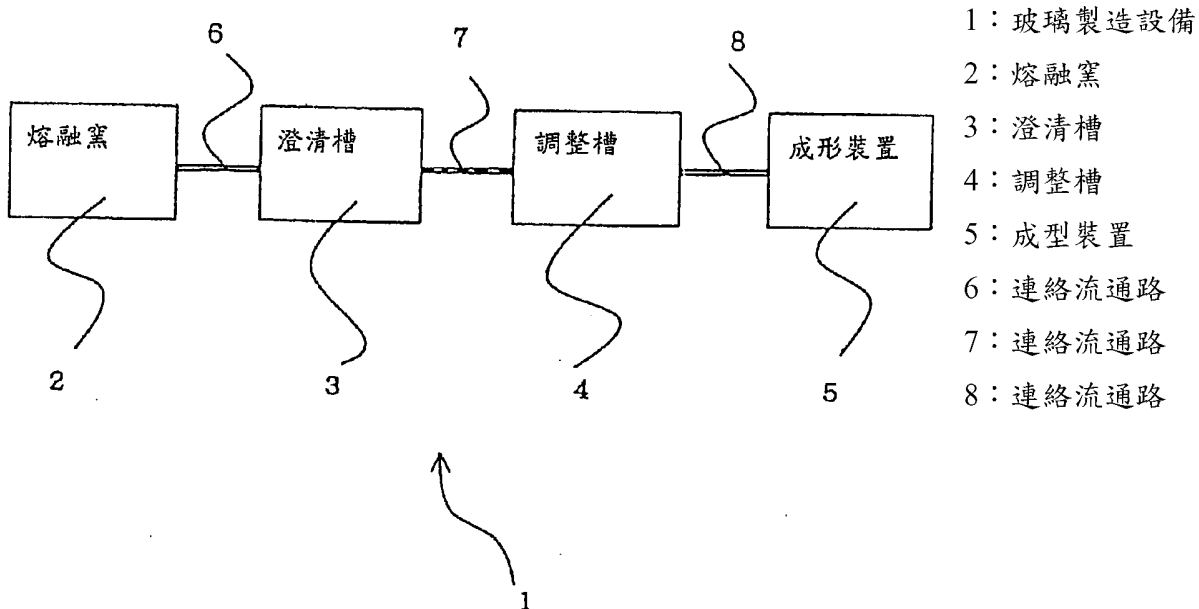
(54)名稱

無鹼性玻璃之製造方法

METHOD FOR MANUFACTURING NON-ALKALI GLASS

(57)摘要

本發明之無鹼性玻璃之製造方法，係包含有：將原料調配成具有 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO(RO 係 MgO、CaO、BaO、SrO、及 ZnO 中 1 種以上)系組成之無鹼性玻璃的步驟；利用採用高鋁系耐火物之熔融窯，將玻璃原料熔融的步驟；利用至少一部分由鉑或鉑合金所形成的供應通路，將熔融玻璃供應給成型裝置的供應步驟；以及將供應給成型裝置的熔融玻璃，成型為既定形狀的成型步驟。





(21)申請案號：100142205

(22)申請日：中華民國 93 (2004) 年 08 月 31 日

(51)Int. Cl. : C03B5/027 (2006.01)

C03C3/091 (2006.01)

(30)優先權：2003/10/10 日本

2003-352633

2004/08/18 日本

2004-238664

(71)申請人：日本電氣硝子股份有限公司 (日本) NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD. (JP)  
日本

(72)發明人：三和晉吉 MIWA, SHINKICHI (JP) ; 高谷辰彌 TAKAYA, TATSUYA (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：1 項 圖式數：1 共 33 頁

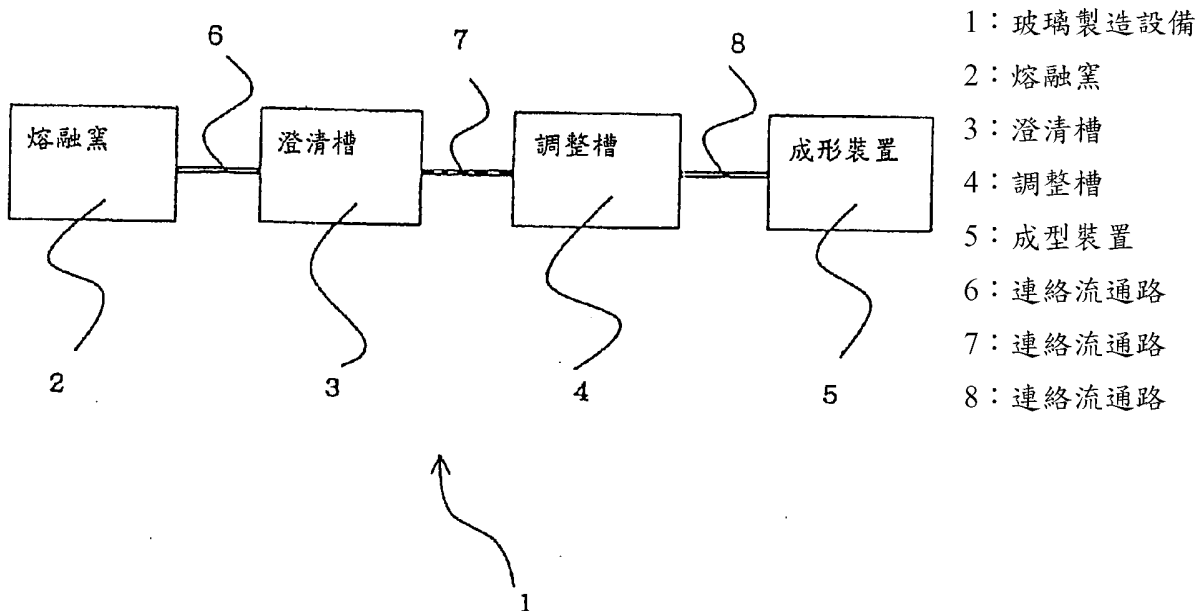
(54)名稱

無鹼性玻璃之製造方法

METHOD FOR MANUFACTURING NON-ALKALI GLASS

(57)摘要

本發明之無鹼性玻璃之製造方法，係包含有：將原料調配成具有 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO(RO 係 MgO、CaO、BaO、SrO、及 ZnO 中 1 種以上)系組成之無鹼性玻璃的步驟；利用採用高鋁系耐火物之熔融窯，將玻璃原料熔融的步驟；利用至少一部分由鉑或鉑合金所形成的供應通路，將熔融玻璃供應給成型裝置的供應步驟；以及將供應給成型裝置的熔融玻璃，成型為既定形狀的成型步驟。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於液晶顯示器、EL顯示器 (electroluminescence, 電激發光顯示器)等平面顯示器基板所使用之無鹼性玻璃。

【先前技術】

以往之液晶顯示器、EL顯示器等平面顯示器基板方面，廣泛地使用無鹼性玻璃基板。

特別係薄膜電晶體式主動矩陣液晶顯示器(TFT-LCD)等電子裝置，由於型薄且消耗功率較少，所以使用於汽車導航、數位相機之觀景器(finder)，近年則使用於個人電腦螢幕、TV用等各種用途方面。

TFT-LCD 面板工廠係在於玻璃工廠中所成型的玻璃基板(未加工板)上，製作複數份裝置之後，再依每個裝置進行分割切斷而製成產品，藉此提昇生產性、降低成本。近年來，在TV、個人電腦的螢幕等用途方面，就連裝置亦要求較大型，為求將該等裝置進行多層狀態，因此便要求 1000×1200mm 之大面積玻璃基板。

再者，如行動電話、筆記型電腦之類的攜帶式裝置方面，就從攜帶時之方便性觀之，則要求機器的輕量化，便連帶地對玻璃基板亦要求輕量化。在達成玻璃基板輕量化方面，將基板薄壁化係有效方法，目前 TFT-LCD 用玻璃基板的標準厚度約為 0.7mm 之薄度。

