



(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 I771589 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：108118895

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 25 日

(51)Int. Cl. : C03C3/097 (2006.01)

C03C3/091 (2006.01)

C03C3/093 (2006.01)

C03C3/085 (2006.01)

C03C4/08 (2006.01)

(30)優先權：2014/09/25 美國

62/055,275

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

美國

(72)發明人：布克拜得 德納克雷格 BOOKBINDER, DANA CRAIG (US)；波勒利 尼可拉斯
法蘭西斯 BORRELLI, NICHOLAS FRANCIS (US)；德奈卡 馬修約翰 DEJNEKA,
MATTHEW JOHN (US)；葛羅斯 提摩西麥克 GROSS, TIMOTHY MICHAEL
(US)；郭曉珠 GUO, XIAOJU (CN)；史蒂瓦特 羅那度雷諾伊 STEWART,
RONALD LEROY (US)

(74)代理人：李世章

(56)參考文獻：

CN 1285325A

WO 2013/191110A1

審查人員：葉獻全

申請專利範圍項數：26 項 圖式數：8 共 34 頁

(54)名稱

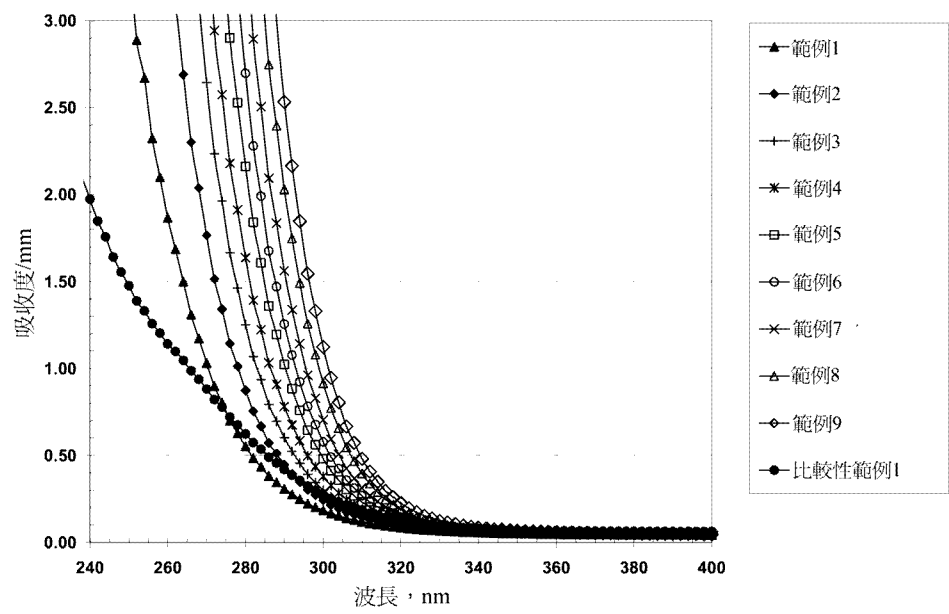
玻璃製品

(57)摘要

實施例涉及玻璃製品，該等玻璃製品抗 UV 的光致暗化，該等玻璃製品的厚度 1.3mm，且該等玻璃製品包括 UV 吸收劑或替代地包括 ZnO 或 SnO₂，所述 UV 吸收劑諸如 Ti、V、Mn、Fe、Cu、Ce、Ge、Mo、Cr、Co 與 Ni，以及前述物質之組合。

Embodiments are directed to glass articles which are resistant to UV photodarkening, the glass articles having a thickness 1.3 mm and comprise UV absorbers such as Ti, V, Mn, Fe, Cu, Ce, Ge, Mo, Cr, Co and Ni, and combinations thereof, or alternatively comprising ZnO or SnO₂.

指定代表圖：



第1圖



I771589

【發明摘要】

【中文發明名稱】玻璃製品

【英文發明名稱】GLASS ARTICLES

【中文】

實施例涉及玻璃製品，該等玻璃製品抗UV的光致暗化，該等玻璃製品的厚度 $\leq 1.3\text{ mm}$ ，且該等玻璃製品包括UV吸收劑或替代地包括ZnO或SnO₂，所述UV吸收劑諸如Ti、V、Mn、Fe、Cu、Ce、Ge、Mo、Cr、Co與Ni，以及前述物質之組合。

【英文】

Embodiments are directed to glass articles which are resistant to UV photodarkening, the glass articles having a thickness $\leq 1.3\text{ mm}$ and comprise UV absorbers such as Ti, V, Mn, Fe, Cu, Ce, Ge, Mo, Cr, Co and Ni, and combinations thereof, or alternatively comprising ZnO or SnO₂.

