



(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 I623505 B

(45) 公告日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 11 日

(21) 申請案號：101150234

(22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 26 日

(51) Int. Cl. : C03C3/087 (2006.01)

C03C3/091 (2006.01)

(30) 優先權：2011/12/29 日本

2011-290260

(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：川口貴弘 KAWAGUCHI, TAKAHIRO (JP) ; 三和晋吉 MIWA, SHINKICHI (JP)

(74) 代理人：詹銘文；葉璟宗

(56) 參考文獻：

CN 1284481A

CN 101243018A

CN 101400614A

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：21 項 圖式數：2 共 33 頁

(54) 名稱

無鹼玻璃

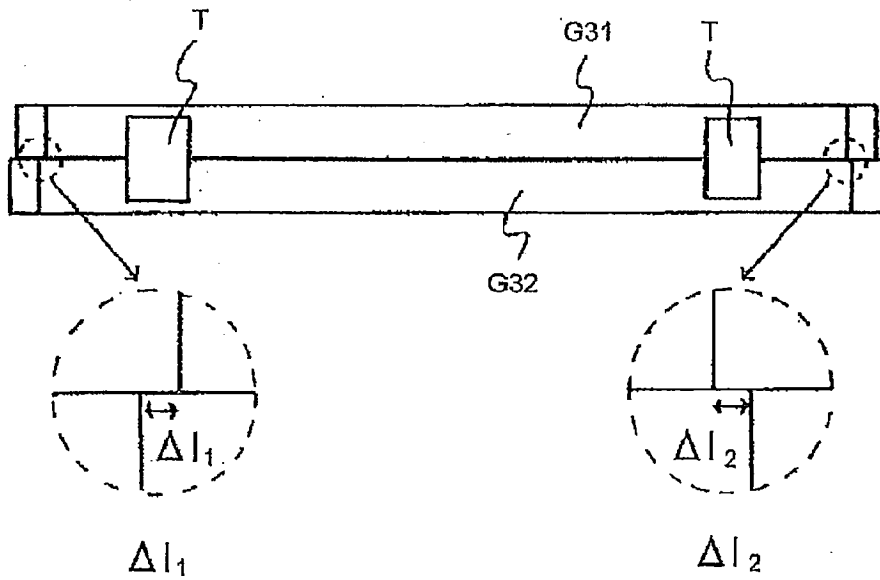
ALKALI FREE GLASS

(57) 摘要

本發明的無鹼玻璃的特徵在於：作為玻璃組成，以莫耳%計含有 60%~70% 的  $\text{SiO}_2$ 、9.5%~17% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0%~9% 的  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、0%~8% 的  $\text{MgO}$ 、2%~15% 的  $\text{CaO}$ 、0.1%~10% 的  $\text{SrO}$ 、以及 0.5%~4% 的  $\text{BaO}$ ，莫耳比  $(\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO})/\text{Al}_2\text{O}_3$  為 0.6~1.0，且實質上不含有鹼金屬氧化物。

An alkali free glass of the invention is characterized by including 60 mol% to 70 mol% of  $\text{SiO}_2$ , 9.5 mol% to 17 mol% of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0 mol% to 9 mol% of  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 0 mol% to 8 mol% of  $\text{MgO}$ , 2 mol% to 15 mol% of  $\text{CaO}$ , 0.1 mol% to 10 mol% of  $\text{SrO}$  and 0.5 mol% to 4 mol% of  $\text{BaO}$  as the glass composition, having a molar ratio of  $(\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO})/\text{Al}_2\text{O}_3$  of 0.6 to 1.0, and substantially not containing an alkali metal oxide.

指定代表圖：



符號簡單說明：

G31、G32 . . . 試樣片

T . . . 膠帶

$\Delta l_1$ 、 $\Delta l_2$  . . . 標記的位移量

圖 1C

# 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】

無鹼玻璃

ALKALI FREE GLASS

## 【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種無鹼玻璃，尤其是有關於一種適合於液晶顯示器（Liquid Crystal Display，LCD）或有機電致發光（Electroluminescence，EL）顯示器（有機發光二極體（Organic light-Emitting Diode，OLED））等的平板顯示器（Flat Panel Display，FPD）的無鹼玻璃。

## 【先前技術】

【0002】 在 LCD 或 OLED 等的 FPD 中，面板的薄型化、輕量化、省電化、高精細化等的高性能化的要求日益增高。

【0003】 在高性能顯示器中，作為薄膜電晶體（Thin Film Transistor，TFT），大多情況下並不使用通用的非晶矽（amorphous silicon，a-Si），而使用低溫多晶矽（Low Temperature Poly-Silicon：LTPS）。LTPS 因載子（carrier）遷移率（mobility）高，故例如相比於 a-Si 而言，能夠使開口度變得更大，從而可製作更高精細的面板。目前，作為下一代 FPD 而受到期待的 OLED 中亦使用 LTPS。

【0004】 先前技術文獻

【0005】 專利文獻

【0006】 專利文獻 1：日本專利特開 2002-29775 號公報

【0007】 專利文獻 2：日本專利特開 2009-286689 號公報

【0008】 專利文獻 3：日本專利特表 2009-525942 號公報

【0009】 專利文獻 4：日本專利第 4534282 號公報

【0010】 專利文獻 5：日本專利第 4445176 號公報

【0011】 作為使用了 LTPS 的高性能顯示器的基板，廣泛使用玻璃基板。該用途的玻璃基板主要被要求具有以下特性。

【0012】 (1) 為了防止於熱處理步驟中鹼離子擴散至已成膜的半導體物質中的事態，而要求實質地不含有鹼金屬氧化物；

【0013】 (2) 為了顯示器的輕量化而要求密度小；

【0014】 (3) 在 LTPS 的製造步驟中，為了減少玻璃基板的熱收縮，而要求應變點 (strain point) (或退火點) 高；

【0015】 (4) 為了使玻璃基板低廉化，而要求生產性優良，尤其耐失透性或熔融性優良；

【0016】 (5) 為了抑制由玻璃基板的撓曲而引起的異常，而要求比楊氏模數 (specific Young's modulus) ( $E/\rho$ ) 高。

【0017】 近年來，伴隨著 FPD 的迅速普及，價格競爭加速。面板廠商為了追求更高的生產性，在製造多塊面板時，採用在大的玻璃基板上進行加工後，切斷為符合最終畫面的尺寸的步驟 (所謂多倒角)。在一次性製造多塊面板時，每 1 塊的面板成本降低。因此，近年來，玻璃基板的大型化的要求增強。

【0018】 另一方面，伴隨顯示器的高精細化，存在形成於玻璃基板上的電路圖案微細化的傾向。因此，先前並不會成為問題的微小異物等的表面缺陷正成為引起電路的斷線或短路的原因。由此，為了降低每一塊的面板成本，而需要缺陷少的玻璃基板，但玻璃基板越大型化（或越薄型化），則越容易發生由玻璃基板引起的異常。

【0019】 而且，成形後的玻璃基板要經過切斷、退火、檢查、清洗等的步驟。該些步驟中，將玻璃基板投入到形成著多段的支架的卡匣（cassette）中且自該卡匣中被搬出。該卡匣通常是將玻璃基板的相對向的兩邊載置於形成在左右的內側面的支架上，從而能夠保持於水平方向上，因大型且薄的玻璃基板的撓曲量大，故在將玻璃基板投入到卡匣時，玻璃基板的一部分會與卡匣接觸而破損，或在搬出時，會大幅擺動而容易變得不穩定。此種形態的卡匣在電子裝置廠商中亦被使用，因而不限於面板廠商，電子裝置廠商中亦會發生相同的異常。進而，在安裝於電子裝置的玻璃基板容易撓曲的情況下，亦容易產生電子裝置的圖像面看起來扭曲等問題。

【0020】 至今，提出了各種無鹼玻璃作為顯示器用玻璃基板。

【0021】 然而，在既存的無鹼玻璃中，若為了抑制 LTPS 的製造步驟中的玻璃基板的熱收縮，而欲提高應變點或比楊氏模數，則可能會產生如下問題。亦即，密度變高而輕量化變得困難，在將玻璃基板大型化、薄板化的情況下，產生由玻璃基板的撓曲而引