但是，如上述之大型、薄壁的玻璃基板由於本身重量

而發生較大的彎曲，而此情況在製造步驟中將導致重大問題。

換句話說，此種玻璃基板係在玻璃工廠中經成型後，再通過切斷、徐冷、檢查、清洗等步驟。在該等步驟中，玻璃基板將進出形成複數層架的卡匣。此卡匣係在形成長寬內側 2 面、或長、寬與高度內側 3 面的架上，水平方向保持成載置玻璃基板二邊、或 3 邊的狀態，但是由於大且薄型玻璃基板的彎曲量較大，因而當將玻璃基板放入卡匣架上之際，部分之玻璃基板將接觸到卡匣或其他玻璃基板而破損，或當從卡匣的架上取出玻璃基板之際，將大幅搖晃而容易形成不穩定狀態。此外，在顯示器工廠中，由於使用相同型態的卡匣，因而亦會發生相同的問題。

此種因玻璃基板本身重量而產生的彎曲量，會因與玻璃密度成正比並與彈性係數(Young's modulus)成反比而起變化。因此，為能低抑玻璃基板的彎曲量，便需要提高由彈性係數/密度比所表示的比彈性係數。為求提高比彈性係數，便必須成為彈性係數較高，且密度較低的玻璃材質，但是，即便相同比彈性係數，密度較低的玻璃，所減輕的份量便可增加相同重量玻璃的厚度。因為玻璃彎曲量係與厚度的平方成反比而變化，因此盡量增加厚度則對降低彎曲的效果極大。因為降低玻璃密度對達成玻璃的輕量化亦有極大效果，因此最好盡量降低玻璃密度。

一般而言，在此種無鹼性玻璃中含有較大量的鹼土金屬氧化物。為達玻璃的低密度化，則降低鹼土金屬氧化物

含量乃屬有效方式，但是因為鹼土金屬氧化物乃促進玻璃熔融性的成分，因而若降低其含量時，熔融性便降低。若玻璃的熔融性降低，則在玻璃中較容易發生氣泡、雜質等內部缺陷。因為玻璃中之氣泡、雜質將妨礙光的穿透，使成為顯示器用玻璃基板的致命缺陷，為能抑制此種內部缺陷，必須將玻璃在高溫中進行長時間熔融。另一方面，高溫中的熔融將增加對玻璃熔融窯的負擔。溫度越高時窯中所使用的耐火物，被侵蝕的情況越激烈，導致縮短窯的壽命週期。

再者，對此種玻璃基板而言，耐熱衝擊性亦屬重要的要求課題。即便對玻璃基板端面施行截角處理，仍將存在有細微的傷痕或龜裂，若因熱而將拉伸應力集中作用於傷痕或龜裂處時，偶而會出現玻璃基板龜裂的情況。玻璃的破損不僅降低生產線的運轉率，破損時所產生的細微玻璃粉末附著於玻璃基板上，惟恐引發斷線不良、圖案處理不良等狀況。

但是，TFT-LCD 的最近開發方向，除大畫面化、輕量化之外，可列舉如：高精細化、高速響應化、高開口率化等高性能化方向發展，特別是近年來，在液晶顯示器的高性能與輕量化之目的下，正熱烈的朝開發多晶矽 TFT-LCD(p-Si · TFT-LCD)的方向前進。以往的 p-Si · TFT-LCD 乃因為其製造步驟溫度高達 800°C 以上，所以僅能使用石英玻璃基板。但是，依照最近的開發狀況，雖製造步驟溫度已降低至 400 至 600°C，但是如同現今大量生

產的非晶矽 TFT-LCD(a-Si · TFT-LCD)，仍採用無鹼性玻璃基板。

p-Si · TFT-LCD 之製造步驟在相較於 a-Si · TFT-LCD 之製造步驟下，熱處理步驟偏多，因為玻璃基板重複急速加熱與急速冷卻，因而對玻璃基板的熱衝擊更為嚴重。此外，如上述，玻璃基板呈大型化，不僅玻璃基板容易發生溫度差，而且在端面處發生微小傷痕、龜裂的機率亦提高，因此，在熱製程中基板遭受破壞的機率升高。解決此問題的最根本且有效之方法，乃減少由熱膨脹差所衍生的熱應力，因而便需求熱膨脹係數較低的玻璃。另外，如與薄膜電晶體(TFT)材料之間的熱膨脹差變大時，因為玻璃基板發生翹曲現象，因而亦要求具有與 p-Si 等 TFT 材料之熱膨脹係數(約 30 至  $33 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )相近似的熱膨脹係數。

再者，p-Si · TFT-LCD 之製造步驟溫度近來雖說降低，但是與 a-Si · TFT-LCD 之製造步驟溫度相比，卻仍然居高不下。若玻璃基板的耐熱性偏低時，在 p-Si · TFT-LCD 製造步驟中，當玻璃基板處於 400 至 600 $^{\circ}\text{C}$  的高溫狀態時，將引發所謂熱收縮之微小尺寸的收縮，此現象將引發 TFT 像素間距偏移情況，恐將導致顯示不良的原因。此外，若玻璃基板的耐熱性更低時，恐將引發玻璃基板變形、翹曲等情況。另外，在成膜等液晶製造步驟中，為了不使玻璃基板因熱收縮而引起圖案偏移的情況，因而便需求耐熱性優異的玻璃。

再者，在 TFT-LCD 用玻璃基板表面上，形成透明導電

膜、絕緣膜、半導體膜、金屬膜等，且利用微影蝕刻(光蝕刻)而形成各種電路或圖案。此外，在該等成膜、光蝕刻步驟中，對玻璃基板施行各種熱處理、藥物處理。

因此，玻璃基板中若含有鹼金屬氧化物( $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ )時，在熱處理中鹼離子將擴散於已成膜的半導體物質中，判斷將導致膜特性的劣化，所以便要求實質上未含鹼金屬氧化物，或不致因光蝕刻步驟中所使用的各種酸、鹼等藥物而引發劣化情況的耐藥性者。

再者，TFT-LCD 用玻璃基板主要係利用下引法(downdraw process)、浮式法(floating process)而形成。下引法的例子有如流孔下引法(slot downdraw process)、溢流下引法(overflow downdraw process)等，由於利用下拉法所形成的玻璃基板並不需要研磨加工，因此，具有易於達到降低成本的優點。但是，當利用下拉法形成玻璃基板時，因為玻璃基板較容易失透(devitrification)，因而亦需求耐失透性優越的玻璃。

因而便有提案滿足上述諸項特性，特別係以低密度、低膨脹、高應變點為特徵的基板用無鹼性玻璃。

(如:日本專利特開 2002-308643 號公報)

在日本專利特開 2002-308643 號公報中所揭示之無鹼性玻璃，其熔融溫度[相當於  $10^{2.5}$  泊(poise)的溫度]約達  $1580^\circ\text{C}$  以上，需要進行高溫熔融，且密度在  $2.45\text{g}/\text{cm}^3$  以下， $30$  至  $380^\circ\text{C}$  溫度範圍內之平均熱膨脹係數係  $25$  至  $36 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、應變點在  $640^\circ\text{C}$  以上，乃滿足於上述之要求者。

