

209857

申請日期	81.5.27
案 號	81104203
類 別	C03C3/076, 3/083

公 告 本

63

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明
新型 專利說明書

(請先閱讀封面之注意事項再填寫本頁各欄)

一、發明 名稱	中 文	平板顯示器高礬土硼矽酸鹼土玻璃
	英 文	High Alumina, Alkaline Earth Borosilicate Glasses For Flat Panel Displays
二、發明人 創作	姓 名	1. 威廉亨立當保
	籍 貫 (國籍)	1. 美國
	住、居所	1. 美國紐約州潘提郵查斐德東道六號
三、申請人	姓 名 (名稱)	康寧公司
	籍 貫 (國籍)	美國
	住、居所 (事務所)	美國紐約州康寧區豪頓園區
	代表人 姓 名	阿佛雷米查森

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(|)

相關發明：

美國第 號專利發明名稱為平版顯示器礬土矽硼酸鹼土玻璃亦為本人所發明，該發明係關於平板顯示器中作為基板之玻璃，其使用多晶矽質薄膜電晶導體。其中所揭示出玻璃應變點溫度高於 675°C ，液化溫度低於 1125°C ，具有長期穩定性而不會產生析晶現象，其組成份基本上不含鹼金屬氧化物及氧化鎂並由下列成份所組成，以莫耳百分比來表示

SiO_2	63-68	BaO	4.5-10
Al_2O_3	7.5-11	$\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$	14-26
CaO	9.5-16	B_2O_3	1-7
SrO	0-5		

美國第 號專利由 W.H. Dwmbaugh, Tr. 及 J.C. Lapp 所發明，其發明名稱為平板顯示器礬土矽酸鋇玻璃亦同樣是關於平板顯示器中作為基片之玻璃，其使用多晶矽質薄膜電晶體。其中所揭示出玻璃應點點溫度高於 675°C ，液化溫度不高於 1325°C ，其具有長期防止析晶之穩定性，其液態黏滯係數大於 1.5×10^5 泊 (poise)，以及其組成份不含鹼金屬氧化物及氧化鎂，並由下列成份所組成，以莫耳百分比來表示：

SiO_2	65-75	CaO and/or BaO	0-10
Al_2O_3	6-10	B_2O_3	0-5
SrO	15-26	$[\text{CaO and/or BaO}] + \text{B}_2\text{O}_3$	0-12

發明背景：

五、發明說明(2)

玻璃被選擇作為液晶顯示器中之基板是基於下列理由：
：(1) 其為透明的；(2) 在顯示器生產過程中其能夠承受許多情況下之化學及物理條件；以及(3) 其能夠以合理價格製成薄片狀並同時能夠精確地控制其尺寸。液晶顯示器為有被動性顯示器，該顯示器需要外界之光源加以照明。其能夠被製成為區段式顯示器或為兩個基本陣列型態中之一。兩種陣列型式之基板要求並不相同。第一種型式為本質性定址陣列，視液晶材料起始特性決定。第二種型式為非本質性陣列或動態定址陣列，在其中一陣列之二極管、金屬-絕緣體-金屬組件，或薄膜電晶體(TFT)對每一圖素提供一個電子開關。不過在兩個型式中，二片玻璃將構成顯示器之結構。

本質性定址液晶顯示器製造時採用薄膜沉積，其操作溫度為 $\leq 350^{\circ}\text{C}$ ，接著再以光刻法形成所需要之樣式。由於處理過程中需要低溫之要求，矽酸鈉鈣玻璃中具有一層矽石保護層在其中以防止鈉離子之遷移，該玻璃已被廣泛地被使用作為基板。本質性定址液晶顯示器高性能款式具有另外一個基板，該基板要求極高度精密之平整性。其需要將使用於該顯示器中矽酸鈉鈣玻璃加以研磨成光滑。另外，Corning公司編號為17059玻璃為硼矽土矽酸鋁玻璃由紐約州康寧公司所生產，該玻璃能夠精確地製成片狀而不需要表面磨光，其係使用Dockerty之美國第3338696號及Dockerty之美國第3682609號專利所說明之向下熔合管件。