起的異常。而且，會伴隨有熔融溫度增高、或耐失透性降低、容易形成缺陷等的生產性的劣化。

【0022】 此處，玻璃基板越大型化，則玻璃基板內存在缺陷的概率越高，因而製造缺陷少的大型的玻璃基板非常困難。

### 【發明內容】

【0023】 鑒於上述情況，本發明的技術性課題在於提出生產性（尤其耐失透性或熔融性）優良、並且應變點與比楊氏模數充分高的無鹼玻璃。

【0024】 本發明者等人反覆進行了各種實驗，結果發現藉由對無鹼玻璃的玻璃組成範圍進行嚴格限制，而可解決上述技術性課題，從而作為本發明提出。亦即，本發明的無鹼玻璃的特徵在於：作為玻璃組成，以莫耳%計含有 60%~70%的  $\text{SiO}_2$ 、9.5%~17%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0%~9%的  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、0%~8%的  $\text{MgO}$ 、2%~15%的  $\text{CaO}$ 、0.1%~10%的  $\text{SrO}$ 、以及 0.5%~4%的  $\text{BaO}$ ，莫耳比（ $\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ ）/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  為 0.6~1.0，且實質地不含有鹼金屬氧化物。此處，所謂「實質地不含有鹼金屬氧化物」，是指玻璃組成中的鹼金屬氧化物（ $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、及  $\text{K}_2\text{O}$ ）的含量為 6000 ppm（質量）以下，較佳為 2000 ppm（質量）以下的情況。

【0025】 本發明的無鹼玻璃如上述般被限制了玻璃組成範圍。據此，可充分地提高耐失透性、熔融性、應變點、比楊氏模數。尤其，若將莫耳比（ $\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ ）/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  限制為 0.6~1.0，則可顯著提高耐失透性。

【0026】 第二，本發明的無鹼玻璃較佳為莫耳比(  $\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$  ) /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  為 0.6~0.9。

【0027】 第三，本發明的無鹼玻璃較佳為更包含 0.001 莫耳%~0.3 莫耳%的  $\text{SnO}_2$ 。

【0028】 第四，本發明的無鹼玻璃較佳為實質地不含有  $\text{As}_2\text{O}_3$  及  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 。此處，所謂「實質地不含有  $\text{As}_2\text{O}_3$ 」，是指玻璃組成中的  $\text{As}_2\text{O}_3$  的含量小於 0.05%的情況。所謂「實質地不含有  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 」，是指玻璃組成中的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的含量小於 0.05%的情況。

【0029】 第五，本發明的無鹼玻璃較佳為  $\text{ZrO}_2$  的含量少於 0.2 莫耳%。

【0030】 第六，本發明的無鹼玻璃較佳為  $\text{B}_2\text{O}_3$  的含量多於 0.5 莫耳%。

【0031】 第七，本發明的無鹼玻璃較佳為莫耳比(  $\text{SiO}_2+\text{MgO}$  ) /  $\text{B}_2\text{O}_3$  小於 18.5。

【0032】 第八，本發明的無鹼玻璃較佳為應變點高於  $670^\circ\text{C}$ 。此處，「應變點」是指基於 ASTM C336 的方法測量所得的值。

【0033】 第九，本發明的無鹼玻璃較佳為楊氏模數( Young's modulus) 高於 75 GPa。此處，「楊氏模數」是指藉由彎曲共振法測量所得的值。另外，1 GPa 相當於約  $101.9 \text{ Kgf/mm}^2$ 。

【0034】 第十，本發明的無鹼玻璃較佳為比楊氏模數高於 30  $\text{GPa/g/cm}^3$ 。

【0035】 第十一，本發明的無鹼玻璃較佳為密度低於 2.59

$\text{g}/\text{cm}^3$ 。此處，「密度」是指藉由阿基米德法（Archimedes method）測量所得的值。

【0036】 第十二，本發明的無鹼玻璃較佳為液相溫度低於  $1210^\circ\text{C}$ 。此處，「液相溫度」可藉由如下而算出，即，將通過標準篩 30 目（ $500\ \mu\text{m}$ ）而殘留於 50 目（ $300\ \mu\text{m}$ ）的玻璃粉末加入至鉑舟後，於溫度梯度爐中保持 24 小時，測量結晶析出的溫度。

【0037】 第十三，本發明的無鹼玻璃較佳為在  $30^\circ\text{C} \sim 380^\circ\text{C}$  的溫度範圍內的平均熱膨張係數為  $30 \times 10^{-7}/^\circ\text{C} \sim 50 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。此處，「在  $30^\circ\text{C} \sim 380^\circ\text{C}$  的溫度範圍內的平均熱膨張係數」可利用膨脹計（dilatometer）測量。

【0038】 第十四，本發明的無鹼玻璃較佳為  $10^{4.0}$  泊（poise）時的溫度低於  $1350^\circ\text{C}$ 。此處，「 $10^{4.0}$  泊時的溫度」可利用鉑球提拉法而測量。

【0039】 第十五，本發明的無鹼玻璃較佳為  $10^{2.5}$  泊時的溫度低於  $1620^\circ\text{C}$ 。此處，「 $10^{2.5}$  泊時的溫度」可利用鉑球提拉法而測量。

【0040】 第十六，本發明的無鹼玻璃較佳為液相溫度下的黏度為  $10^{4.8}$  泊以上。另外，「液相溫度下的黏度」可利用鉑球提拉法而測量。

【0041】 第十七，本發明的無鹼玻璃較佳為從室溫（ $25^\circ\text{C}$ ）開始以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度升溫至  $500^\circ\text{C}$  為止，於  $500^\circ\text{C}$  下保持 1 小時後，以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度降溫至室溫為止時，熱收縮率小於 40 ppm。此處，「熱收縮率」可利用如下的方法而測量。如圖 1A 所示，首先，

外，白矽石等的失透結晶容易析出。

【0057】 除上述成分以外，亦可添加例如以下的成分來作為任意成分。另外，自確實享有本發明的效果之觀點考慮，上述成分以外的其他成分的含量以合量計較佳為 10% 以下，尤佳為 5% 以下。

【0058】 ZnO 為提高熔融性的成分。然而，若大量地含有 ZnO，則玻璃容易失透，且應變點容易降低。ZnO 的含量較佳為 0%~5%、0%~4%、0%~3%，尤佳為 0%~2%。

● 【0059】 SnO<sub>2</sub> 為在高溫區具有良好的澄清作用的成分，並且為提高應變點的成分，且為使高溫黏性降低的成分。SnO<sub>2</sub> 的含量較佳為 0.001%~1%、0.001%~0.5%、0.001%~0.3%，尤佳為 0.01%~0.3%。若 SnO<sub>2</sub> 的含量過多，則 SnO<sub>2</sub> 的失透結晶容易析出，且容易促進 ZrO<sub>2</sub> 的失透結晶的析出。另外，若 SnO<sub>2</sub> 的含量少於 0.001%，則難以享有上述效果。

● 【0060】 如上述般，SnO<sub>2</sub> 適合作為澄清劑，但只要不破壞玻璃特性，則作為澄清劑，亦可添加至多 3% 的 F、Cl、SO<sub>3</sub>、C、或者 Al、Si 等的金屬粉末。而且，作為澄清劑，亦可添加至多 3% 的 CeO<sub>2</sub> 等。

【0061】 作為澄清劑，As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 亦有效。本發明的無鹼玻璃雖不完全排除該些成分的含有，但自環境的觀點考慮，較佳為不使用該些成分。進而，若大量地含有 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，則存在耐曝曬作用 (solarization) 性降低的傾向。As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量較佳為 1% 以下、0.5% 以下，尤佳為 0.1% 以下，且理想的是實質地不含有該 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。而

且， $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的含量較佳為 1%以下，尤佳為 0.5%以下，理想的是質地不含有  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 。

【0062】  $\text{Cl}$  具有促進無鹼玻璃的熔融的效果，若添加  $\text{Cl}$ ，則熔融溫度可低溫化，並且促進澄清劑的作用，結果，可一方面使熔融成本低廉化，一方面實現玻璃製造爐的長壽命化。然而，若  $\text{Cl}$  的含量過多，則應變點容易降低。因此， $\text{Cl}$  的含量以質量%計，較佳為 3%以下、1%以下，尤佳為 0.5%以下。另外，作為  $\text{Cl}$  的導入原料，可使用氯化鋇等的鹼土類金屬氧化物的氯化物、或者氯化鋁等的原料。