然而，若以工業性規模生產此種低密度、低膨脹、高應變點之無鹼性玻璃時，則將因製造條件的些微變動，使得在成型時產生失透情況。

### 【發明內容】

本發明之目的在於提供：即便以工業性規模生產，仍能在不致造成玻璃失透而可成型的無鹼性玻璃之製造方法，以及依此方法所獲得之無鹼性玻璃。

當以工業性規模生產需要高溫熔融之無鹼性玻璃時，從製造設備的長壽命化觀點而言，便可認為利用耐蝕性優異之高鋁系耐火物以構成熔融窯或設於其下游的各種設備(如:澄清槽、調整槽等)。但是，依照本發明人等的研究，發現若藉由採用高鋁系耐火物的製造設備，將如上述日本專利特開 2002-308643 號公報中所揭示之無鹼性玻璃進行熔融時， $ZrO_2$  成分將從耐火物中熔出，導致玻璃中的  $ZrO_2$  濃度提昇，極容易陷於失透狀態，遂而提案本發明。

本發明之無鹼性玻璃之製造方法係包含有：將原料調配成具有質量百分比計  $SiO_2$ :50 至 70%、 $Al_2O_3$ :10 至 25%、 $B_2O_3$ :8.4 至 20%、 $MgO$ :0 至 10%、 $CaO$ :3 至 15%、 $BaO$ :0 至 0.1%、 $SrO$ :0 至 10%、 $ZnO$ :0 至 10%、 $TiO_2$ :0 至 5%、 $P_2O_5$ :0 至 5%組成，密度在  $2.45g/cm^3$  以下，30 至  $380^\circ C$  之溫度範圍內的平均熱膨脹係數在  $25$  至  $36 \times 10^{-7}/^\circ C$  之無鹼性玻璃的步驟；及在採用高鋁系耐火物之熔融窯，將玻璃原料熔融的熔融步驟；利用至少其中一部分由鉑或鉑合金所形成的供應通路，將熔融玻璃供應給成型裝置的供應步驟；以及

將供應給成型裝置的熔融玻璃，成型為既定形狀的成型步驟。並且，在本發明中，碎玻璃亦涵蓋於玻璃原料中。另外，本發明中所謂「無鹼性」係指鹼金屬氧化物( $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ )在 0.2 質量%以下。

如依照本發明之製造方法，熔融窯採用耐蝕性較高之高鋁系耐火物，即便將必須施行高溫熔融的無鹼性玻璃進行熔融時，仍可長時間執行穩定操作。而且，將從熔融窯輸送出來的熔融玻璃，供應給成型裝置的供應通路之至少一部分使用鉑或鉑合金，而降低由  $\text{ZrO}_2$  熔出而造成的玻璃污染現象。所以，便可不致發生失透而成型為玻璃。若嚴格規範從電極的熔出、或原料雜質、或玻璃中所含有作為澄清劑用之  $\text{SnO}_2$  時，便能更加改善失透性。若增加玻璃之水分量時，便可降低玻璃的黏性。故，特別有利於在製造高溫熔融之無鹼性玻璃，特別係指因降低鹼土成分且低密度化與低膨脹化，而降低失透性之無鹼性玻璃之情況下。

再者，本發明之無鹼性玻璃，係低密度、低膨脹、高應變點，且熱收縮量、彎曲量較小，耐熱衝擊性優異，並較不易發生翹曲現象。同時具有即便以工業規模生產仍不易失透之特徵。故，頗適用於液晶顯示器、EL 顯示器之基板用玻璃。

#### 【實施方式】

利用本發明方法所製得玻璃係具有  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ -RO(RO 係  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、及  $\text{ZnO}$  中 1 種以上)系之組成的無鹼性玻璃。其中，特別適用

於必須高溫熔融之低密度、低膨脹、高應變點之玻璃製造。

再者，上述玻璃係依質量百分比計，含有  $ZrO_2$  在 0.6% 以下，以 0.5% 以下為佳，以 0.3% 以下為更佳，更以 0.2% 以下為佳，特別以在 0.1% 以下為最理想，且在含有 0.01% 以上，特別以 0.02% 以上者為佳。若  $ZrO_2$  含量超過 0.6% 以上時，則容易失透。

就從改善失透性的觀點而言， $ZrO_2$  以越少越好。此趨勢在形成越逼近低密度、低膨脹、高應變點之玻璃時則越突顯。但是，即便少量添加  $ZrO_2$  仍具有提昇無鹼性玻璃之化學耐久性的作用，所以最好含有此化合物。而且完全防止  $ZrO_2$  以雜質混入玻璃原料中者，將導致原料成本的提高。況且，亦有可能從碎玻璃混入  $ZrO_2$  (譬如當將使用高鋁耐火物所製成之玻璃當作碎玻璃使用時，在碎玻璃中含有  $ZrO_2$  的可能性極高)。另外，碎玻璃乃如無鹼性玻璃之類較不易熔融，對玻璃而言屬於適用之原料。而且，就從時下環保意識高漲的觀點而言，以碎玻璃作為原料而回收再使用的必要性已逐漸提昇。從此種事情觀之，在本發明中最好將  $ZrO_2$  下限值設定在 0.01%。藉由含有  $ZrO_2$  在 0.01% 以上，特別係 0.02% 以上，便可期待玻璃之化學耐久性獲得改善。另外，關於  $ZrO_2$  並無需要使用過高純度的原料，因而可避免原料成本的增加。而便有可能使用碎玻璃的情形。

再者，上述玻璃係  $SnO_2$  含量依質量百分比計，在 0.3% 以下，尤以 0.28% 以下為佳，而且以 0.005% 以上為佳，尤

其在 0.02% 以上，特別以 0.03% 以上為更佳。在本發明中  $\text{SnO}_2$  雖然非屬必要成分，但屬作為澄清劑而可添加的成分。而且，當採用  $\text{SnO}_2$  電極對玻璃施行電氣熔融時，屬於電極成分的  $\text{SnO}_2$  將自玻璃中熔出。 $\text{SnO}_2$  含量乃與因  $\text{ZrO}_2$  所造成玻璃的失透有著密切的關聯，若  $\text{SnO}_2$  量過多時則易於失透。另外，如同  $\text{ZrO}_2$  之情況，從改善失透性的觀點而言， $\text{SnO}_2$  越少越好。但是， $\text{SnO}_2$  乃少數能在高溫區域中發揮澄清效果的成分，而且以少量便可望獲得較高的澄清效果。是故，在必須進行高溫熔融且較難以澄清之本發明之玻璃中，為求改善澄清性、削減  $\text{As}_2\text{O}_3$  使用量，因而  $\text{SnO}_2$  最好含有 0.005% 以上，尤以 0.01% 以上為佳。另外， $\text{SnO}_2$  之澄清效果乃即便從電極中熔出的  $\text{SnO}_2$  仍能發揮相同的效果。

依照本發明製造方法所製得的較佳玻璃之具體例，可列舉如：密度在  $2.55\text{g/cm}^3$  以下(較佳為  $2.45\text{g/cm}^3$  以下，尤以  $2.42\text{g/cm}^3$  以下為更佳)，30 至  $380^\circ\text{C}$  溫度範圍內的平均熱膨脹係數在 25 至  $40 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  (較佳為 25 至  $36 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ，尤以 28 至  $35 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  為更佳)，應變點在  $640^\circ\text{C}$  以上(較佳為  $650^\circ\text{C}$  以上)之玻璃。具有此種特性的玻璃，一般必須高溫熔融，但是具有優異之耐熱衝擊性，因近似 TFT 材料的熱膨脹係數而不致發生翹曲現象，便可輕量化，且可降低彎曲量，熱收縮較小的優點。

如上述之  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-RO}$  系玻璃，一般相當於  $10^{2.5}$  泊的溫度在  $1580^\circ\text{C}$  以上，而必須施行高溫熔融。此種