非本質性定址液晶顯示器能夠被區分為兩種：第一種

五、發明說明(3)

5 3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

為金屬-絕緣體-金屬或非晶質矽(a-Si)元件；以及第二種為多晶質矽(poly-Si)元件。由多晶質矽所製成之元件基本上是在較高溫度下製造而高於a-Si薄膜電晶體使用之製造溫度。這些溫度需要使用玻璃應變點溫度較高以防止在製造過程時片狀玻璃之受熱變形。玻璃應變點溫度較低，其尺寸變化則較大。實際上解決該問題之方法為形成具有較高之應變點之玻璃使其在溫度為600℃製造過程時而能使尺寸之變化減為最小。

薄膜電晶體到由玻璃基板鈉離子移遷之污染為製造過程中主要受到關切之問題。該問題導致使用一塗層於基板玻璃上以提供作為一屏蔽層以防止鹼金屬之移遷。

因此本發明目標在於發明出玻璃之組成份而可使用作為採用poly-Si薄膜電晶體液晶顯示器之基板，而玻璃組成份基本上並無鹼金屬氧化物，而使其在顯示器製造處理過程中化學性為相當穩定，並使其應變點溫度高於625℃，以及最重要的是使其在先前所提及下向融合管件法中精密形成薄片玻璃時與白金以及高溫度耐火陶瓷材料相接觸而能具有長期之穩定性而不會有析晶現象。

發明大要：

如先前所說明，本發明之玻璃必需滿足最重要之要求為該玻璃於長時間與白金與高溫耐火陶瓷材料接觸時能夠滿足防止析晶現象之形成，而在該情況中玻璃具有之黏滯係數為 $10^4 - 10^6$ 泊(poise)。使用融合管件作玻璃片之抽拉並無法使傳統性玻璃物體成型之壓製過程能有非常快

五、發明說明(4)

速淬火處理。由於非常特殊之處理特性，融熔玻璃需保持與融熔構件之耐火性組件接觸30天。

在實驗室中評估在現在狀況抽拉片狀玻璃過程中玻璃析晶情況為非常困難的。使用液態之量測作為第一近似值。不過實際上由於實驗室所使用之方法，所作的量測並非真正之液態狀。因此，量測技術包含將被壓碎之玻璃於置於白金挑料環，該挑料環再放入一具有溫度梯度之高溫爐中，該高溫爐具有一溫度分布而在溫度範圍內，而液態玻璃將通過而加以放置。在經過24小時後，挑料環將由高溫爐移出並使其冷卻，而後將玻璃移去，並由該玻璃製作出薄片，並將該細薄片以顯微鏡加以檢視。能觀測到結晶之最高溫度需加以量測。該液化溫度下之黏滯係數提供第一個推估以決定特殊之玻璃是否接近可接受之程度。

使用向下融合管件法而製造玻璃片之臨界黏滯係數大約為 $1-3 \times 10^5$ 泊。因此，為較能夠評估使用該方法製造玻璃之析晶傾向，一片固態的玻璃被加熱至高於液化之溫度，其在與白金或高度耐火陶瓷材料例如礬土、鋯石接觸時進行，該材料視融合管件材料最適合某一玻璃組成份而決定。而後融熔玻璃被冷卻至某一黏滯係數而在玻璃形成之範圍內以及在該溫度下被保持固定7天。該試樣而後再以目視檢測是否有結晶之存在。由於本發明玻璃特別件為使用於向下融合管件法以製成片狀，在液化溫度下該組份具有之黏滯係數為大於 1.5×10^5 泊。