【0063】  $\text{P}_2\text{O}_5$  為提高應變點的成分，並且為可抑制鈣長石等的鹼土類鋁矽酸鹽系的失透結晶的析出的成分。然而，若大量地含有  $\text{P}_2\text{O}_5$ ，則玻璃容易分相。 $\text{P}_2\text{O}_5$  的含量較佳為 0%~2.5%、0%~1.5%、0%~1%，尤佳為 0%~0.5%。

【0064】  $\text{TiO}_2$  為降低高溫黏性並提高熔融性的成分，並且為抑制曝曬作用的成分，若大量地含有  $\text{TiO}_2$ ，則玻璃著色，透過率容易降低。 $\text{TiO}_2$  的含量較佳為 0%~4%、0%~3%、0%~2%，尤佳為 0%~0.1%。

【0065】  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  中具有提高應變點、楊氏模數等的作用。然而，若該些成分的含量分別多於 2%，則密度容易增加。

【0066】  $\text{La}_2\text{O}_3$  中亦具有提高應變點、楊氏模數等的作用，而近年來，導入原料的價格高漲。本發明的無鹼玻璃雖不完全排除  $\text{La}_2\text{O}_3$  的含有，但自批料成本 (batch cost) 的觀點考慮，較佳為實

質地不添加  $\text{La}_2\text{O}_3$ 。 $\text{La}_2\text{O}_3$  的含量較佳為 2%以下、1%以下、0.5%以下，理想的是實質地不含有（0.1%以下）。

【0067】  $\text{ZrO}_2$  具有提高應變點、楊氏模數的作用。然而，若  $\text{ZrO}_2$  的含量過多，則耐失透性顯著降低。尤其，在含有  $\text{SnO}_2$  的情況下，必須對  $\text{ZrO}_2$  的含量進行嚴格限制。 $\text{ZrO}_2$  的含量較佳為 0.2%以下、0.15%以下，尤佳為 0.1%以下。

【0068】 本實施形態的無鹼玻璃中，應變點較佳為超過  $670^\circ\text{C}$ 、 $675^\circ\text{C}$  以上、 $680^\circ\text{C}$  以上、 $685^\circ\text{C}$  以上，尤佳為  $690^\circ\text{C}$  以上。據此，LTPS 的製造步驟中，容易抑制玻璃基板的熱收縮。

【0069】 本實施形態的無鹼玻璃中，楊氏模數較佳為超過 75 GPa、75.5 GPa 以上、76 GPa 以上、76.5 GPa 以上，尤佳為 77 GPa 以上。若楊氏模數過低，則容易發生由玻璃基板的撓曲引起的異常，例如電子裝置的圖像面看起來扭曲等的異常。

【0070】 本實施形態的無鹼玻璃中，比楊氏模數較佳為超過  $30 \text{ GPa/g/cm}^3$ 、 $30.2 \text{ GPa/g/cm}^3$  以上、 $30.4 \text{ GPa/g/cm}^3$  以上、 $30.6 \text{ GPa/g/cm}^3$  以上，尤佳為  $30.8 \text{ GPa/g/cm}^3$  以上。若比楊氏模數過低，則容易發生玻璃基板的搬送時破裂等由玻璃基板的撓曲所引起的異常。

【0071】 本實施形態的無鹼玻璃中，密度較佳為小於  $2.59 \text{ g/cm}^3$ 、小於  $2.585 \text{ g/cm}^3$ 、小於  $2.58 \text{ g/cm}^3$ 、小於  $2.575 \text{ g/cm}^3$ ，尤佳為小於  $2.57 \text{ g/cm}^3$ 。若密度過高，則面板的輕量化變得困難，並且難以提高比楊氏模數。

【0072】 本實施形態的無鹼玻璃中，液相溫度較佳為小於 1210°C、1200°C 以下、1190°C 以下、1180°C 以下、1170°C 以下、1160°C 以下，尤佳為 1150°C 以下。據此，容易防止在玻璃製造時產生失透結晶而生產性降低的事態。進而，因利用溢流下拉法容易成形，故容易提高玻璃基板的表面品質，並且可使玻璃基板的製造成本低廉化。而且，自近年的玻璃基板的大型化及顯示器的高精細化的觀點考慮，為了極力抑制可能成為表面缺陷的失透物，提高耐失透性的意義亦非常大。另外，液相溫度為耐失透性的指標，液相溫度越低，則耐失透性越優良。

【0073】 本實施形態的無鹼玻璃中，在 30°C ~ 380°C 的溫度範圍內的平均熱膨張係數較佳為  $30 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  ~  $50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、 $32 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  ~  $50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、 $32 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  ~  $48 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、 $32 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  ~  $46 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、 $32 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  ~  $44 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、 $32 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  ~  $42 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、 $33 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  ~  $42 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，尤佳為  $33 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  ~  $40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。據此，容易與 TFT 中使用的 Si 的熱膨張係數匹配。

【0074】 本實施形態的無鹼玻璃中， $10^{4.0}$  泊時的溫度較佳為 1350°C 以下、1340°C 以下、1330°C 以下、1320°C 以下、1310°C 以下，尤佳為 1300°C 以下。若  $10^{4.0}$  泊時的溫度增高，則成形時的溫度變得過高，從而玻璃基板的製造成本容易高漲。

【0075】 本實施形態的無鹼玻璃中， $10^{2.5}$  泊時的溫度較佳為 1620°C 以下、1610°C 以下、1600°C 以下、1590°C 以下，尤佳為 1580°C 以下。若  $10^{2.5}$  泊時的溫度增高，則難以熔解玻璃，玻璃基板的製

造成本高漲，並且容易產生氣泡等的缺陷。另外， $10^{2.5}$  泊時的溫度相當於熔融溫度，該溫度越低，則熔融性越提高。

【0076】 本實施形態的無鹼玻璃中，液相溫度下的黏度較佳為  $10^{4.8}$  泊以上、 $10^{4.9}$  泊以上、 $10^{5.0}$  泊以上、 $10^{5.1}$  泊以上、 $10^{5.2}$  泊以上、 $10^{5.3}$  泊以上，尤佳為  $10^{5.4}$  泊以上。據此，因成形時不易產生失透，故利用溢流下拉法容易成形玻璃基板，結果，可提高玻璃基板的表面品質，且可使玻璃基板的製造成本低廉化。另外，液相溫度下的黏度為成形性的指標，液相溫度下的黏度越高，則成形性越提高。

【0077】 本實施形態的無鹼玻璃中，從室溫（ $25^{\circ}\text{C}$ ）開始以  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速度升溫至  $500^{\circ}\text{C}$  為止，於  $500^{\circ}\text{C}$  下保持 1 小時後，以  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速度降溫至室溫為止時，熱收縮率較佳為小於 40 ppm、35 ppm 以下、30 ppm 以下，尤佳為 25 ppm 以下。據此，即便在 LTPS 的製造步驟中受到熱處理，亦不易發生畫素間距（pitch）偏離等的異常。

【0078】 本實施形態的無鹼玻璃較佳為利用溢流下拉法成形而成。溢流下拉法為如下方法：使熔融玻璃從耐熱性的流槽狀構造物的兩側溢出，使溢出的熔融玻璃一邊從流槽狀構造物的下端合流，一邊向下方延伸成形而成形玻璃基板。溢流下拉法中，應成為玻璃基板的表面的一面不與流槽狀耐火物接觸，而以自由表面的狀態成形。因此，可廉價地製造未研磨而表面品質良好的玻璃基板，從而亦容易大型化或薄型化。另外，只要可實現所期望的

尺寸或表面精度，則溢流下拉法中所使用的流槽狀構造物的構造或材質不作特別限定。而且，在進行向下方的延伸成形時，施加力的方法亦未作特別限定。例如，既可採用使具有充分大的寬度的耐熱性輥在與玻璃接觸的狀態下旋轉而延伸的方法，亦可採用使多對耐熱性輥僅與玻璃的端面附近接觸而延伸的方法。