必須高溫熔融的玻璃，即便稍微降低黏性仍關聯熔融性的改善。在降低高溫黏性方面，增加玻璃的水分乃屬有效的方法。所以，在本發明的基板玻璃中，將玻璃的水份量依  $\beta$ -OH 值表示，最好調整成在 0.2/mm 以上，較佳為 0.25/mm 以上，以在 0.3/mm 以上為更佳，又以在 0.4/mm 以上為最佳。就從熔融性改善的觀點而言， $\beta$ -OH 值雖然越高越好，但是越高卻有降低應變點的傾向。從此種情形觀之， $\beta$ -OH 值的上限最好在 0.65/mm 以下，尤其以在 0.6/mm 以下為佳。另外，玻璃的  $\beta$ -OH 值係在玻璃的紅外線吸收光譜中，依下式求取。

$$\beta\text{-OH 值}=(1/X)\log_{10}(T_1/T_2)$$

X:玻璃厚度(mm)

$T_1$ :參照波長  $3846\text{cm}^{-1}$  中之透光率(%)

$T_2$ :在羥基吸收波長  $3600\text{cm}^{-1}$  附近的最小透光率(%)

再者，除上述特性之外，液相溫度最好在  $1150^\circ\text{C}$  以下(尤以  $1130^\circ\text{C}$  以下為佳，尤以  $1100^\circ\text{C}$  以下為更佳)，液相溫度中的黏度最好在  $10^{5.4}\text{dPa}\cdot\text{s}$  以上(尤以  $10^{6.0}\text{dPa}\cdot\text{s}$  以上為佳)。藉由滿足該條件，即便利用下引法成型為板狀，仍不致發生失透情況，可省卻研磨步驟，而降低生產成本。尤其，在 10%HCl 水溶液中，利用  $80^\circ\text{C}$ -24 小時之條件施行處理時，其侵蝕量在  $10\mu\text{m}$  以下，且在 10%HCl 水溶液中，利用  $80^\circ\text{C}$ -1 小時之條件施行處理時，依目視觀察表面並未發現白濁、粗糙的情況，而且當在 130BHF 溶液中利用  $20^\circ\text{C}$ -30 分鐘之條件施行處理時，其侵蝕量在  $0.8\mu\text{m}$  以

下，且當在 63BHF 溶液中利用 20°C -30 分鐘之條件施行處理時，依目視觀察表面並未發現白濁、粗糙的情形，呈現較佳狀況。另外，比彈性係數最好在  $27.5\text{GPa/g}\cdot\text{cm}^{-3}$  以上(尤以  $29.0\text{GPa}\cdot\text{s}$  以上為佳)。藉由滿足該條件，將可減少玻璃基板的彎曲量。若  $10^{2.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$  黏度中之玻璃熔液溫度在 1650°C 以下時，熔融性將呈現較佳狀況。

再者，依照本發明之製造方法所製得較佳之玻璃組成例，可列舉如：依質量百分比計，含有  $\text{SiO}_2$ :50 至 70%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ :10 至 25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ :8.4 至 20%、 $\text{MgO}$ :0 至 10%、 $\text{CaO}$ :3 至 15%、 $\text{BaO}$ :0 至 10%、 $\text{SrO}$ :0 至 10%、 $\text{ZnO}$ :0 至 10%、 $\text{TiO}_2$ :0 至 5%、 $\text{P}_2\text{O}_5$ :0 至 5% 之玻璃。具有此種組成的玻璃，一般雖然必須施行高溫熔融，但是可獲得如上述作為液晶顯示器等基板用所要求之應變點、密度、熱膨脹係數、耐藥性、比彈性係數、熔融性、成型性等特性。以下針對限定組成範圍的理由進行說明。

$\text{SiO}_2$  含量係 50 至 70%。若少於 50% 時，則耐藥性，特別係耐酸性將劣化，且頗難達低密度化。反之，若多於 70% 時，則高溫黏度升高，熔融性惡化，其同時在玻璃中容易產生失透異物(白砂石)的缺陷。 $\text{SiO}_2$  含量最好在 58% 以上，尤以 60% 以上為佳，又以 62% 以上為更佳，而且最好在 68% 以下，尤以 66% 以下為更佳。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  含量係 10 至 25%。若少於 10% 時，便頗難將應變點達到 640°C 以上。況且， $\text{Al}_2\text{O}_3$  具有提昇玻璃彈性係數，提高比彈性係數的作用，若少於 10% 時，彈性係數便

降低。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量最好在 12% 以上，尤以 14.5% 以上為佳，且最好在 19% 以下，尤以 18.0% 以下為更佳。另外，若多於 19% 時，液相溫度升高，耐失透性則降低。

$\text{B}_2\text{O}_3$  具有助熔劑的作用，乃屬降低黏性、改善熔融性之成分。但是，對液晶顯示器中所使用的玻璃基板雖然要求較高的耐酸性，若  $\text{B}_2\text{O}_3$  越多時耐酸性便有降低的傾向。 $\text{B}_2\text{O}_3$  含量係 8.4 至 20%。若少於 8.4% 時，則充當助熔劑之作用將嫌不足，且耐緩衝氫氟酸性惡化。反之，若多於 20% 時，則玻璃之應變點降低，耐熱性降低，且耐酸性惡化。尤其，因為彈性係數降低，比彈性係數亦將降低。 $\text{B}_2\text{O}_3$  含量最好在 8.6% 以上，且最好在 15% 以下，尤以 14% 以下為佳，更以 12% 以下為佳。

$\text{MgO}$  含量係 0 至 10%。 $\text{MgO}$  並不致使應變點降低，而是降低高溫黏性，改善玻璃熔融性。且在鹼土金屬氧化物中，最具降低密度的效果。但是，若含大量時，則液相溫度上升，耐失透性降低。況且，因為  $\text{MgO}$  將與緩衝氫氟酸進行反應而形成生成物，並固著於玻璃基板表面的元件上，或附著於玻璃基板上，而惟恐此情形有導致白濁的可能，因而其含量便有所限制。所以， $\text{MgO}$  含量較佳為 0 至 2%，尤以 0 至 1% 為佳，更以 0 至 0.5% 為佳，特別實質上以未含者為佳。

$\text{CaO}$  亦如同  $\text{MgO}$ ，屬於不致使應變點降低，而是降低高溫黏性，明顯改善玻璃熔融性的成分，其含量係 3 至 15%。此種無鹼性玻璃基板，一般為了能大量供應屬於較

難熔融，且廉價的高品質玻璃基板，在提高其熔融性方面則為重要。在本發明之玻璃組成系中減少  $\text{SiO}_2$ ，係對提高熔融性為最有效的方法，但是若減少  $\text{SiO}_2$  之量時，耐酸性將極端降低，且因為玻璃的密度、熱膨脹係數增加，因此最好避免。所以，在本發明中，為求提高玻璃的熔融性，便含有 3% 以上之  $\text{CaO}$ 。反之，若  $\text{CaO}$  多於 15% 時，則玻璃之耐緩衝氫氟酸性惡化，玻璃基板表面較容易遭受侵蝕，且反應生成物附著於玻璃基板表面上，使玻璃變白濁，且因為熱膨脹係數變得過高，因而最好避免。 $\text{CaO}$  含量最好在 4% 以上，又以 5% 以上為較佳，尤以 6% 以上為更佳，而且最好在 12% 以下，尤以 10% 以下為佳，以 9% 以下為更佳。

$\text{BaO}$  係屬於提昇玻璃耐藥性、耐失透性的成分，含有 0 至 10%。但是，卻屬於大幅提昇玻璃密度、熱膨脹係數的成分，在進行低密度化、低膨脹化時，最好盡量不要含有。況且，就從環境面的觀點而言，也最好不要含太多量。 $\text{BaO}$  含量最好在 5% 以下，尤以在 2% 以下為佳，但是為求玻璃的低密度化、低膨脹化，最好在 1% 以下，尤以在 0.1% 以下為更佳。

$\text{SrO}$  係屬於提昇玻璃耐藥性、耐失透性的成分，含有 0 至 10%。但是，若含太多量時，玻璃的密度、熱膨脹係數將上升。 $\text{SrO}$  含量最好在 4% 以下，尤以 2.7% 以下，更以 1.5% 以下為佳。