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】玻璃製品

【英文發明名稱】GLASS ARTICLES

【技術領域】

【0001】 此申請案依照專利法主張美國臨時申請案 62/055,275 號之權益，該案於 2014 年 9 月 25 日提出申請，本案仰賴該案之內容且該案以其全文透過參考形式併入本文中。

【0002】 本案揭露內容大體上關於玻璃製品，詳言之，關於用作為覆蓋件或顯示器玻璃之玻璃製品，該等玻璃製品抗紫外線（UV）之光致暗化（photodarkening）。

【先前技術】

【0003】 玻璃（例如強化玻璃）可用作為用於攜帶式或行動電子通訊及娛樂裝置的蓋板（cover plate）或窗，所述攜帶式或行動電子通訊及娛樂裝置諸如行動電話、智慧型手機、平板電腦、影音播放器、資訊終端機（IT）裝置、膝上型電腦、與類似物。如本文所用，「蓋板」或「保護玻璃」（cover glass）包括用於顯示器及觸控螢幕應用（及要求透明度、高強度、與抗磨損的其他應用）的窗或類似物。此外，保護玻璃可用作為裝飾件，諸如電子裝置的背面與側面。此外，並未經化學強化的其他玻璃用作為顯示器玻璃。

【0004】 已發現暴露至紫外光會產生玻璃的變色（discoloration），從而影響顯示器玻璃的清晰度與解析度。隨著玻璃愈來愈大量地用於此類電子裝置中，開發維持顏色清晰度與清晰的顯示器解析度的玻璃製品已變得更为重要。

【發明內容】

【0005】 本案揭露內容之實施例涉及具有UV吸收劑之玻璃製品，該等UV吸收劑最低限度地減少或消除玻璃製品的UV光致暗化。如本文所用，UV光致暗化是指玻璃製品一旦暴露至UV光後於該玻璃製品中產生的變色。

【0006】 根據一個實施例，提供一種玻璃製品。該玻璃製品具有小於等於1.3 mm之厚度，且包括：54至75莫耳%的 SiO_2 ；8至17莫耳%的 Al_2O_3 ； B_2O_3 與 P_2O_5 之其中至少一者，其中 $0.1 \text{ 莫耳} \% \leq \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \leq 19 \text{ 莫耳} \%$ ；10至20莫耳%的 R_2O ，其中 R_2O 包括 Na_2O 、 K_2O 、與 Li_2O 之一或多者；高於0至1莫耳%的 SnO_2 ；以及無機UV吸收劑。該無機UV吸收劑可包括：0.1至1.0莫耳%的一或多種金屬離子或該等金屬離子之氧化物，其中該等金屬離子選自由Ti、V、Mn、Fe、Cu、Ce、Ge與前述物質之組合所構成之群組；以重量計高於0至500 ppm的一或多種金屬與該等金屬之氧化物，其中該等金屬選自由Mo、Cr、Co與Ni所構成之群組；或上述物質之組合。

【0007】 根據另一實施例，具有小於等於1.3 mm之厚度的該玻璃製品包括0至12莫耳%的 B_2O_3 ；0至7莫耳%的 P_2O_5 ；並且3莫耳% $\leq B_2O_3 + P_2O_5 \leq 15$ 莫耳%；以及無機UV吸收劑。

【0008】 根據尚有另一實施例，提供一種實質上無鹼金屬與鹼氧化物之玻璃製品。該無鹼玻璃包括65至74莫耳%的 SiO_2 ；11至13莫耳%的 Al_2O_3 ；11至16莫耳%的 RO ，其中 RO 是 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、與 ZnO 之一或多者；2至11莫耳%的 B_2O_3 ；高於0至1莫耳%的 SnO_2 ；以及無機UV吸收劑，其中該無機UV吸收劑包括：0.1至1.0莫耳%的一或多種金屬離子或該等金屬離子之氧化物，其中該等金屬離子選自由Ti、V、Mn、Fe、Cu、Ce、Ge與前述物質之組合所構成之群組；以重量計高於0至500 ppm的一或多種金屬與該等金屬之氧化物，其中該等金屬選自由Mo、Cr、Co與Ni所構成之群組；或上述物質之組合。