【0079】 除溢流下拉法以外，例如亦可利用下拉法（流孔下引（slot down draw）法、再拉（redraw）法等）、浮式（float）法等成形玻璃基板。

【0080】 本實施形態的無鹼玻璃中，厚度未作特別限定，較佳為小於 0.5 mm、0.4 mm 以下、0.35 mm 以下，尤佳為 0.3 mm 以下。厚度越薄，則裝置越容易輕量化。厚度越薄，則玻璃基板越容易撓曲，而本發明的無鹼玻璃中因楊氏模數或比楊氏模數高，故不易發生由撓曲引起的異常。另外，可利用玻璃製造時的流量或板拉出速度等來調整厚度。

【0081】 本發明的無鹼玻璃中，若使  $\beta$ -OH 值降低，則可提高應變點。 $\beta$ -OH 值較佳為 0.5/mm 以下、0.45/mm 以下、0.4/mm 以下，尤佳為 0.35/mm 以下。若  $\beta$ -OH 值過大，則應變點容易降低。另外，若  $\beta$ -OH 值過小，則熔融性容易降低。由此， $\beta$ -OH 值較佳為 0.01/mm 以上，尤佳為 0.05/mm 以上。

【0082】 作為使  $\beta$ -OH 值降低的方法，可列舉以下的方法。(1) 選擇含水量低的原料。(2) 添加使玻璃中的水分量減少的成分（Cl、SO<sub>3</sub> 等）。(3) 降低爐內環境氣體中的水分量。(4) 在熔融

玻璃中進行 N<sub>2</sub> 起泡 (bubbling)。(5) 採用小型熔融爐。(6) 使熔融玻璃的流量加速。(7) 採用電熔融法。

【0083】 此處，「β-OH 值」是指使用傅立葉轉換紅外線光譜術 (Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR) 來測量玻璃的透過率，並使用下述的式而求出的值。

【0084】  $\beta\text{-OH 值} = (1/X) \log_{10} (T_1/T_2)$

【0085】 X：玻璃厚度 (mm)

● 【0086】 T<sub>1</sub>：參考波長 3846 cm<sup>-1</sup> 的透過率 (%)

【0087】 T<sub>2</sub>：羥基吸收波長 3600 cm<sup>-1</sup> 附近的最小透過率 (%)

【0088】 本發明的無鹼玻璃較佳為用於有機 EL 裝置中，尤佳為用於 OLED 中。OLED 為一般市售的裝置，強烈期望藉由大量生產而降低成本。本發明的無鹼玻璃因生產性優良，缺陷少，且容易製造大型的玻璃基板，因而可確實滿足上述要求。

【0089】 [實施例]

● 【0090】 以下，對本發明的實施例進行說明。另外，以下的實施例僅為例示。本發明不受以下的實施例任何限定。

【0091】 表 1～表 7 表示本發明的實施例 (試樣 No.1～試樣 No.48) 與比較例 (試樣 No.49～試樣 No.52)。

【0092】 [表 1]

		實施例							
		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8
玻璃組成 (mol%)	SiO <sub>2</sub>	66.4	67.1	68.0	66.4	65.8	66.0	66.1	65.7
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.5	13.5	12.8	12.8	12.8	12.9	12.9	12.5
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.9	4.9	4.9	6.3	6.3	6.3	6.4	6.3
	MgO	5.5	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
	CaO	6.3	6.3	6.3	6.3	6.9	6.3	6.3	7.5
	SrO	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	1.0	0.7	0.7
	BaO	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.9	2.6
	SnO <sub>2</sub>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
莫耳比 (CaO+SrO+BaO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.71	0.71	0.75	0.75	0.79	0.77	0.76	0.86
密度 [g/cm <sup>3</sup> ]		2.554	2.545	2.537	2.532	2.539	2.541	2.542	2.543
CTE [× 10 <sup>-7</sup> /°C]		36.8	36.4	36.3	36.7	37.6	37.4	37.2	38.5
楊氏模量 [GPa]		80.7	80.1	79.2	78.4	78.7	78.5	78.4	78.7
比楊氏模量 [GPa/g/cm <sup>3</sup> ]		31.6	31.5	31.2	31.0	31.0	30.9	30.8	30.9
Ps [°C]		710	712	708	698	695	695	695	690
Ta [°C]		765	770	765	755	752	752	752	747
Ts [°C]		993	1002	1000	985	980	982	982	975
10 <sup>4</sup> dPa·s [°C]		1292	1307	1315	1290	1283	1290	1290	1280
10 <sup>3</sup> dPa·s [°C]		1445	1463	1475	1445	1435	1447	1445	1435
10 <sup>2.5</sup> dPa·s [°C]		1545	1562	1575	1545	1535	1547	1545	1535
TL [°C]		1160	1195	1155	1110	1120	1115	1095	1135
Log <sub>10</sub> η TL		5.3	5.0	5.5	5.8	5.6	5.7	5.9	5.4

【0093】 【表 2】

		實施例							
		No.9	No.10	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16
玻璃組成 (mol%)	SiO <sub>2</sub>	66.0	66.2	66.5	66.4	66.5	66.1	65.7	66.2
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.5	12.6	12.6	13.2	12.8	13.2	13.6	12.8
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.3	6.4	6.4	6.3	6.3	6.4	6.4	6.3
	MgO	4.7	4.7	4.8	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
	CaO	6.3	6.3	5.1	6.3	6.3	6.3	6.3	6.9
	SrO	1.3	0.7	1.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	BaO	2.7	3.1	3.1	2.7	2.9	2.9	2.9	2.6
	SnO <sub>2</sub>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
莫耳比 (CaO+SrO+BaO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.82	0.80	0.76	0.70	0.74	0.72	0.70	0.77
密度 [g/cm <sup>3</sup> ]		2.546	2.548	2.552	2.526	2.533	2.537	2.539	2.530
CTE [× 10 <sup>-7</sup> /°C]		37.8	37.9	37.4	36.1	36.6	36.8	36.6	37.0
楊氏模量 [GPa]		78.2	78.2	77.9	78.5	78.3	78.6	78.9	78.4
比楊氏模量 [GPa/g/cm <sup>3</sup> ]		30.7	30.7	30.5	31.1	30.9	31.0	31.1	31.0
Ps [°C]		692	692	695	698	696	697	698	697
Ta [°C]		750	748	750	755	752	755	755	753
Ts [°C]		978	980	985	987	985	985	985	983
10 <sup>4</sup> dPa·s [°C]		1290	1288	1300	1293	1295	1292	1290	1285
10 <sup>3</sup> dPa·s [°C]		1445	1443	1455	1448	1450	1445	1445	1440
10 <sup>2.5</sup> dPa·s [°C]		1545	1543	1555	1545	1550	1543	1543	1540
TL [°C]		1125	1105	1100	1180	1130	1160	1195	1125
Log <sub>10</sub> η TL		5.6	5.8	5.9	5.1	5.6	5.2	4.9	5.6