再者， $\text{BaO}$  與  $\text{SrO}$  乃屬於特別具有提高耐緩衝氫氟酸

性(耐 BHF 性)之性質的成分。所以，在為求提昇耐 BHF 性方面，二者成分總量最好含有 0.1%以上(尤以 0.3%以上為佳，又以 0.5%以上為更佳)。但是，如上所述，若含有太多 BaO 與 SrO 時，因玻璃的密度、熱膨脹係數的上升，因而總量最好抑制在 6%以下。在此範圍內，BaO 與 SrO 的總量就從提高耐 BHF 性及耐失透性的觀點而言，最好盡可能地含有大量，反之，就從密度或熱膨脹係數降低、或環保顧慮的觀點而言，最好盡可能地減少含有量。

ZnO 係屬於改善玻璃基板的耐緩衝氫氟酸性，且改善熔融性的成分，若含量過多時，則由於玻璃易於失透，應變點降低，且密度上升，因而最好避免。因此，其含量係在 0 至 10%，最好 0 至 7%，尤以 5%以下為佳，更以 3%以下為佳，特別以 0.9%以下為佳，而最好在 0.5%以下。

含有 MgO、CaO、BaO、SrO、ZnO 之各成分係藉由相混合，而明顯地降低玻璃的液相溫度，藉由使玻璃中難以發生結晶異物，便具有改善玻璃的熔融性、成型性的效果。但是，若上述各成分之總量過少時，作為助熔劑之作用將嫌不足，熔融性惡化，且熱膨脹係數變得過低，而降低與 TFT 材料間的整合性。反之，若過多時，則密度上升，除無法達成玻璃基板的輕量化之外，由於比彈性係數降低，因而最好避免。該等成分之總量最好在 6 至 20%，以 6 至 15%為佳，尤以 6 至 12%為更佳。

TiO<sub>2</sub> 乃屬改善玻璃之耐藥性，特別係改善耐酸性，且使高溫黏性下降並提昇熔融性之成分，但是若含量過多

時，則玻璃將產生著色現象，而為了降低透光率，因此並不適用於顯示器用之玻璃基板。所以， $\text{TiO}_2$  應限制為 0 至 5%，最好 0 至 3%，尤以 0 至 1% 為佳。

$\text{P}_2\text{O}_5$  係屬於提昇玻璃耐失透性之成分，但是若含量過多時，由於在玻璃中引起分相、乳白現象，同時耐酸性亦明顯惡化，因而最好避免。所以， $\text{P}_2\text{O}_5$  應限制在 0 至 5%，最好為 0 至 3%，尤以 0 至 1% 為佳。

再者，除上述成分之外，在本發明中尚可含有  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$  總量在 5% 左右以內。該等成分雖具有提昇應變點、彈性係數等作用，但是若含量過多時，由於密度增加，因而最好避免。此外，在不損及玻璃特性之前提下，亦可含有  $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{F}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{C}$ 、或  $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$  等金屬粉末等澄清劑，總量在 5% 以內。亦可含有總量在 5% 以內之  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等之澄清劑。另外， $\text{As}_2\text{O}_3$  乃就從環保觀點而言，最好不要使用。

接著，詳述本發明之無鹼性玻璃的製造方法。本發明的方法係包含有：調配步驟、熔融步驟、供應步驟、以及成型步驟。

調配步驟係批次準備將玻璃原料調配成具有  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{RO}$  ( $\text{RO}$  係  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、及  $\text{ZnO}$  中 1 種以上) 系之組成的玻璃之步驟。特別係如上述，最好調配成具有密度  $2.55\text{g}/\text{cm}^3$  以下、30 至  $380^\circ\text{C}$  溫度範圍內之平均熱膨脹係數在 25 至  $40 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、應變點在  $640^\circ\text{C}$  以上之特性的玻璃，且依質量百分比計，含有  $\text{SiO}_2:50$

至 70%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ :10 至 25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ :8.4 至 20%、 $\text{MgO}$ :0 至 10%、 $\text{CaO}$ :3 至 15%、 $\text{BaO}$ :0 至 10%、 $\text{SrO}$ :0 至 10%、 $\text{ZnO}$ :0 至 10%、 $\text{TiO}_2$ :0 至 5%、 $\text{P}_2\text{O}_5$ :0 至 5% 的玻璃。

再者，導致失透原因之  $\text{ZrO}_2$  成分恐將因在後續的熔融步驟中，從耐火物中的熔出而增加含有量。重要的是應極力限制避免  $\text{ZrO}_2$  成分混入玻璃原料中，且即便企圖改善化學耐久性等而使用的情況下，其添加量仍必須保留於最小極限。加強  $\text{ZrO}_2$  失透性之  $\text{SnO}_2$  成分係若採用  $\text{SnO}_2$  電極施行電氣熔融時，恐將因源自電極的熔出而增加含有量。因此，重要的是應極力限制來自玻璃原料中  $\text{SnO}_2$  的混入，而且，為求獲得澄清效果等而刻意使用時，其添加量仍必須保留於最小極限。

熔融步驟係藉由採用高鋯系耐火物的熔融窯，將原料進行熔融的步驟。高鋯系耐火物最好使用耐蝕性優異，且可長期間使用的  $\text{ZrO}_2$  電鑄耐火物。熔融溫度係在上述組成的無鹼性玻璃時，則約為 1500 至 1650°C。

再者，藉由採用  $\text{SnO}_2$  電極、Pt 電極、Mo 電極等，直接通電加熱施行電氣熔融，便可輕易的施行高溫熔融。此情況下，當然亦可合併使用重油或氣體的燃燒以施行熔融。另外，電極種類並無特別限制，僅要考慮電極壽命、侵蝕程度等因素之後，再決定適當種類即可。此外，所使用的電極未必僅有 1 種，亦可在考慮各種條件之後，組合使用 2 種以上的電極。例如：當 Pt 熔出於玻璃中而造成問題時，便對電極成分較易熔出的部位採用  $\text{SnO}_2$  電極或 Mo

電極，其他部位則使用 Pt 電極。特別係 SnO<sub>2</sub> 電極乃因為其本身係由氧化物所構成，因此即便電極成分熔於玻璃中，仍具有不易對玻璃造成不良影響的特點。

供應步驟係採用至少其中一部分由鉑或鉑合金所形成的供應通路，將在熔融窯中熔融的熔融玻璃供應給成型裝置的步驟。利用鉑或鉑合金形成供應通路的理由，乃防止 ZrO<sub>2</sub> 更加熔入於玻璃中的情況。此外，ZrO<sub>2</sub> 的熔入不僅產生玻璃的失透性，且亦對均質性造成影響。在製作即便未經研磨仍可使用之玻璃時，便必須提高玻璃的均質性，因而便必須防止因供應通路中的 ZrO<sub>2</sub> 熔入而造成玻璃污染的情況發生。將鉑或鉑合金使用於供應通路之事，對玻璃的均質性維持具有效果。所以，利用鉑或鉑合金所形成的部位越多越好，理想情況係在與玻璃的接觸面整體均由鉑或鉑合金所形成者。另外，所謂「供應通路」係指在熔融窯與成型裝置之間所設置的整體設備。包括如澄清槽、調整槽、攪拌槽等、及連結各槽的連通流路等。此外，在供應步驟中不單僅將玻璃供應給成型設備，最好亦將玻璃進行澄清均質化。

再者，所謂「利用鉑或鉑合金所形成的供應通路」，係指不僅由鉑或鉑合金所製成之供應通路，亦涵蓋利用鉑覆蓋耐火物表面之供應通路。

成型步驟係將經供應給成型裝置的熔融玻璃成型為既定形狀的步驟。在顯示器用途方面，可將玻璃採用溢流下引法、流孔下引法(slot down draw process)、浮式法