【0009】 進一步之實施例涉及 ZnO 之UV吸收劑。例如，一個實施例中，該玻璃製品包括：54至75莫耳%的 SiO_2 ；8至17莫耳%的 Al_2O_3 ；0.1至9莫耳%的 B_2O_3 ；視情況任選的 P_2O_5 ，其中0.1莫耳% $\leq B_2O_3 + P_2O_5 \leq 19$ 莫耳%；10至20莫耳%的 R_2O ，其中 R_2O 包括 Na_2O 、 K_2O 、與 Li_2O 之一或多者；高於0至1莫耳%的 SnO_2 ；以及0.5至10莫耳%的 ZnO 。

【0010】 進一步之實施例中，玻璃製品包括：54至75莫耳%的 SiO_2 ；8至14莫耳%的 Al_2O_3 ；0至12莫耳%的 B_2O_3 ；0.1至7莫耳%的 P_2O_5 ；10至20莫耳%的 R_2O ，其中 R_2O 包括 Na_2O 、 K_2O 、與 Li_2O 之一或多者；3莫耳% $\leq \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \leq 15$ 莫耳%；以及0.5至10莫耳%的 ZnO 。

【0011】 根據尚有另一實施例，玻璃製品實質上無鹼金屬與鹼氧化物，且包括：65至74莫耳%的 SiO_2 ；11至13莫耳%的 Al_2O_3 ；11至16莫耳%的 RO ，其中 RO 是 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、與 ZnO 之一或多者，且其中該玻璃製品包括0.5至10莫耳%的 ZnO ；2至11莫耳%的 B_2O_3 ；以及高於0至1莫耳%的 SnO_2 。

【圖式簡單說明】

【0012】 當連同本文所附之圖式一併閱讀時，可最佳地瞭解本案揭露內容之特定實施例的下述詳細敘述。

【0013】 第1圖是圖表例示圖，描繪UV暴露前後 TiO_2 對表1中之玻璃的吸收度/mm的效應。

【0014】 第2圖是圖表例示圖，描繪 TiO_2 對表1中之玻璃的UV誘導吸收度的效應。

【0015】 第3圖是描繪 TiO_2 對表1中之玻璃的UV誘導吸收度的效應的另一圖表例示圖。

【0016】 第4圖是圖表例示圖，描繪 TiO_2 對表3中之無鹼顯示器玻璃的UV誘導吸收度的效應。

【0017】 第5圖是圖表例示圖，描繪 ZnO 對表2中之鹼鋁矽酸鹽玻璃的UV誘導吸收度的效應。

【0018】 第6圖是圖表例示圖，描繪 ZnO 對表4中之鹼鋁硼矽酸鹽玻璃的UV誘導吸收度的效應。

【0019】 第7圖是圖表例示圖，描繪 ZnO 對表5中之無鹼玻璃的UV誘導吸收度的效應。

【0020】 第8圖是圖表例示圖，描繪 SnO_2 對表6中之無鹼玻璃的UV誘導吸收度的效應。

【0021】 於圖式中提出之實施例本質上僅為例示性，申請人不希望這些實施例限制由申請專利範圍所限定的發明。再者，根據詳細說明，會更全面地明瞭且理解該等圖式之個別特徵。

【實施方式】

【0022】 玻璃製品之實施例包括UV吸收劑，該UV吸收劑適合減少UV光致暗化。考量許多UV吸收劑以減少玻璃製品中的UV光致暗化，然而先決條件是，這些UV吸收劑不會易於光致暗化他們本身。不受理論所限制，低量的UV吸收劑可顯著地減少或消除各種玻璃中的光致暗化，無論這些玻璃經強化或未經強化。特定實施例中，減少的UV光致暗化在鋁矽酸鹽玻璃上達成。一或多個實施例中，該鋁矽酸鹽玻璃可以是鹼鋁矽酸鹽、無鹼的鋁矽酸鹽、鋁硼矽酸鹽、或鋁磷矽酸鹽玻璃。

【0023】 一個實施例中，無機UV吸收劑可包括Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Ce、Ge、或