康寧7059玻璃基本上包含25%氧化鋇，10%三氧化二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

7 5

鋁，15% 氧化二鈹及50% 二氧化矽，其以氧化物重量百分比表示，該玻璃應變點溫度為593℃及線性熱膨脹係數（25℃～300℃）為 $46 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 。由於其不含鹼金屬氧化物以及其使用向下融合管件法製造玻璃薄片，康寧7059玻璃已廣泛使用作為非晶質矽組件之基板。為了發明出使用於多晶質矽組件中，一些研究計劃已開始以開發出一些玻璃而使其具有高應變點溫度以及其他優於康寧7059玻璃之特性，例如能夠使其應用於液晶顯示器之基板，而其使用多晶質矽薄膜電晶體。

該研究計劃產生不含鹼金屬氧化物之玻璃，並由下列組成份所構成，而其表示的方式為以氧化物莫耳百分比來表示：

SiO ₂	63-68	BaO	4.5-10
Al ₂ O ₃	7.5-11	CaO+SrO+BaO	14-26
CaO	9.5-16	B ₂ O ₃	1-7
SrO	0-5		

一項極難得之發現係導致於研究中需要將氧化鎂由玻璃組成份中加以去除。人們觀察到矽酸鎂在高溫度下由玻璃中沉澱出，該溫度高於其他結晶狀態，因而會影響而導致增加晶體之成長。因此，本發明之玻璃組成份基本上不含氧化鎂，同樣地不含鹼金屬氧化物，實質上不含鎂之材料被使用於整批原料組成份中。

一些組成份之濃度是得到最佳液態黏滯係數及長期最佳防止析晶現象之主要關鍵。底下將詳細說明。

五、發明說明(七)

8 6

為了要使玻璃達到相當高之應變點溫度，二氧化矽含量至少需維持在 63%，但是當二氧化矽含量超過 68%，使用標準玻璃製造設備在融熔及製造玻璃時，玻璃黏滯係數顯得太大。當三氧化二鋁濃度在 7.5—11% 範圍外時，液化溫度則顯著地增加，三氧化二硼含量維持在 1—7% 將有效地降低融化時之黏滯係數，但含量超過 7% 不利於降低應變點之溫度。鹼土金屬氧化物之總含量必需至少為 14% 以確保得到良好之玻璃融熔性，但是濃度大於 26% 時則趨於降低應變點溫度。氧化鋇為鹼土金屬氧化物中必需存在之成份，其能夠降低液化溫度同時又不會嚴重地減小玻璃之黏滯係數。三氧化二鋁及氧化鋇之含量對保持液化溫度低於 1075℃ 為十分重要的。

優先採用之玻璃組成份基本上由下列成份所構成，64—66% 二氧化矽，8—10% 三氧化二鋁，10—15% 氧化鈣，0—3% 氧化鋇，4—8% 氧化鋇，18—24% 氧化鈣 + 氧化鋇 + 氧化鋇，以及 2—6% 之三氧化二硼，其以莫耳百分比表示。

實際上不可能以數學方式精確地將莫耳百分比變為重量百分比，下列組成份之含量為本發明之玻璃組成份而以重量百分比表示

SiO ₂	53-60	BaO	11-18
Al ₂ O ₃	11-16	CaO+SrO+BaO	20-30
CaO	8-15	B ₂ O ₃	2-6
SrO	0-10		

五、發明說明(7)

先前技術：

Adams等人之美國第2110836號專利揭示出之玻璃組成份以重量百分比表示為：

SiO ₂	25-45	Al ₂ O ₃	15-25
R ₂ O	0-2.5	ZnO	>=5
CaO	12-27	B ₂ O ₃	5-12

而氧化鋇存在於某些範例中，其含量高達5.2%。二氧化矽以及氧化鋇含量低於本發明所需之百分比。

Hanlein等人之美國第2135662號專利說明一種玻璃，其組成份以重量百分比表示為：

SiO ₂	35	CaO	15
Al ₂ O ₃	30	BaO	10
B ₂ O ₃	10		

其中二氧化矽含量低於本發明之玻璃含量而三氧化二鋁含量則高於本發明玻璃之含量。

Harrington之美國第3310413號專利之玻璃組成份以重量百分比表示為：

SiO ₂	53.5-59.5	MgO	0-5.0
Al ₂ O ₃	13.0-16.5	BaO	5.5-16.5
B ₂ O ₃	4.0-9.0	CaO	8.5-15.0