(floating method)、轉出法(roll out method)等方法成型為薄板狀。尤其，如以溢流下引法進行成型時，即便未經研磨仍可獲得表面品質優異之玻璃板，所以屬較佳狀況。

依照上述，便可製得本發明之無鹼性玻璃。

另外，在本發明的製造方法中，就從在成型步驟中的防止失透之觀點而言， $ZrO_2$  容許量應限制於所得玻璃之含量依質量百分比計，在 0.6% 以下，最好在 0.5% 以下，尤以 0.3% 以下為佳，以 0.2% 以下為更佳，最恰當為 0.1% 以下。且，最好在 0.01% 以上，尤以在 0.02% 以上為最佳。當所得玻璃中之  $ZrO_2$  含量在 0.6% 以下時，便可改善失透性。另外，玻璃中之  $ZrO_2$  量係可依調配步驟中之  $ZrO_2$  原料使用量或雜質管理、熔融步驟中的耐火物溫度管理或電流量調整、以及供應步驟中之鉑或鉑合金使用面積等因素，而進行調整。

再者，同樣地， $SnO_2$  容許量最好在所得玻璃之含量依質量百分比計，在 0.3% 以下，尤以 0.28% 以下為佳，且，最好在 0.005% 以上，尤以在 0.01% 以上為佳。若所得玻璃中之  $SnO_2$  含量在 0.3% 以下時，便可大幅抑制因  $ZrO_2$  所引起的失透情況。另外，玻璃中之  $SnO_2$  量係可依調配步驟中之  $SnO_2$  原料使用量或雜質管理、熔融步驟中的  $SnO_2$  電極使用支數或電極的溫度管理等因素，而進行調整。

再者，在將玻璃低黏性化而儘可能地改善熔融性之目的下，最好增加玻璃的水分量。具體而言，依  $\beta$ -OH 值表示，最好調整在 0.2/mm 以上，尤以 0.25/mm 以上為佳，

更以 0.3/mm 以上為佳，特別以 0.4/mm 以上為佳。在調整玻璃的水份量方面，可利用選擇含水量較高的原料(如：羶化物原料)、在原料中添加水分、限制如氯等使玻璃中之水份量減少之成分的含量、在玻璃熔融之際採用氧燃燒而增加爐內環境中的水份量、直接將水蒸氣導入爐內、在熔融玻璃中施行水蒸氣氣泡等方法而施行。

## (實施例 1)

表 1 與 2 係表示  $\text{SnO}_2$  含量對因  $\text{ZrO}_2$  所引發失透現象造成影響的實驗結果。玻璃 1 係依質量%計，含有： $\text{SiO}_2$ :60%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ :15%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ :10%、 $\text{CaO}$ :5%、 $\text{BaO}$ :5%、 $\text{SrO}$ :5%，且在密度  $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 、30 至  $380^\circ\text{C}$  中之熱膨脹係數  $37 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、應變點在  $655^\circ\text{C}$  之玻璃。玻璃 2 係依質量%計，含有： $\text{SiO}_2$ :64%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ :16%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ :11%、 $\text{CaO}$ :8%、 $\text{SrO}$ :1%，且在密度  $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ 、30 至  $380^\circ\text{C}$  中之熱膨脹係數  $32 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、應變點在  $660^\circ\text{C}$  的玻璃。

表 1

| 玻璃 1                          |     | $\text{SnO}_2$ 含量(質量%) |     |
|-------------------------------|-----|------------------------|-----|
|                               |     | 0.0                    | 0.2 |
| $\text{ZrO}_2$<br>含量<br>(質量%) | 0.0 | -                      | -   |
|                               | 0.1 | -                      | -   |
|                               | 0.2 | -                      | -   |
|                               | 0.3 | -                      | -   |
|                               | 0.4 | -                      | -   |
|                               | 0.5 | -                      | -   |
|                               | 0.6 | $\leq 1000$            | -   |
|                               | 0.7 | 1100                   | -   |
|                               | 0.8 | 1138                   | -   |
|                               | 0.9 | $>1180$                | -   |

表 2

| 玻璃 2                            |     | SnO <sub>2</sub> 含量(質量%) |        |
|---------------------------------|-----|--------------------------|--------|
|                                 |     | 0.0                      | 0.2    |
| ZrO <sub>2</sub><br>含量<br>(質量%) | 0.0 | -                        | -      |
|                                 | 0.1 | -                        | -      |
|                                 | 0.2 | -                        | ≤ 1000 |
|                                 | 0.3 | ≤ 1000                   | ≤ 1000 |
|                                 | 0.4 | 1100                     | 1107   |
|                                 | 0.5 | 1108                     | 1112   |
|                                 | 0.6 | 1158                     | 1160   |
|                                 | 0.7 | 1182                     | 1186   |
|                                 | 0.8 | >1190                    | -      |
|                                 | 0.9 | -                        | -      |

各試料係如下述進行調製。首先，將玻璃原料調配成使 ZrO<sub>2</sub> 量與 SnO<sub>2</sub> 量變化成如上述之組成。將此原料分批裝入白金坩鍋中，在 1600°C 中施行 24 小時熔融之後而成型。然後，將所得之玻璃進行粉碎，並通過標準篩 30 篩孔 (500 μm)，將 50 篩孔 (300 μm) 中所殘留的玻璃粉末裝入鉑舟皿中，並在溫度梯度爐 (temperature-gradient furnace) 中保持 24 小時之後再取出。針對所獲得試料，表記著由顯微鏡觀察玻璃中 ZrO<sub>2</sub> · SiO<sub>2</sub> 結晶所呈現的最高溫度。另外，表中之「-」部分係指未調查者。

由上述結果得知，降低 BaO 等鹼土成分而達低密度化、低膨脹化、高應變點化的玻璃 2，較容易以少量之 ZrO<sub>2</sub> 而失透。而且，確認到 ZrO<sub>2</sub> 含量與 SnO<sub>2</sub> 含量越高，則失

透性越強的趨勢。

(實施例 2)

接著，針對本發明方法的實施形態，根據圖示進行說明。第 1 圖係表示供實施本發明製造方法用的玻璃製造設備 1 之概略構造說明圖。

首先，說明玻璃製造設備的構造。玻璃製造設備 1 係具備有：構成熔融玻璃供應源的略呈矩形之熔融窯 2、設置於該熔融窯 2 下游端的澄清槽 3、設置於該澄清槽 3 下游端的調整槽 4、以及設置於該調整槽 4 下游端的成型裝置 5；且熔融窯 2、澄清槽 3、調整槽 4 及成型裝置 5 係分別利用連絡流通路 6、7、8 而連接。

上述熔融窯 2 係具有底壁、側壁、及頂壁，該等各壁係由  $ZrO_2$  電鑄耐火物等高鋁系耐火物所形成。側壁係將壁厚設計成薄型使耐火物易於冷卻。此外，在左右二側的側壁下端及底壁設置複數對的電極，在左右二側的側壁上端分別設置複數個燃燒器。在各電極中設有使電極溫度不致過度上升的冷卻裝置。此外，若對燃燒器使用氧燃燒器施行氧燃燒加熱時，便可進行更高溫的加熱，且可輕易的增加玻璃的水分。然後，藉由對電極間施加電力，便可對玻璃直接通電加熱。另外，藉由將燃燒器的火焰朝向熔融玻璃上端空間放射，便可從上方加熱熔融玻璃。