上述物質之組合中的一或多種金屬或氧化物。特定實施例中，無機UV吸收劑可包括0.1至1.0莫耳%的一或多種金屬離子或所述金屬離子之氧化物，其中該等金屬離子選自由Ti、V、Mn、Fe、Cu、Ce、Ge、與上述物質之組合所構成之群組。作為這些UV吸收劑的替代物，可期望其他金屬UV吸收劑於玻璃內包括較少的量。例如，無機UV吸收劑可包括以重量計高於0（即，大於零）至500 ppm或更低的一或多種金屬或所述金屬之氧化物，其中該等金屬選自由Mo、Cr、Co、Ni、及上述物質之組合所構成之群組。尚有另一實施例中，無機UV吸收劑可包括以重量計為150 ppm或更低的一或多種金屬或該等金屬之氧化物，其中該等金屬選自由Mo、Cr、Co與Ni所構成之群組。

【0024】 示範性實施例中，無機UV吸收劑是TiO₂。本文考量各種量的UV吸收劑。例如，玻璃製品可包括0.1至2莫耳%的無機UV吸收劑，或0.1至1莫耳%的無機UV吸收劑，或0.2至1莫耳%的無機UV吸收劑，或約0.3至0.9莫耳%的無機UV吸收劑。特定的示範性實施例中，玻璃製品可包括0.2至1莫耳%的TiO₂，或約0.3至0.9莫耳%的TiO₂。雖然下文中多數範例描繪TiO₂的影響，但可由其他UV吸收劑（諸如Sb₂O₃、CeO₂、Fe₂O₃等）達成的有益影響於附圖中所示及於下文所描述。

【0025】 替代的途徑是以鋅摻雜玻璃，鋅能抵抗在暴露到紫外線（UV）光或電漿清潔製程時的誘導著色

(coloration)。鋅的添加可應用到任何玻璃組成物以防止著色，該著色是由於在深UV暴露期間或透過電漿清潔而形成顏色中心所造成。雖然也考量更高的量，但在一或多個實施例中，該玻璃可包括0.5至10莫耳%的ZnO、或1至10莫耳%的ZnO、或2至10莫耳%的ZnO、或3至10莫耳%的ZnO、或5至10莫耳%的ZnO。

【0026】不受理論所限制，以ZnO取代MgO是有利的，因為ZnO對接近軟化點的熱處理下的相分離提供更為增加的阻力。

【0027】再者，不受理論所限制，證實減少UV光致暗化的玻璃製品具有在約270nm之光譜波長處大於等於2的UV吸收度/mm，以及具有一旦暴露至UV輻射後在可見光譜中低於0.025的誘導吸收度。如本文所用，可見光譜涵蓋400奈米至700奈米之間的波長，而紫外線(UV)光譜涵蓋低於可見光譜(即400nm或更低)的波長，詳言之，涵蓋介於100至400nm之間的波長。進一步實施例中，玻璃製品可具有於約270nm的光譜波長處大於等於2.2的UV吸收度/mm，或於約270nm的光譜波長處大於等於2.5的UV吸收度/mm。進一步之實施例中，玻璃可具有可見光譜中0.02或更小的誘導吸收度，或具有可見光譜中0.01或更小的誘導吸收度。

【0028】如發明所屬技術領域中具有通常知識者所熟悉，除非利用UV吸收劑，否則各種UV輻射波長會引發玻璃製品中的UV光致暗化。例如，不利用UV吸收劑時，

一旦暴露至具有一範圍的波長、以 28 mW/cm 之輻照度傳遞達 16 分鐘之歷程的 UV 臭氧輻射，有可能產生 UV 光致暗化。

【0029】 考量許多玻璃厚度與組成。例如，玻璃製品可包括小於等於 1.3 mm 的厚度，或從 0.1 mm 至 1.0 mm 、或從 0.2 mm 至 0.8 mm 的厚度。示範性實施例中，玻璃片之厚度小於 0.7 mm 且主要表面之每一者的面積大於 60 平方公分。

【0030】 如前文所述，本案之玻璃製品是鋁矽酸鹽玻璃，例如，鹼鋁矽酸鹽玻璃製品。一個實施例中，該玻璃製品包括 54 至 75 莫耳 % 的 SiO_2 與 8 至 17 莫耳 % 的 Al_2O_3 。此外，該玻璃製品包括 B_2O_3 與 P_2O_5 之至少一者，其中 $0.1\text{ 莫耳 \%} \leq \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \leq 19\text{ 莫耳 \%}$ 。進一步而言，玻璃製品包括 12 至 20 莫耳 % 的 R_2O ，其中 R_2O 包括 Na_2O 、 K_2O 、與 Li_2O 之一或多者。