【0094】 【表 3】

		實施例							
		No.17	No.18	No.19	No.20	No.21	No.22	No.23	No.24
玻璃組成 (mol%)	SiO <sub>2</sub>	66.6	66.7	66.8	65.9	66.3	66.3	66.3	66.6
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.2	12.9	13.2	12.4	12.9	13.1	12.8	12.9
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.3	6.4	6.4	6.3	6.1	5.9	6.3	6.3
	MgO	3.9	3.9	3.9	5.5	4.7	4.7	4.7	4.7
	CaO	6.9	6.9	6.3	6.8	6.9	6.9	6.6	5.7
	SrO	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5	1.0
	BaO	2.7	2.9	2.9	2.6	2.7	2.7	2.7	2.7
	SnO <sub>2</sub>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
莫耳比 (CaO+SrO+BaO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.75	0.79	0.72	0.79	0.76	0.75	0.76	0.73
密度 [g/cm <sup>3</sup> ]		2.526	2.533	2.528	2.534	2.532	2.534	2.530	2.533
CTE [ $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ]		36.1	37.2	36.2	37.6	37.0	37.0	37.0	36.6
楊氏模量[GPa]		78.1	77.6	78.0	78.8	78.5	79.1	78.5	78.1
比楊氏模量[GPa/g/cm <sup>3</sup> ]		30.9	30.7	30.9	31.1	31.0	31.2	31.0	30.8
Ps[ $^{\circ}\text{C}$ ]		700	698	700	690	698	702	697	698
Ta[ $^{\circ}\text{C}$ ]		758	755	760	747	755	758	755	755
Ts[ $^{\circ}\text{C}$ ]		990	987	992	975	983	987	983	985
10 <sup>4</sup> dPa·s[ $^{\circ}\text{C}$ ]		1293	1295	1303	1275	1285	1288	1287	1295
10 <sup>3</sup> dPa·s[ $^{\circ}\text{C}$ ]		1450	1450	1460	1428	1440	1443	1442	1452
10 <sup>2.5</sup> dPa·s[ $^{\circ}\text{C}$ ]		1548	1550	1560	1525	1538	1542	1540	1555
TL[ $^{\circ}\text{C}$ ]		1180	1130	1190	1130	1120	1150	1130	1155
Log <sub>10</sub> $\eta$ TL		5.0	5.6	5.0	5.4	5.6	5.3	5.5	5.3

【0095】 【表 4】

		實施例							
		No.25	No.26	No.27	No.28	No.29	No.30	No.31	No.32
玻璃組成 (mol%)	SiO <sub>2</sub>	66.5	66.4	65.7	67.1	66.4	66.4	66.5	66.3
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.8	12.3	12.7	13.0	12.8	12.8	13.0	13.0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.3	7.2	7.3	5.4	6.3	6.3	6.3	6.3
	MgO	4.7	3.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.4	4.4
	CaO	6.3	7.1	6.2	6.4	6.5	6.4	6.5	6.8
	SrO	0.7	1.2	0.7	0.7	0.3	0.5	0.4	0.4
	BaO	2.7	2.0	2.6	2.7	2.8	2.7	2.7	2.7
	SnO <sub>2</sub>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
莫耳比 (CaO+SrO+BaO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.75	0.84	0.74	0.75	0.75	0.75	0.74	0.76
密度[g/cm <sup>3</sup> ]		2.530	2.512	2.522	2.540	2.531	2.531	2.529	2.533
GTE[× 10 <sup>-7</sup> /°C]		36.8	37.2	36.7	36.9	36.8	36.8	36.6	37.0
楊氏模量[GPa]		78.2	76.8	77.5	79.4	78.4	78.4	78.2	78.4
比楊氏模量[GPa/g/cm <sup>3</sup> ]		30.9	30.6	30.7	31.2	31.0	31.0	30.9	31.0
Ps[°C]		695	688	690	703	698	697	700	698
Ta[°C]		750	745	745	760	755	755	755	755
Ts[°C]		982	975	975	992	985	985	987	985
10 <sup>4</sup> dPa·s[°C]		1285	1282	1280	1300	1287	1288	1295	1280
10 <sup>3</sup> dPa·s[°C]		1442	1437	1438	1455	1443	1442	1455	1445
10 <sup>2.5</sup> dPa·s[°C]		1540	1535	1537	1555	1545	1540	1555	1547
TL[°C]		1120	1110	1115	1140	1115	1125	1160	1140
Log <sub>10</sub> η TL		5.6	5.7	5.6	5.5	5.7	5.6	5.2	5.4

【0096】 【表 5】

		實施例							
		No.33	No.34	No.35	No.36	No.37	No.38	No.39	No.40
玻璃組成 (mol%)	SiO <sub>2</sub>	65.7	65.9	66.2	66.2	66.0	66.1	66.6	66.3
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.8	12.8	12.8	12.8	12.7	12.8	12.9	12.8
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	5.8
	MgO	4.7	4.7	4.2	4.2	4.7	4.4	3.0	3.9
	CaO	7.5	6.9	7.6	7.6	7.6	7.6	8.1	8.1
	SrO	0.3	0.3	0.1	0.3	0.1	0.2	0.3	0.3
	BaO	2.6	2.9	2.6	2.5	2.5	2.6	2.7	2.7
	SnO <sub>2</sub>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
莫耳比 (CaO+SrO+BaO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.82	0.79	0.81	0.82	0.80	0.81	0.86	0.86
密度[g/cm <sup>3</sup> ]		2.537	2.540	2.528	2.528	2.527	2.528	2.530	2.540
CTE[× 10 <sup>-7</sup> /°C]		38.0	37.6	37.1	37.4	37.3	37.4	37.7	38.2
楊氏模量[GPa]		78.8	78.6	78.1	78.4	78.8	78.4	77.7	78.8
比楊氏模量[GPa/g/cm <sup>3</sup> ]		31.1	31.0	30.9	31.0	31.2	31.0	30.7	31.0
Ps[°C]		695	695	695	695	695	695	697	698
Ta[°C]		750	750	752	750	750	750	755	755
Ts[°C]		975	980	982	980	980	980	985	985
10 <sup>4</sup> dPa·s[°C]		1277	1285	1290	1285	1285	1285	1305	1288
10 <sup>3</sup> dPa·s[°C]		1432	1438	1447	1437	1440	1442	1470	1442
10 <sup>2.5</sup> dPa·s[°C]		1532	1535	1550	1535	1540	1545	1580	1540
TL[°C]		1120	1110	1120	1125	1120	1115	1140	1145
Log <sub>10</sub> η TL		5.5	5.7	5.6	5.5	5.6	5.7	5.5	5.4

【0097】 【表 6】

		實施例							
		No.41	No.42	No.43	No.44	No.45	No.46	No.47	No.48
玻璃組成 (mol%)	SiO <sub>2</sub>	66.1	65.7	66.1	65.8	65.9	66.4	66.0	66.1
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.8	12.7	13.1	12.4	12.7	12.8	12.6	12.8
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3
	MgO	3.9	4.7	3.9	4.7	4.7	3.7	4.7	4.4
	CaO	8.1	8.0	8.1	8.0	7.6	7.6	7.6	7.6
	SrO	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	BaO	2.4	2.2	2.2	2.4	2.4	2.7	2.5	2.5
	SnO <sub>2</sub>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
莫耳比 (CaO+SrO+BaO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.85	0.83	0.81	0.87	0.81	0.83	0.82	0.81
密度 [g/cm <sup>3</sup> ]		2.528	2.525	2.521	2.533	2.527	2.528	2.530	2.528
GTE [× 10 <sup>-7</sup> /°C]		38.1	37.9	37.4	38.6	37.7	37.6	38.1	37.6
楊氏模量 [GPa]		78.4	79.0	78.7	78.8	79.0	77.9	78.8	78.5
比楊氏模量 [GPa/g/cm <sup>3</sup> ]		31.0	31.3	31.2	31.1	31.3	30.8	31.1	31.1
Ps [°C]		695	695	697	690	695	693	695	695
Ta [°C]		750	750	753	745	750	750	750	750
Ts [°C]		980	977	980	972	980	983	978	980
10 <sup>4</sup> dPa·s [°C]		1290	1280	1285	1275	1285	1292	1282	1285
10 <sup>3</sup> dPa·s [°C]		1447	1435	1448	1427	1440	1450	1438	1442
10 <sup>2.5</sup> dPa·s [°C]		1550	1535	1552	1525	1540	1552	1540	1540
TL [°C]		未測定	未測定	未測定	未測定	1120	1130	1130	1130
Log <sub>10</sub> η TL		未測定	未測定	未測定	未測定	5.6	5.6	5.4	5.5