在上述熔融窯 2 下游端的側壁形成流出口，該流出口透過在上游端所設置的狹窄的連絡流通路 6，而與熔融窯 2 及澄清槽 3 相連通。

上述澄清槽 3 係具有底壁、側壁、及頂壁，該等各壁係由高鋇系耐火物所形成。且，上述連絡流通路 6 係具有底壁、側壁、及頂壁，該等各壁係由  $ZrO_2$  電鑄耐火物等高鋇系耐火物所形成。上述澄清槽 3 的容積較小於熔融窯 2，在其底壁與側壁的內壁面(至少接觸到熔融玻璃的內壁面部位)處，內貼著鉑或鉑合金，在上述連絡流通路 6 的底壁與側壁之內壁面上亦內貼著鉑或鉑合金。此澄清槽 3 係在上游端的側壁上，且上述連絡流通路 6 的下游端處設有開口。澄清槽 3 主要係實行玻璃澄清的部位，玻璃中所含的細微氣泡將藉由從澄清劑中所釋放出的澄清氣體而擴大浮起，並從玻璃中去除。

在上述澄清槽 3 的下游端側壁上形成流出口，並將流出口透過在上游端具有狹窄的連絡流通路 7，而在澄清槽 3 下游端連通於調整槽 4。

上述調整槽 4 係具有底壁、側壁、及頂壁，該等各壁係由高鋇系耐火物所形成。且，上述連絡流通路 7 係具有底壁、側壁、及頂壁，該等各壁亦係由  $ZrO_2$  電鑄耐火物等高鋇系耐火物所形成。上述調整槽 4 的底壁與側壁之內壁面(至少接觸到熔融玻璃的內壁面部位)處，內貼著鉑或鉑合金，在上述連絡流通路 7 的底壁與側壁之內壁面上亦內貼著鉑或鉑合金。此調整槽 4 主要係將玻璃調整為適於成型狀態的部位，將熔融玻璃的溫度徐緩降低而調整為適於成型的黏度。

在上述調整槽 4 的下游端側壁上形成流出口，並將流

出口透過在上游端具有狹窄的連絡流通路 8，而在調整槽 4 下游端連通於成型裝置 5。

成型裝置 5 係在液晶用板玻璃等顯示器用基板玻璃成型時所採用的板玻璃成型裝置，例如溢流下引裝置。上述連絡流通路 8 的底壁與側壁之內壁面，內貼著鉑或鉑合金。

另外，本實施例中所謂「供應流通路」係指從熔融窯下游所設置的連絡流通路 6 起，至成型裝置上游端所設置的連絡流通路 8 為止。此外，截至此為止，雖例示由熔融窯、澄清槽、調整槽及成型裝置各部位所構成的玻璃製造設備，但是例如亦可在調整槽與成型裝置之間，設置將玻璃攪拌均質化的攪拌槽。而且，上述各設備乃例示將鉑或鉑合金內貼於耐火物上的情況，但是當然亦可改為使用由鉑或鉑合金本身所構成的設備。

將採用具有如上述構造的玻璃製造設備以製造玻璃的方法進行說明。

首先，將玻璃原料調配成具有  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-RO}$  (RO 係  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、及  $\text{ZnO}$  中 1 種以上) 系之組成的玻璃。具體而言，將玻璃原料依質量百分比計調配成含有  $\text{SiO}_2$ :50 至 70%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ :10 至 25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ :8.4 至 20%、 $\text{MgO}$ :0 至 10%、 $\text{CaO}$ :3 至 15%、 $\text{BaO}$ :0 至 10%、 $\text{SrO}$ :0 至 10%、 $\text{ZnO}$ :0 至 10%、 $\text{TiO}_2$ :0 至 5%、 $\text{P}_2\text{O}_5$ :0 至 5% 之玻璃。另外，除上述成分之外，亦可添加澄清劑等各種成分，但是對  $\text{ZrO}_2$  或  $\text{SnO}_2$  成分，盡量避免由玻璃原料中混入則極為重要。而且，當刻意使用該等成分時，必須在充分考慮

從製造設備的混入量之前提下，慎重決定添加量。此外，當欲增加玻璃之水份量時，便使用如羥化物原料。

接著，將已調配好之玻璃原料投入熔融窯 2 中，進行熔融、玻璃化。在熔融窯 2 內對電極施加電壓，而對玻璃施行直接通電加熱。而且，利用燃燒器的燃燒火焰從上方對玻璃加熱。依此便在 1500 至 1650°C 左右的高溫中將玻璃熔融。另外，若將側壁與電極充分冷卻而同時施行熔融時，便可有效的抑制  $ZrO_2$  或  $SnO_2$  之熔出。

在熔融窯 2 中已玻璃化的熔融玻璃，便通過連絡流通路 6 而導入澄清槽 3 中。在熔融玻璃中雖含有在玻璃化反應時所產生的初期氣泡，但是在澄清槽 3 中，此初期氣泡將隨由澄清劑成分所釋放出的澄清氣體，擴大浮起而去除。

澄清槽 3 中已澄清的熔融玻璃將通過連絡流通路 7 而導入於調整槽中。經導入於調整槽 4 中的熔融玻璃乃屬高溫，黏性偏低，並無法在此狀態下直接利用成型裝置進行成型。在此便利用調整槽降低玻璃的溫度，調整為適於成型的黏度。

經利用調整槽 4 調整過黏性的熔融玻璃，將通過連絡流通路 8 而導入溢流下引裝置中，並成型為薄板狀。然後再施行切斷、端面加工等，便可獲得由無鹼性玻璃所構成的基板玻璃。

依照上述方法，從熔融窯所得之玻璃，將僅接觸污染較少的鉑或鉑合金，而不致接觸到高鋁耐火物等，而供應給成型裝置，所以不致引起  $ZrO_2$  的過度混入現象。此外，

亦可嚴密地控管  $\text{SnO}_2$  之含量。而且，針對水分亦可進行調整。所以，所獲得的無鹼性玻璃，便可形成  $\text{ZrO}_2$  含量在 0.6% 以下， $\text{SnO}_2$  含量在 0.3% 以下， $\beta$ -OH 值在 0.2/mm 以上的狀態，構成不易引起失透且熔融性優異的玻璃。

(實施例 3)

接著，針對在本發明方法所製得的玻璃進行說明。

首先，將矽砂、氧化鋁、硼酸、碳酸鈣、硝酸鋇等玻璃原料，調配、依質量%計混合成： $\text{SiO}_2$ :64%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ :16%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ :11%、 $\text{CaO}$ :8%、 $\text{SrO}$ :1%之組成。另外，上述原料中的  $\text{ZrO}_2$  含量與  $\text{SnO}_2$  含量均成為 0.01% 以下。此外，澄清劑係使用依  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  換算為 1.0% 的五氧化銻。

接著，將玻璃原料供應給由高鋇系耐火物所構成之熔融窯，合併使用利用  $\text{SnO}_2$  電極所施行的直接通電加熱與氧燃燒加熱，在最高溫度 1650°C 中熔融。接著，在澄清槽、調整槽內，將熔融玻璃施行澄清均質化，同時調整為適於成型的黏度。然後，在將熔融玻璃供應給溢流下引裝置並成型為板狀之後，再經由切斷便獲得 0.7mm 厚度的玻璃試料。另外，從熔融窯所得之熔融玻璃，係在僅接觸鉑或鉑合金之同時，供應至成型裝置。

針對所獲得的玻璃試料，確認  $\text{ZrO}_2$  與  $\text{SnO}_2$  之含量、及玻璃的  $\beta$ -OH 值，同時針對有無失透性等現象進行評估。其結果如表 3 所示。

表 3

|  | 玻璃試料 |
|--|------|
| 含量(質量%)  |      |
| ZrO <sub>2</sub>                               | 0.2  |
| SnO <sub>2</sub>                               | 0.1  |
| $\beta$ -OH 值(/mm)                             | 450  |
| 失透物  | 無    |
| 澄清性(個/kg)                                      | 0.1  |
| 密度(g/cm <sup>3</sup> )                         | 2.4  |
| 熱膨張係數<br>( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ) | 32   |
| 黏度特性   |      |
| 應變點  | 670  |
| 徐冷點  | 725  |
| 10 <sup>4</sup>                                | 1325 |
| 10 <sup>3</sup>                                | 1500 |
| 10 <sup>2.5</sup>                              | 1605 |