MgO優先使用之含量為1-4%以及玻璃具有之液化溫度為低於1125℃。然而該發明之組成份與本發明之組成份含量有部份重疊，該專利中優先所使用的含有MgO（其存在於所有之工作範例中，但除了一個例外），而本發明之玻璃

五、發明說明(8)

最大液化溫度較該專利低 50℃，其沒有一個工作範例是在發明組成份之範圍內。

Dumbaugh, Jr.之美國第 3496401號專利之玻璃組成份以重量百分比表示為：

SiO ₂	55-70	MgO+CaO+SrO+BaO	10-25
Al ₂ O ₃	13-25	B ₂ O ₃	0-10

BaO存在於所提出 7個工作範例之 3個工作範例中，其最大含量為 7.55%。MgO同樣地存在於三個工作範例中，最大含量為 8.54%。當不含 MgO時，亦無一個工作範例是在本發明之範圍內。

Dumbaugh, Jr.之美國第 3978362號專利之玻璃組成份以重量百分比表示為：

SiO ₂	58-63	MgO	0-5
Al ₂ O ₃	13-16	BaO	0-7
CaO	14-21	CaO+MgO+BaO	>=19

其中 BaO含量較低以及三氧化二硼最好為不存在。

Thomas之美國第 4060423號專利之玻璃組成份以重量百分比表示為：

SiO ₂	55-68	CaO	7-13
Al ₂ O ₃	15-18	BaO	6-16

其中三氧化二硼並不存在。

Danielson等人之美國第 4255198號專利之玻璃組成份比重量百分比表示為：

SiO ₂	61-65	SrO	6-9
------------------	-------	-----	-----

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明(9)

Al ₂ O ₃	14-17	MgO	0-5
CaO	8-15	BaO	0-5

其中三氧化二硼並非玻璃之組成份。

Danielson之美國 4302250號專利之玻璃組成份比重量百分比表示為：

SiO ₂	64-68	SrO	0-4
Al ₂ O ₃	16.5-18.5	BaO	0-5
CaO	11-14	SrO+BaO	2-6.5

其中三氧化二硼並提及將不作為玻璃之組成份。

Dumbaugh, Jr.之美國第 4394453號專利之玻璃組成份比以重量百分比表示為：

SiO ₂	60.0+1.5	CaO	11.4+0.8
Al ₂ O ₃	17.0+1.0	MgO	7.5+0.8
B ₂ O ₃	5.0+0.8		

其中 MgO 為必需之組成份。

Dumbaugh, Jr.之美國第 4409337號專利之玻璃組成份比重量百分比表示為：

SiO ₂	56-59	CaO	7.5-9.25
Al ₂ O ₃	16-17	MgO	5.5-6.25
B ₂ O ₃	4.5-5.25	BaO	5-9

其中 MgO 為必需之組成份。

Thomas之美國第 4441051號專利關於設計為透明囊帶以作為再生循環鹵素燈泡，玻璃組成份為下列所示，並以重量百分比表示，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)

SiO ₂	52-60	CaO	8-12
Al ₂ O ₃	11-17	B ₂ O ₃	3-7
BaO	11-16	鹼金屬氧化物	0-3

在該專利中並無建議作為液晶顯示器之基板並建議包含 3% 鹼金屬氧化物而直接與本發明不含鹼金屬氧化物之要求相違背。

Imai之美國第 4994415號專利之玻璃適合使用於液晶顯示器組件之基板，其由下列組成所構成，並以重量百分比表示：

SiO ₂	55-58	BaO	11-20
Al ₂ O ₃	8-13	SrO	0-5
B ₂ O ₃	4-10	ZnO	0.5-7
CaO	4-7		

其中氧化鈣含量低於本發明玻璃所需求之含量以及氧化鋅為該專利必要之組成份。氧化鋅將削平黏滯係數與溫度之曲線，而當增加融熔黏滯係數時會降低玻璃之應變點溫度，該情形為不想要發生的。