【0098】 【表 7】

		比較例			
		No.49	No.50	No.51	No.52
玻璃組成 (mol%)	SiO <sub>2</sub>	71.0	70.5	72.1	69.0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.9	10.4	10.7	13.0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	2.0	4.8
	MgO	-	-	-	6.0
	CaO	17.9	16.0	10.4	4.6
	SrO	-	-	1.2	0.5
	BaO	2.1	3.1	3.6	2.0
	SnO <sub>2</sub>	0.1	0.1	0.1	0.1
莫耳比 (CaO+SrO+BaO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2.25	1.83	1.40	0.55
密度 [g/cm <sup>3</sup> ]		2.605	2.629	2.596	2.499
CTE [× 10 <sup>-7</sup> /°C]		47.7	47.2	42.5	33.1
楊氏模量 [GPa]		81.7	81.7	78.4	80.4
比楊氏模量 [GPa/g/cm <sup>3</sup> ]		31.4	31.1	30.2	32.2
Ps [°C]		740	745	725	720
Ta [°C]		790	798	785	777
Ts [°C]		1000	1013	1025	1013
10 <sup>4</sup> dPa·s [°C]		1297	1320	1362	1327
10 <sup>3</sup> dPa·s [°C]		1460	1485	1538	1490
10 <sup>2.5</sup> dPa·s [°C]		1565	1590	1650	1595
TL [°C]		1315	1230	1230	>1250
Log <sub>10</sub> η TL		3.9	4.8	5.1	-

【0099】 首先，以成爲表中的玻璃組成的方式，將調配玻璃原料而得的玻璃批料 (glass batch) 放入鉑坩堝內，以 1600°C ~ 1650°C 熔融 24 小時。在熔解玻璃批料時，使用鉑攪拌器進行攪拌，並進行均質化。然後，使熔融玻璃流出至碳板上，成形爲板狀後，以退火點附近的溫度退火 30 分鐘。對所獲得的各試樣，對於密度、在 30°C ~ 380°C 的溫度範圍內的平均熱膨脹係數 CTE、楊氏模數、比楊氏模數、應變點 Ps、退火點 Ta、軟化點 Ts、高溫黏度 10<sup>4</sup> dPa·s 時的溫度、高溫黏度 10<sup>3</sup> dPa·s 時的溫度、高溫黏度 10<sup>2.5</sup> dPa·s 時的溫度、液相溫度 TL、及液相溫度 TL 下的黏度 log<sub>10</sub>η<sub>TL</sub> 進行評價。

【0100】 密度為利用周知的阿基米德法測量所得的值。

【0101】 在 30°C ~ 380°C 的溫度範圍內的平均熱膨脹係數 CTE 為利用膨脹計測量所得的值。

【0102】 楊氏模數為利用彎曲共振法測量所得的值。

【0103】 應變點  $P_s$ 、退火點  $T_a$ 、軟化點  $T_s$  為基於 ASTM C336 的方法測量所得的值。

【0104】 高溫黏度為  $10^4$  dPa·s 時、 $10^3$  dPa·s 時、 $10^{2.5}$  dPa·s 時的溫度為利用鉑球提拉法測量所得的值。

【0105】 液相溫度 TL 為藉由如下而獲得的值，即，將通過標準篩 30 目（500  $\mu\text{m}$ ）而殘留於 50 目（300  $\mu\text{m}$ ）的玻璃粉末放入至鉑舟中，在溫度梯度爐中保持 24 小時後，測量結晶析出的溫度。

【0106】 液相溫度下的黏度  $\log_{10}\eta_{TL}$  為利用鉑球提拉法測量液相溫度 TL 下的玻璃的黏度的值。

【0107】 根據表 1~表 7 可知，試樣 No.1~試樣 No.48 因將玻璃組成限制在特定範圍內，故應變點高於 670°C，比楊氏模數為 30 GPa/g/cm<sup>3</sup> 以上，結果認為，可減少 LTPS 的製造步驟中的熱收縮，即便玻璃基板大型化、薄型化，亦不易發生由撓曲引起的異常。而且，因液相溫度低於 1210°C， $10^{2.5}$  dPa·s 時的溫度亦低於 1620°C，故不易產生失透物或氣泡等的缺陷，且生產性優良。因此，認為試樣 No.1~試樣 No.48 適合用於 OLED 等的高性能顯示器用途。

【0108】 然後，將對應變點與熱收縮率的關係進行調查所得的結

果表示於圖 2 中。根據圖 2 可知，應變點越高，則熱收縮率越低，若應變點高於 670°C，則熱收縮率低於 40 ppm。因此認為試樣 No.1 ~ 試樣 No.48 中應變點均高於 670°C，因而即便在 LTPS 的製造步驟中受到熱處理，亦不易發生畫素間距偏離等的異常。

**【0109】** 另一方面，試樣 No.49~試樣 No.52 因未將玻璃組成限制在特定範圍內，故液相溫度高，且耐失透性低。因此，有成形性劣化、以及由微小異物引起的顯示器的品質或可靠性降低之虞。而且，試樣 No.49、試樣 No.50 因密度較高，故難以使面板輕量化。

[產業上之可利用性]

**【0110】** 本發明的無鹼玻璃適合於 LCD、OLED 等的 FPD 的基板，電荷耦合元件 (Charge Coupled Device, CCD)，等倍接近型固態攝像元件 (接觸式影像感測器 (Contact Image Sensor, CIS)) 等的影像感測器用的蓋玻璃，太陽電池用的基板及蓋玻璃，有機 EL 照明的基板等，尤其適合作為 OLED 的基板。

### **【符號說明】**

#### **【0111】**

G3:帶狀試樣

G31、G32: 試樣片

M: 標記

T: 膠帶

$\Delta l_1$ 、 $\Delta l_2$ : 標記的位移量

## 發明摘要

※ 申請案號：101150234

※ 申請日：10/12/26

※ IPC 分類：

C03C 3/087 (2006.01)  
3/081 (2006.01)

## 【發明名稱】

無鹼玻璃

ALKALI FREE GLASS

## 【中文】

本發明的無鹼玻璃的特徵在於：作為玻璃組成，以莫耳%計含有 60%~70%的  $\text{SiO}_2$ 、9.5%~17%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0%~9%的  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、0%~8%的  $\text{MgO}$ 、2%~15%的  $\text{CaO}$ 、0.1%~10%的  $\text{SrO}$ 、以及 0.5%~4%的  $\text{BaO}$ ，莫耳比  $(\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO})/\text{Al}_2\text{O}_3$  為 0.6~1.0，且實質地不含有鹼金屬氧化物。

## 【英文】

An alkali free glass of the invention is characterized by including 60 mol% to 70 mol% of  $\text{SiO}_2$ , 9.5 mol% to 17 mol% of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0 mol% to 9 mol% of  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 0 mol% to 8 mol% of  $\text{MgO}$ , 2 mol% to 15 mol% of  $\text{CaO}$ , 0.1 mol% to 10 mol% of  $\text{SrO}$  and 0.5 mol% to 4 mol% of  $\text{BaO}$  as the glass composition, having a molar ratio of  $(\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO})/\text{Al}_2\text{O}_3$  of 0.6 to 1.0, and substantially not containing an alkali metal oxide.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 1C。

【本代表圖之符號簡單說明】：

G31、G32：試樣片

T：膠帶

$\Delta l_1$ 、 $\Delta l_2$ ：標記的位移量

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

102.4.25 修正

準備 160 mm×30 mm 的帶狀試樣 G3 來作為測量用的試樣。藉由 #1000 的耐水研磨紙，在自該帶狀試樣 G3 的長邊方向的端算起 20 mm~40 mm 附近附上標記 M。然後，將附有標記 M 的帶狀試樣 G3 如圖 1B 所示，沿與標記正交的方向切割，從而製作試樣片 G31、試樣片 G32。然後，如圖 1C 所示，在特定條件下對切割的試樣片 G31、試樣片 G32 的其中一個進行熱處理後，在將未進行熱處理的試樣與已進行熱處理的試樣排列的狀態下，利用例如膠帶 T 等加以固定，藉由雷射顯微鏡來讀取標記的位移量 ( $\Delta l_1$ 、 $\Delta l_2$ )，並藉由下述的式來算出熱收縮率。

【0042】 熱收縮率[ppm]= ( $\Delta l_1[\mu\text{m}]+\Delta l_2[\mu\text{m}]$ ) /160×10<sup>-3</sup>