玻璃中之 ZrO<sub>2</sub> 與 SnO<sub>2</sub> 含量係利用螢光 X 線分析進行確認。

玻璃的  $\beta$ -OH 值係採用 FT-IR(Fourier transform infrared spectro-photometer, 傅立葉轉換紅外線光譜儀)來測量玻璃的透光率, 並依下式求得。

$$\beta\text{-OH 值} = (1/X) \log_{10}(T_1/T_2)$$

X: 玻璃厚度(mm)

T<sub>1</sub>: 參照波長 3846cm<sup>-1</sup> 中之透光率(%)

T<sub>2</sub>: 在羥基吸收波長 3600cm<sup>-1</sup> 附近的最小透光率(%)

失透性係針對所獲得基板玻璃 10cm<sup>2</sup> 份, 利用顯微鏡觀察有無失透性。

澄清性係計數玻璃基板中之  $100\ \mu\text{m}$  以上的氣泡數量，並藉由換算成平均  $1\text{kg}$  的氣泡數而進行評估。

密度係利用週知的亞基米得法進行測量。

熱膨脹係數係採用熱膨脹分析儀(dilatometer)，測量  $30$  至  $380^\circ\text{C}$  溫度範圍中的平均熱膨脹係數。

應變點、徐冷點係依據 ASTM C336-71 之方法進行測量。

軟化點係依據 ASTM C338-73 之方法進行測量。此外，相當於  $10^4$ 、 $10^3$ 、 $10^{2.5}$  黏度之各溫度係利用鉛球拉引法進行測量。

可依照本發明之方法製造的無鹼性玻璃，不僅適用於顯示器用途，亦可使用於如：電荷耦合元件(CCD)、等倍接觸式固體影像感測器(CIS)等影像感測器、太陽電池用之玻璃基板材料。

### 【圖式簡單說明】

第 1 圖係本發明製造方法中所使用的玻璃製造設備之概略說明圖。

### 【主要元件符號說明】

- |       |        |
|-------|--------|
| 1     | 玻璃製造設備 |
| 2     | 熔融窯    |
| 3     | 澄清槽    |
| 4     | 調整槽    |
| 5     | 成型裝置   |
| 6,7,8 | 連絡流通路  |



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫；惟已有申請案號者請填寫)

※ 申請案號：100142205

※ 申請日期：93.8.31

※IPC 分類：C03B 5/027 (2006.01)

C03C 3/091 (2006.01)

原申請案號：93126143

## 一、發明名稱：(中文/英文)

無鹼性玻璃之製造方法

METHOD FOR MANUFACTURING NON-ALKALI GLASS

## 二、中文發明摘要：

本發明之無鹼性玻璃之製造方法，係包含有：將原料調配成具有  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-RO}$  (RO 係  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、及  $\text{ZnO}$  中 1 種以上) 系組成之無鹼性玻璃的步驟；利用採用高鋯系耐火物之熔融窯，將玻璃原料熔融的步驟；利用至少一部分由鉑或鉑合金所形成的供應通路，將熔融玻璃供應給成型裝置的供應步驟；以及將供應給成型裝置的熔融玻璃，成型為既定形狀的成型步驟。

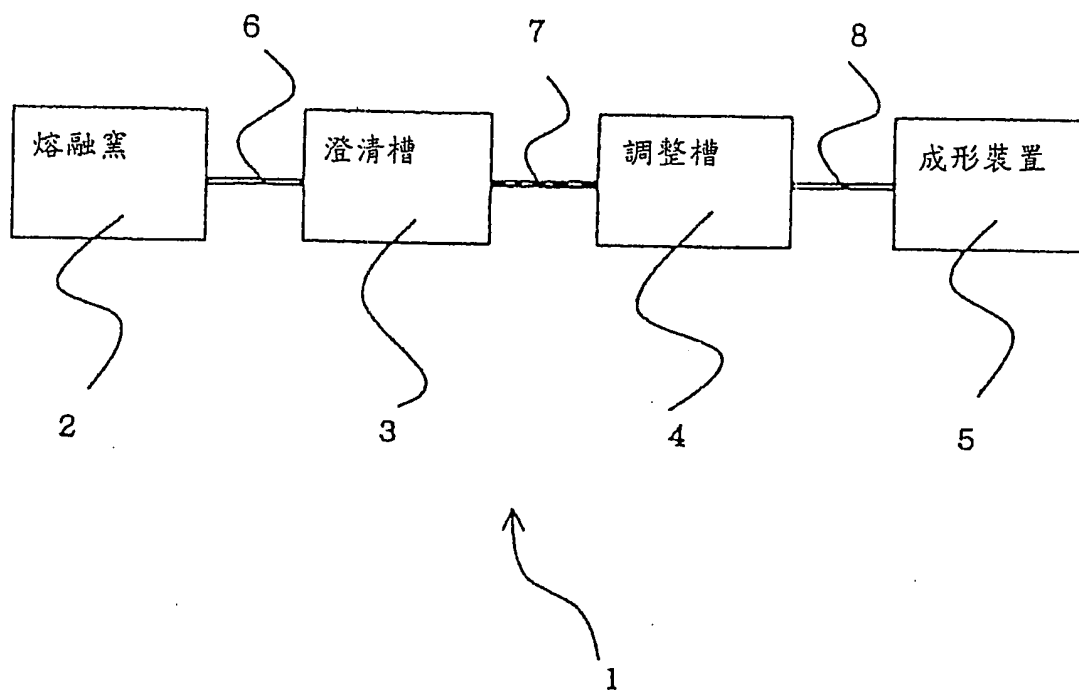
## 三、英文發明摘要：

The manufacture method of non-alkali glass of this invention comprises a step of formulating raw materials to a non-alkali glass having a composition of  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-RO}$  (RO is at least one of  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$ , and  $\text{ZnO}$ ), a step of melting glass materials using a melting furnace made of high zirconium refractories, a step of supplying melting glass to molding device using a supply passage made of platinum or platinum alloy, and a step of molding the melting glass supplied to molding device to a specified configuration.

七、申請專利範圍：

1. 一種無鹼性玻璃之製造方法，係包含有：將原料調配成具有質量百分比計  $\text{SiO}_2$ :50 至 70%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ :10 至 25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ :8.4 至 20%、 $\text{MgO}$ :0 至 10%、 $\text{CaO}$ :3 至 15%、 $\text{BaO}$ :0 至 0.1%、 $\text{SrO}$ :0 至 10%、 $\text{ZnO}$ :0 至 10%、 $\text{TiO}_2$ :0 至 5%、 $\text{P}_2\text{O}_5$ :0 至 5%之組成，密度在  $2.45\text{g/cm}^3$  以下，30 至 380  $^\circ\text{C}$  之溫度範圍內的平均熱膨脹係數在 25 至  $36 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  之無鹼性玻璃的步驟；利用採用高鋁系耐火物的熔融窯，將玻璃原料熔融的熔融步驟；利用至少一部分由鉑或鉑合金所形成的供應通路，將熔融玻璃供應給成型裝置的供應步驟；以及將供應給成型裝置的熔融玻璃，成型為既定形狀的成型步驟。

八、圖式：



第1圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第( 1 )圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- |       |        |
|-------|--------|
| 1     | 玻璃製造設備 |
| 2     | 熔融窯    |
| 3     | 澄清槽    |
| 4     | 調整槽    |
| 5     | 成型裝置   |
| 6,7,8 | 連絡流通路  |

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無化學式。