【0031】 考量用於鋁矽酸鹽玻璃製品的替代性的成份量。例如，該玻璃製品可包括約 54 至 72 莫耳 % 的 SiO_2 、或約 54 至 70 莫耳 % 的 SiO_2 、或約 54 至 65 莫耳 % 的 SiO_2 。或者，該玻璃製品可包括約 63 至 75 莫耳 % 的 SiO_2 。再者，鋁矽酸鹽玻璃製品可包括 8 至 14 莫耳 % 的 Al_2O_3 ，或可包括替代性的其他考量的範圍，諸如 11 至 17 莫耳 % 的 Al_2O_3 ，或 11 至 13 莫耳 % 的 Al_2O_3 。再者，該鋁矽酸鹽玻璃製品可包括鹼含量，範圍從 13 至 19 莫耳 % 的 R_2O ，或 14 至 18 莫耳 % 的 R_2O 。

【0032】 上文之實施例中，鋁矽酸鹽玻璃製品可包括 $0.1 \text{ 莫耳} \% \leq \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \leq 19 \text{ 莫耳} \%$ ；但是，對於鋁硼矽酸鹽或鋁磷矽酸鹽而言，該等玻璃製品可包括 $1 \text{ 莫耳} \% \leq \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \leq 15 \text{ 莫耳} \%$ ，或 $3 \text{ 莫耳} \% \leq \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \leq 15 \text{ 莫耳} \%$ ，或 $2 \text{ 莫耳} \% \leq \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \leq 10 \text{ 莫耳} \%$ ，或 $3 \text{ 莫耳} \% \leq \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \leq 8 \text{ 莫耳} \%$ 。特定實施例中，鋁硼矽酸鹽可包括最多達 $8 \text{ 莫耳} \%$ 的 B_2O_3 或 2 至 $8 \text{ 莫耳} \%$ 的 B_2O_3 ，然而鋁磷矽酸鹽可包括最多達 $7 \text{ 莫耳} \%$ 的 P_2O_5 或 0.1 至 $7 \text{ 莫耳} \%$ 的 P_2O_5 或 2 至 $7 \text{ 莫耳} \%$ 的 P_2O_5 。再者，玻璃製品可界定 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ 的總量大於 $12 \text{ 莫耳} \%$ ，或 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ 的總量大於 $16 \text{ 莫耳} \%$ ，或 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ 的總量大於 $19 \text{ 莫耳} \%$ 。

【0033】 另一實施例中，玻璃製品可包括鹼土族成分。可以最多達 $17 \text{ 莫耳} \%$ 之 RO 的量納入這些鹼土族成分，其中 RO 是 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、與 ZnO 之一或多者。進一步之實施例中，玻璃製品可包括 0 至 $7 \text{ 莫耳} \%$ 之 RO 或 0 至 $4 \text{ 莫耳} \%$ 之 RO 。

【0034】 再者，玻璃製品組成物可由下述等式界定： $-3.5 \text{ 莫耳} \% < \text{R}_2\text{O} + \text{RO} - \text{Al}_2\text{O}_3 < 10 \text{ 莫耳} \%$ 。進一步之實施例中，該玻璃製品可由下述等式界定： $-3.5 \text{ 莫耳} \% < \text{R}_2\text{O} + \text{RO} - \text{Al}_2\text{O}_3 < 3.5 \text{ 莫耳} \%$ 。

【0035】 此外，玻璃製品可包括高於 0 至 $1 \text{ 莫耳} \%$ 的 Sn 或 SnO_2 ，或從 0.05 至 $1 \text{ 莫耳} \%$ 的 Sn 或 SnO_2 ，或從 0.1

至 1 莫耳 % 的 Sn 或 SnO_2 ，或從 0.1 至 0.5 莫耳 % 的 Sn 或 SnO_2 。除了以 Sn 為基礎之澄清劑之外，考量使用其他的澄清劑，諸如 CeO_2 。玻璃製造業者已增加使用對環境友善的澄清劑，且減少使用毒害環境的澄清劑，諸如 As_2O_3 與 Sb_2O_3 。因此，一或多個實施例中，玻璃製品可實質上無 As_2O_3 或 Sb_2O_3 之至少一者。額外的實施例也可實質上無諸如氟的其他澄清劑。除了 SnO_2 作為澄清劑的效益外， SnO_2 也在減少光致暗化上有效。例如，納入 SnO_2 造成在 400 nm 處誘導吸收度為約 0.02。