實施例說明：

表 I 列出一些玻璃組成份，以氧化物重量百分比表示，並顯示出本發明之組成份參數。各個成份之和非常接近 100，在實際應用上該數字將視為重量百分比。每批原料構成時能夠包含任何材料，可為氧化物或為其他之化合物，當其與其他原料融熔在一起時將轉化為所需要之氧化物而呈適當之比例。例如碳酸鈣能夠作為氧化鈣之來源以及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (11)

13 11

碳酸能作為三氧化二硼之來源。

每批原料組成份被混合在一起，並加以研磨以有助於產生均質熔融狀態，並注入至白金鉗鍋中。在放置上鉗鍋蓋以後，將鉗鍋移入至操作溫度為 1600°C 之高溫爐中並且將原料熔融歷時16小時。而後，將鉗鍋由高溫爐移出，並將熔融物澆注在鋼板上以形成一玻璃板，該玻璃板尺寸為 $30\text{cm} \times 15\text{cm} \times 1\text{cm}$ ，以及將該玻璃板立即移至操作溫度為 715°C 淬火爐中。（範例中示7059,1733及1724之玻璃編號為康寧公司所推出上市之玻璃）。

雖然上述之說明反應了實驗室之熔融步驟，但必需要被重視的是本發明玻璃能夠利用大型已商業化熔融及製造設備而加以熔融以及製造出。而本發明之玻璃利用向下熔合管件來抽拉出片狀玻璃。雖然在實驗熔融物中並未使用，傳統性之淨化劑例如三氧化二砷及三氧化二銻能夠以適當之比例加入原料中為需要的。

表 I 亦記載數種物理及化學性質之測量，其測量係依據傳統之玻璃技術進行。淬火點 (A.P.)，應變點 (St.P.)，以及採用挑料環內部液化 (Liq.) 溫度均被表示為 $^{\circ}\text{C}$ 。同時亦記錄在 $25-300^{\circ}\text{C}$ 溫度範圍內之線性熱膨脹係數 (Exp.) 並被表示為 $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，密度 (Den.) 表示為 g/c.c. ，以及玻璃在液化溫度之黏滯係數 (Vis.) 表示單位為泊。最後評估抗酸性是利用將其浸入操作溫度為 95°C 重量比為5% HCl水溶液中24小時後量測重量損失 (W.L.) 表示單位為毫克/平方公分。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (12)

14 12

表 II 記錄了表 I 中玻璃之組成份並以莫耳百分比表示。

表 I

	7059 1	1733 2	1724 3	4	5	6
SiO ₂	50.0	57.0	56.8	58.32	57.1	56.0
Al ₂ O ₃	10.0	15.2	16.4	15.1	14.8	14.5
B ₂ O ₃	15.0	12.4	4.7	1.98	3.8	5.7
CaO	--	3.9	7.8	11.6	11.3	11.1
SrO	--	3.6	--	--	0.3	0.3
BaO	25.0	5.2	8.0	13.0	12.7	12.4
MgO	--	1.4	5.8	--	--	--
A.P.	639	695	721	738	717	705
St.P.	593	640	674	690	671	658
Liq.	920	1041	1100	1060	1065	1001
Exp.	46	36.5	44	50.7	48.9	48.5
Den.	2.76	2.49	2.64	2.72	2.70	2.69
Vis.	1.8x10 ⁶	10 ⁶	140000	--	470000	1.3x10 ⁶
W.L.	12	4	0.25	0.09	0.1	0.2

	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	54.3	57.9	55.1	54.5	56.8	57.0
Al ₂ O ₃	14.1	14.5	12.6	14.1	14.7	14.5
B ₂ O ₃	5.48	3.66	5.47	5.5	5.74	4.66
CaO	9.21	11.1	9.97	8.45	12.1	11.1
SrO	0.22	0.19	0.21	2.89	0.14	0.19
BaO	16.3	12.5	16.3	16.3	10.4	12.5
A.P.	706	727	700	709	713	720
St.P.	659	680	655	664	672	678
Liq.	1001	1016	1131	1021	1021	1001
Exp.	49.9	47.7	51.4	49.4	49.0	48.2
Den.	2.76	2.70	2.77	2.75	2.66	2.69
Vis.	--	--	--	--	--	260000
W.L.	0.26	0.05	0.18	0.25	0.24	0.09