【0043】 第十八，本發明的無鹼玻璃較佳為利用溢流下拉法 (overflow down draw method) 成形而成。

【0044】 第十九，本發明的無鹼玻璃較佳為厚度薄於 0.5 mm。

【0045】 第二十，本發明的無鹼玻璃較佳為用於有機電致發光裝置。

### 【圖式簡單說明】

【0046】

圖 1A 是表示熱收縮率的測量方法的圖。

圖 1B 是表示熱收縮率的測量方法的圖。

圖 1C 是表示熱收縮率的測量方法的圖。

圖 2 是表示關於應變點與熱收縮率的關係的調查結果的資料。

**【實施方式】**

**【0047】** 本發明的實施形態的無鹼玻璃，作為玻璃組成，以莫耳%計含有 60%~70%的  $\text{SiO}_2$ 、9.5%~17%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0%~9%的  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、0%~8%的  $\text{MgO}$ 、2%~15%的  $\text{CaO}$ 、0.1%~10%的  $\text{SrO}$ 、以及 0.5%~4%的  $\text{BaO}$ ，莫耳比  $(\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO})/\text{Al}_2\text{O}_3$  為 0.6~1.0，且實質地不含有鹼金屬氧化物。以下表示以此來限定各成分的含量的理由。另外，只要不作特別說明，在以下的各成分的含量的說明中，%表示是指莫耳%。

**【0048】**  $\text{SiO}_2$  為形成玻璃的骨架的成分。 $\text{SiO}_2$  的含量為 60%~70%，較佳為 60%~69%，更佳為 61%~69%，進而更佳為 62%~69%，尤佳為 62%~68%。若  $\text{SiO}_2$  的含量過少，則密度變得過高，並且耐酸性容易降低。另一方面，若  $\text{SiO}_2$  的含量過多，則高溫黏度增高，熔融性容易降低，此外白矽石 (cristobalite) 等的失透結晶容易析出，液相溫度容易上升。

**【0049】**  $\text{Al}_2\text{O}_3$  為形成玻璃的骨架的成分，且為提高應變點或楊氏模數的成分，進而為抑制分相的成分。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量為 9.5%~17%，較佳為 9.5%~16%，更佳為 9.5%~15.5%，進而更佳為 10%~15%。若  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量過少，則應變點、楊氏模數容易降低，且玻璃容易分相。另一方面，若  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量過多，則富鋁紅柱石 (mullite) 或鈣長石 (anorthite) 等的失透結晶容易析出，液相溫度容易上升。

**【0050】**  $\text{B}_2\text{O}_3$  為提高熔融性並且提高耐失透性的成分。 $\text{B}_2\text{O}_3$  的

含量為 0%~9%，較佳為 0%~8.5%，更佳為 0%~8%，進而更佳為 0.5%~8%，尤佳為 1%~8%。若  $B_2O_3$  的含量過少，則熔融性或耐失透性容易降低，且對氟酸系的化學藥品的耐性容易降低。另一方面，若  $B_2O_3$  的含量過多，則楊氏模數或應變點容易降低。

**【0051】**  $MgO$  為降低高溫黏性並提高熔融性的成分，且為鹼土類金屬氧化物中的顯著提高楊氏模數的成分。 $MgO$  的含量為 0%~8%，較佳為 0%~7%，更佳為 0%~6.7%，進而更佳為 0%~6.4%，尤佳為 0%~6%。若  $MgO$  的含量過少，則熔融性或楊氏模數容易降低。另一方面，若  $MgO$  的含量過多，則耐失透性容易降低，並且應變點容易降低。

**【0052】**  $CaO$  為不會使應變點降低而降低高溫黏性、並且顯著提高熔融性的成分。而且，因導入原料相對廉價而為鹼土類金屬氧化物中使原料成本低廉化的成分。 $CaO$  的含量為 2%~15%，較佳為 2%~14%，更佳為 2%~13%，進而更佳為 2%~12%，尤佳為 2%~11%。若  $CaO$  的含量過少，則難以享有上述效果。另一方面，若  $CaO$  的含量過多，則玻璃容易失透，並且熱膨脹係數容易增高。

**【0053】**  $SrO$  為抑制分相且提高耐失透性的成分。進而，為不會使應變點降低而降低高溫黏性、且提高熔融性的成分，並且為抑制液相溫度的上升的成分。 $SrO$  的含量為 0.1%~10%，較佳為 0.1%~9%，更佳為 0.1%~8%，進而更佳為 0.1%~7%，尤佳為 0.1%~6%。若  $SrO$  的含量過少，則難以享有上述效果。另一方面，若  $SrO$  的含量過多，則鋇矽酸鹽（strontium silicate）系的失透結晶

容易析出，耐失透性容易降低。

【0054】 BaO 為顯著提高耐失透性的成分。BaO 的含量為 0.5%~4%，較佳為 0.6%~4%，更佳為 0.7%~4%，進而更佳為 0.8%~4%，尤佳為 0.9%~4%。若 BaO 的含量過少，則難以享有上述效果。另一方面，若 BaO 的含量過多，則密度變得過高，並且熔融性容易降低。再者，含有 BaO 的失透結晶容易析出，液相溫度容易上升。

【0055】 莫耳比  $(\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO})/\text{Al}_2\text{O}_3$  為在同時兼顧高比楊氏模數與高應變點、並且提高耐失透性方面重要的成分比率。莫耳比  $(\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO})/\text{Al}_2\text{O}_3$  為 0.6~1.0，較佳為 0.6~0.9、0.6~0.89、0.6~0.88、0.6~0.87、0.6~0.86，尤佳為 0.6~0.85。若莫耳比  $(\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO})/\text{Al}_2\text{O}_3$  過小，則由富鋁紅柱石或鹼土類引起的失透結晶容易析出，耐失透性顯著降低。另一方面，若莫耳比  $(\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO})/\text{Al}_2\text{O}_3$  過大，則白矽石或鈣長石等的鹼土類鋁矽酸鹽系的失透結晶容易析出，耐失透性容易降低，此外，難以提高比楊氏模數或應變點。

【0056】 若對莫耳比  $(\text{SiO}_2+\text{MgO})/\text{B}_2\text{O}_3$  加以限制，則容易進一步提高耐失透性。莫耳比  $(\text{SiO}_2+\text{MgO})/\text{B}_2\text{O}_3$  較佳為 18.5 以下、18.3 以下、18.1 以下、17.9 以下、17.7 以下，尤佳為 17.5 以下。而且，較佳為亦對莫耳比  $\text{MgO}/\text{SiO}_2$  嚴格地加以限制。莫耳比  $\text{MgO}/\text{SiO}_2$  較佳為 1 以下、0.9 以下、0.8 以下，尤佳為 0.7 以下。若莫耳比  $\text{MgO}/\text{SiO}_2$  過大，則高溫黏度增高，熔融性容易降低，此

## 申請專利範圍

1. 一種無鹼玻璃，其特徵在於：

作為玻璃組成，以莫耳%計含有 60%~69%的  $\text{SiO}_2$ 、9.5%~17%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0%~9%的  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、0%~8%的  $\text{MgO}$ 、6.2%~15%的  $\text{CaO}$ 、0.1%~10%的  $\text{SrO}$ 、0.5%~4%的  $\text{BaO}$ 、以及 0%~0.1%的  $\text{TiO}_2$ ，莫耳比  $(\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO})/\text{Al}_2\text{O}_3$  為 0.6~1.0，實質地不含有鹼金屬氧化物，且密度低於  $2.57 \text{ g/cm}^3$ 。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之無鹼玻璃，其中上述莫耳比  $(\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO})/\text{Al}_2\text{O}_3$  為 0.6~0.9。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之無鹼玻璃，其中  $\text{CaO}$  的含量為 6.5 莫耳%~15 莫耳%。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之無鹼玻璃，其中  $\text{B}_2\text{O}_3$  的含量為 6.4 莫耳%以下。

5. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之無鹼玻璃，其更包含 0.001 莫耳%~0.3 莫耳%的  $\text{SnO}_2$ 。

6. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之無鹼玻璃，其實質地不含有  $\text{As}_2\text{O}_3$  及  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 。

7. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之無鹼玻璃，其中  $\text{ZrO}_2$  的含量少於 0.2 莫耳%。

8. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之無鹼玻璃，其中  $\text{B}_2\text{O}_3$  的含量多於 0.5 莫耳%。

9. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之無鹼玻璃，其中

莫耳比 ( $\text{SiO}_2 + \text{MgO}$ ) /  $\text{B}_2\text{O}_3$  小於 18.5。

10. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之無鹼玻璃，其中應變點高於  $670^\circ\text{C}$ 。

11. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之無鹼玻璃，其中楊氏模數高於 75 GPa。

12. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之無鹼玻璃，其中比楊氏模數高於  $30 \text{ GPa/g/cm}^3$ 。

13. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之無鹼玻璃，其中液相溫度低於  $1210^\circ\text{C}$ 。

14. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之無鹼玻璃，其中在  $30^\circ\text{C} \sim 380^\circ\text{C}$  的溫度範圍內的平均熱膨脹係數為  $30 \times 10^{-7}/^\circ\text{C} \sim 50 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。

15. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之無鹼玻璃，其中  $10^{4.0}$  泊時的溫度低於  $1350^\circ\text{C}$ 。

16. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之無鹼玻璃，其中  $10^{2.5}$  泊時的溫度低於  $1620^\circ\text{C}$ 。

17. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之無鹼玻璃，其中液相溫度下的黏度為  $10^{4.8}$  泊以上。

18. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之無鹼玻璃，其中從室溫 ( $25^\circ\text{C}$ ) 開始以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度升溫至  $500^\circ\text{C}$  為止，於  $500^\circ\text{C}$  下保持 1 小時後，以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度降溫至室溫為止時，熱收縮率小於 40 ppm。

19. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之無鹼玻璃，其利用溢流下拉法成形而成。

20. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之無鹼玻璃，其厚度薄於 0.5 mm。

21. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之無鹼玻璃，其用於有機電致發光裝置。

圖式

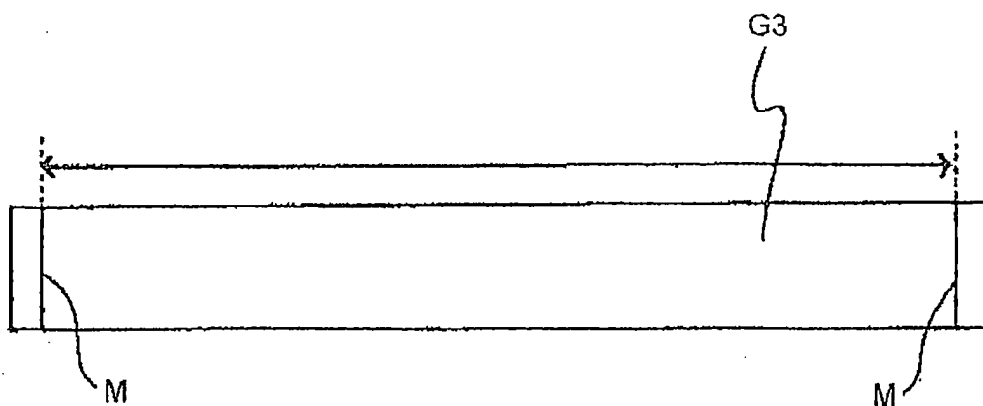


圖 1A

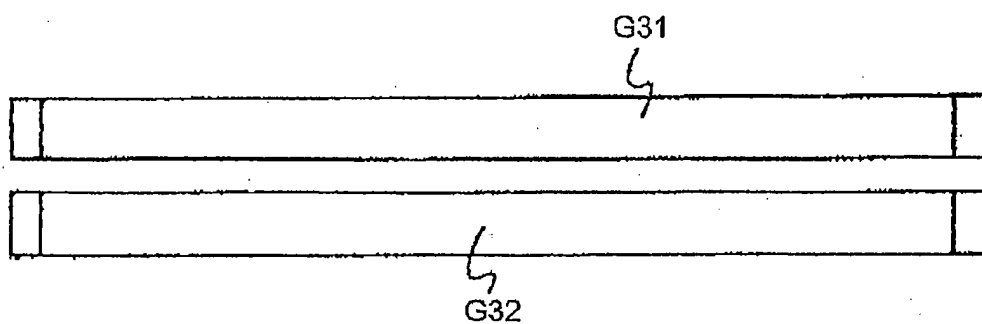


圖 1B

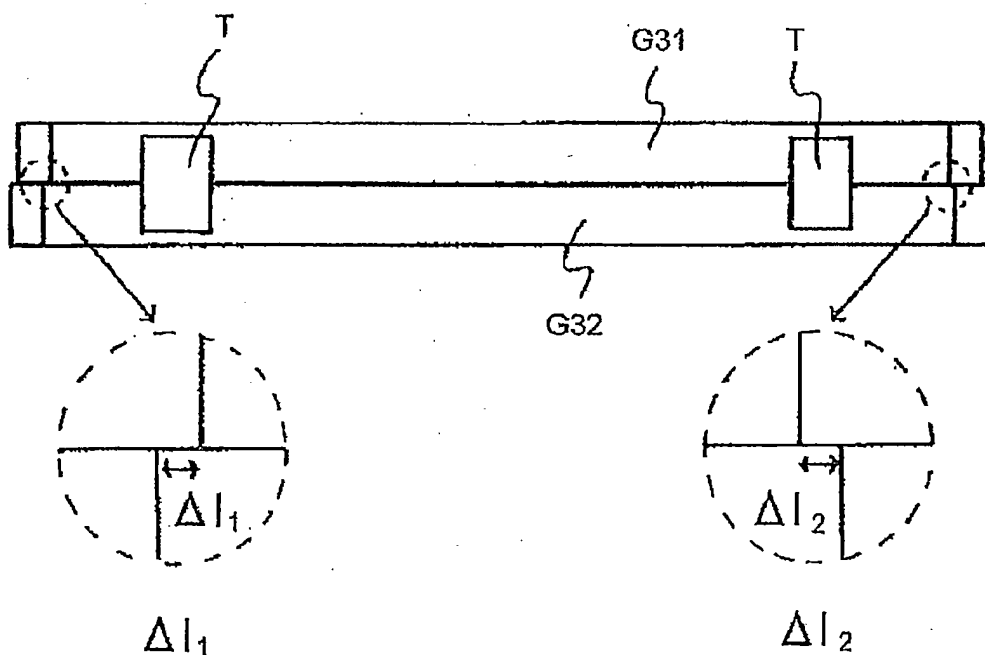


圖 1C

102年4月25日 修正

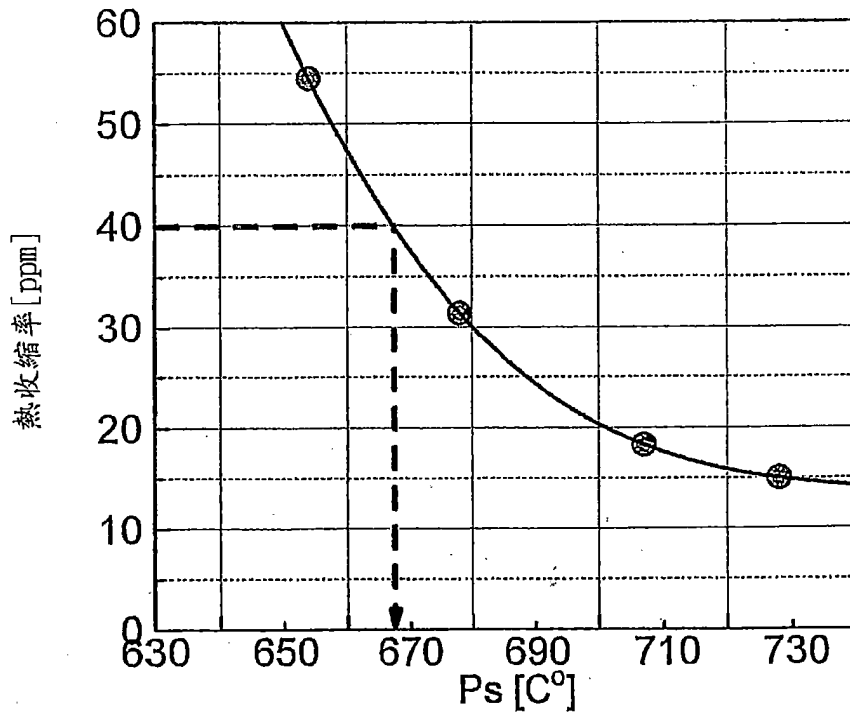


圖 2