【0036】改良的對 UV 光致暗化的阻力也可於無鹼的鋁矽酸鹽玻璃製品達成。這些無鹼的鋁矽酸鹽玻璃組成物可包括：65 至 72 莫耳 % 的 SiO_2 ；11 至 13 莫耳 % 的 Al_2O_3 ；11 至 16 莫耳 % 的 RO ，其中 RO 是 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、與 ZnO 之一或多者；2 至 11 莫耳 % 的 B_2O_3 ；大於 0 至 1 莫耳 % 的 Sn 或 SnO_2 ；以及 0.1 至 1 莫耳 % 的上列無機 UV 吸收劑。另一實施例中，無鹼的鋁矽酸鹽玻璃製品可包括 0 至 3 莫耳 % 的 P_2O_5 或 0 至 2 莫耳 % 的 P_2O_5 。

【0037】如上所述，本案揭露內容之玻璃製品的其中一些是經強化之玻璃製品。一般而言，玻璃製品（特別是鹼鋁矽酸鹽玻璃製品）可藉由離子交換而化學式強化。此製程中，玻璃的表面層中的離子被具有相同價數或氧化態的較大離子取代（或交換）。在玻璃製品包括鹼鋁矽酸鹽玻璃、由鹼鋁矽酸鹽玻璃構成、或基本上由鹼鋁矽酸鹽玻璃構成的該等實施例中，玻璃之表面層中的離子與較大的離

子兩者為單價鹼金屬陽離子，諸如 Li^+ （當存在於玻璃中時）、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、與 Cs^+ 。或者，表面層中的單價陽離子可由鹼金屬陽離子之外的單價陽離子（諸如 Ag^+ 或類似物）所取代。

【0038】離子交換製程一般是透過將玻璃製品浸潤於熔融鹽浴中執行，該熔融鹽浴含有待與玻璃中的較小離子交換的較大離子。發明所屬技術領域中具有通常知識者將瞭解，用於離子交換製程的參數大體上是由因強化操作所造成的玻璃之組成、期望層深度、與玻璃之壓縮應力所決定，該等參數包括（但不限於）浴之組成與溫度、浸潤時間、一或多個鹽浴中玻璃的浸潤數目、多重鹽浴的使用、諸如退火、清洗之類的額外步驟、以及類似參數。作為範例，含鹼金屬的玻璃的離子交換可藉由在含鹽類的至少一種熔融浴中的浸潤所達成，該鹽類諸如（但不限於）較大的鹼金屬離子之硝酸鹽、硫酸鹽、及氯化物。熔融鹽浴的溫度一般是在約 380°C 至最多達約 450°C 的範圍內，而浸潤時間範圍從約15分鐘至最多達約40小時。然而，也可使用與上述溫度及浸潤時間不同的溫度與浸潤時間。

【0039】此外，其中玻璃浸潤於多重離子交換浴且在各浸潤間有清洗及/或退火步驟的離子交換製程之非限制性範例描述於美國專利申請案12/500,650號，該申請案由Douglas C. Allan等人於2009年7月10日提出申請，發明名稱為「Glass with Compressive Surface for Consumer Applications」，且主張2008年7月11日

申請的美國臨時專利申請案 61/079,995 號之優先權，其中玻璃是藉由於不同濃度的鹽浴中進行多重、連續的離子交換處理而製成；上述離子交換製程之非限制性範例亦描述於美國專利 8,312,739 號，由 Christopher M. Lee 等人取得，於 2012 年 11 月 20 日頒布，專利名稱為「Dual Stage Ion Exchange for Chemical Strengthening of Glass」，且該專利主張 2008 年 7 月 29 日申請的美國臨時專利申請案 61/084,398 號之優先權，其中，玻璃經受第一浴中的離子交換，該第一浴是以流出離子（effluent ion）稀釋，之後玻璃經受於第二浴中的浸潤，該第二浴的流出離子之濃度小於第一浴。美國專利申請案 12/500,650 號與美國專利 8,312,739 號之全文以參考形式併入本文。進一步而言，本案揭露內容之玻璃組成物可由此技術中已知的製程向下曳引且具有至少 130 千泊的液相黏度（liquidus viscosity），該等製程諸如狹槽曳引、熔合曳引、再度曳引、與類似物。

【0040】 範例

【0041】 實驗性測試樣本包括列於表 1 至表 5 中的組成物，該等實驗性測試樣本被切成 1 mm 厚、直徑 1”的碟狀物且表面經拋光。在 16 分鐘的 UV 暴露（UVO 清潔器模型 7576，美國加州 Irvine 的 Jelight 公司）之前及之後藉由光譜儀取得該等樣本之光譜。第 1 圖至第 7 圖之圖表敘述描繪了各種玻璃 UV 暴露後的可見光譜。