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(13)

15 1

表 II

	7059 1	1733 2	1724 3	4	5	6
SiO ₂	63.3	65.0	62.8	67.5	66.3	65.0
Al ₂ O ₃	8.01	10.4	10.7	10.3	10.1	9.91
B ₂ O ₃	16.1	12.3	4.6	1.96	3.85	5.66
CaO	--	4.91	9.22	14.3	14.0	13.8
SrO	--	2.45	--	--	--	--
BaO	12.5	2.45	3.46	5.88	5.77	5.66
MgO	--	2.45	9.22	--	--	--
	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	64.9	66.9	65.2	64.4	64.9	65.9
Al ₂ O ₃	9.92	9.88	8.79	9.81	9.90	9.88
B ₂ O ₃	5.65	3.65	5.59	5.61	5.66	4.65
CaO	11.8	13.7	12.6	10.7	14.8	13.7
SrO	0.15	0.13	0.14	1.98	0.09	0.13
BaO	7.63	5.66	7.56	7.54	4.65	5.66

範例 6及 12被視為最優先使用之玻璃。

本發明已經詳細說明使用本發明之玻璃作為液晶顯示器之基板，而亦將為人所瞭解的是本發明玻璃能夠被使用於其他平板顯示器組件中，例如使用於電發光顯示器及等離子顯示器中。

(請先閱讀背頁之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱:平板顯示器高礬土硼矽酸鹼土玻璃)

本發明係關於平板顯示器中使用作為基板之玻璃，該顯示器係使用多晶質矽薄膜電晶體。該玻璃組成份基本上不含鹼金屬氧化物及氧化鎂以及其以重量百分比表示之組成份為：

SiO ₂	63-68	BaO	4.5-10
Al ₂ O ₃	7.5-11	CaO+SrO+BaO	14-26
CaO	9.5-16	B ₂ O ₃	1-7
SrO	0-5		

英文發明摘要(發明之名稱:High Alumina, Alkaline Earth Borosilicate Glasses For Flat Panel Displays)

This invention relates to glasses for use as substrates in flat panel display devices which use polycrystalline silicon thin film transistors. The compositions for those glasses are essentially free from alkali metal oxides and MgO and consist essentially, in weight percent, of:

SiO ₂	63-68	BaO	4.5-10
Al ₂ O ₃	7.5-11	CaO+SrO+BaO	14-26
CaO	9.5-16	B ₂ O ₃	1-7
SrO	0-5		

附註：本案已向 美 國(地區) 申請專利，申請日期：1991.8.12 案號：743799

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

209857

公告本

82年1月7日

修正
補充A7
B7
C7
D7

六、申請專利範圍

16 2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

1. 一種平板顯示器，該顯示器包含使用多晶質矽薄膜電晶體之玻璃基板，其中所提及玻璃具有之應變點溫度高於 625°C ，液化溫度低於 1075°C ，具有長期穩定性以防止其與白金及高溫耐火材料相接觸時產生析晶現象，液化黏滯係數大於 1.5×10^5 泊，以及不含鹼金屬氧化物及氧化鎂，其以氧化物莫耳百分比表示之組成份為

SiO_2	63-68	BaO	4.5-10
Al_2O_3	7.5-11	$\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$	14-26
CaO	9.5-16	B_2O_3	1-7
SrO	0-5		

2. 依據申請專利範圍第 1 項之平板顯示器，其中所提及玻璃組成份為

SiO_2	64-66	BaO	4.5-8
Al_2O_3	8-10	$\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$	18-24
CaO	10-15	B_2O_3	2-6
SrO	0-3		