【0042】 如本案圖式與揭露內容中所證實，玻璃樣本是基於吸收度與誘導吸收度的度量而進行比較。吸收度使用Beer定律從光譜計算，其中吸收度 = -log(透射度)。樣本中的誘導吸收度是如下述方式運算：誘導吸收度(A) = -log(測試後之透射度 / 測試前之透射度)。

【0043】 表1—含有各種量的TiO₂的鹼鋁矽酸鹽玻璃樣本。針對這些樣本的吸收度對TiO₂含量繪於第1圖至第3圖中。

範例號碼 (重量%)	範例1	範例2	範例3	範例4	範例5	範例6	範例7	範例8	範例9	比較性範例1
SiO ₂	47.28	47.19	47.09	47	46.9	46.81	46.71	46.62	46.52	47.93
Al ₂ O ₃	23.1	23.09	23.09	23.08	23.08	23.07	23.07	23.06	23.05	23.31
P ₂ O ₅	13.14	13.13	13.13	13.12	13.12	13.12	13.11	13.11	13.11	12.73
Na ₂ O	14.54	14.54	14.53	14.53	14.52	14.52	14.52	14.51	14.51	14.37
MgO	1.56	1.56	1.56	1.56	1.55	1.55	1.55	1.55	1.55	1.56
SnO ₂	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.11
TiO ₂	0.11	0.22	0.33	0.44	0.55	0.66	0.77	0.88	0.99	0.0053
Fe ₂ O ₃	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0
CaO	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0
SO ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cl-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
K ₂ O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
範例號碼 (莫耳%)	範例1	範例2	範例3	範例4	範例5	範例6	範例7	範例8	範例9	比較性範例1
SiO ₂	57.31	57.21	57.11	57.01	56.91	56.81	56.71	56.61	56.51	57.5
Al ₂ O ₃	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.48
P ₂ O ₅	6.74	6.74	6.74	6.74	6.74	6.74	6.74	6.74	6.74	6.46
Na ₂ O	16.64	16.64	16.64	16.64	16.64	16.64	16.64	16.64	16.64	16.71
MgO	2.81	2.81	2.81	2.81	2.81	2.81	2.81	2.81	2.81	2.79
SnO ₂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0056
TiO ₂	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	0.0048
Na ₂ O	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0

【0044】 參考範例1至範例9，從範例1至範例9，在組成上，TiO₂有所增加。參考第1圖，相較於無TiO₂的比較性範例1，範例1中添加0.1莫耳%TiO₂將UV波長270nm處的吸收度/mm從大約1.0增加到1.5。再者，從範例1至範例2-9的TiO₂的增加將UV波長270nm處的吸收度/mm從大約1.0增加到至少2.0。類似地，如於第2圖與第3圖中所示，TiO₂的添加顯示在誘導吸收度中有顯著改善。如第3圖中所示，添加TiO₂大幅度且符合期望地減少誘導吸收度。詳言之，相較於比較性範例1，於範例2至9中，400nm處的誘導吸收度接近0.0。

【0045】 表2—含有各種量的TiO₂的鹼土鋁矽酸鹽玻璃樣本。第4圖描繪針對這些樣本的TiO₂含量的影響。

樣本 號碼 (莫耳 %)	範例 10	範例 11	範例 12	範例 13	範例 14	範例 15	範例 16	比較 性範 例2
SiO ₂	67.19	67.11	67.02	66.95	66.87	70.80	70.57	67.28
B ₂ O ₃	9.99	9.99	9.99	9.99	9.99	0.95	0.95	9.99
Al ₂ O ₃	11.07	11.07	11.07	11.07	11.07	11.61	11.61	11.07
MgO	2.30	2.30	2.30	2.30	2.30	5.29	5.29	2.30
CaO	8.78	8.78	8.78	8.78	8.78	5.82	5.82	8.78
SnO ₂	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.10	0.10	0.07
TiO ₂	0.09	0.17	0.26	0.33	0.41	0.26	0.51	0.00
SrO	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.90	0.90	0.96
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.28	4.28	0.00

【0046】 參考上文表2中的範例10至16，TiO₂的增加也減少了非經強化的無鹼顯示器玻璃中的UV光致暗化。如所示，從範例10至範例16，在組成上，TiO₂有所增加。參考第4圖，範例10-16中添加TiO₂將UV誘導吸收度減

少到 400 - 450 nm 之可見光範圍中低於 0.01 (1%) ，然而無 TiO₂ 的比較性範例 2 於 400 nm 高於 0.01 且僅於較長的可見光波長處減少至低於 0.01 。

【0047】 表 3 — 含有各種量的 ZnO 的鹼鋁矽酸鹽玻璃樣本。

【0048】 第 5 圖描繪表 3 中之樣本的 ZnO 含量的對 UV 光致暗化的影響。

範例號碼 (莫耳%)	範例17	範例18	範例19	比較性範例3
SiO ₂	66.12	66.13	67.12	67.53
B ₂ O ₃	3.61	3.60	3.35	3.68
Al ₂ O ₃	12.71	12.70	12.00	12.68
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0
Na ₂ O	14.16	14.17	14.16	13.67
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0
MgO	2.24	1.74	1.76	2.33
CaO	0.06	0.06	0.50	0
SnO ₂	0.09	0.09	0.09	0.1
ZnO	1.00	1.50	1.00	0
CeO ₂	0.00	0.00	0.00	0
Fe ₂ O ₃	0.01	0.01	0.01	0.01

【0049】 參考上文表 3 中的範例 17 至 19 ， ZnO 的增加減少 UV 光致暗化。如第 5 圖中所示，範例 17 至 19 中添加 ZnO 將 UV 誘導吸收度減少到 400 - 700 nm 之可見光範圍中低於 0.01 (1%) ，然而無 ZnO 的比較性範例 3 於 400 nm 高於 0.01 且僅於較長的可見光波長（即，約 600 nm 及更大）處減少至低於 0.01 。

【0050】 表 4 — 含有各種量的 ZnO 的無鹼的玻璃樣本

【0051】 第 6 圖描繪表 4 中之樣本的 ZnO 含量的對 UV 光致暗化的影響。

範例 號碼 (莫耳 %)	範例 20	範例 21	範例 22	範例 23	範例 24	範例 25	範例 26	比較 性範 例4
SiO ₂	71.04	71.04	71.04	71.04	71.04	71.04	71.04	71.04
B ₂ O ₃	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95
Al ₂ O ₃	11.61	11.61	11.61	11.61	11.61	11.61	11.61	11.61
MgO	2.50	0.00	5.29	5.29	5.29	5.29	2.50	5.29
CaO	5.82	5.82	0.00	5.82	5.82	5.82	3.00	5.82
SnO ₂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
ZnO	2.80	5.30	5.82	2.28	4.28	0.91	8.80	0.00
SrO	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.00	0.00	0.91
BaO	4.28	4.28	4.28	2.00	0.00	4.28	2.00	4.28

【0052】 參考上文表4中的範例20至26，ZnO的增加也減少非經強化之無鹼的顯示器玻璃中的UV光致暗化。如第6圖中所示，範例20至26中添加ZnO將UV誘導吸收度減少到400-700nm之可見光範圍中低於0.01（1%），然而無ZnO的比較性範例4之誘導吸收度於400nm高於0.01且僅於較長的可見光波長處減少至低於0.01。

【0053】 表5—含有各種量的ZnO的鹼鋁矽酸鹽玻璃樣本。

【0054】 第7圖描繪ZnO與TiO₂對表5中之鹼鋁磷矽酸鹽玻璃的影響。

範例 號碼 (莫耳 %)	範例 27	範例 28	範例 29	範例 30	範例 31	範例 32	範例 33	範例 34	範例 35	比較 性範 例5
SiO ₂	57.54	57.62	57.46	57.57	57.78	57.60	57.82	57.60	57.53	57.72
B ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	15.93	15.89	15.96	15.91	16.02	15.98	15.97	15.89	15.98	16.49
P ₂ O ₅	6.51	6.47	6.42	6.52	6.28	6.39	6.38	6.49	6.44	6.42
Na ₂ O	16.95	16.91	16.94	17.00	16.86	16.87	16.90	16.94	16.88	16.52
K ₂ O	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03

MgO	1.88	1.82	1.82	0.84	0.81	0.82	0.31	0.33	0.32	2.73
CaO	0.04	0.05	0.04	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
SnO ₂	0.07	0.07	0.07	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05
ZnO	0.98	0.96	0.97	1.96	1.92	1.94	2.41	2.44	2.44	0.00
TiO ₂	0.10	0.19	0.29	0.09	0.20	0.29	0.10	0.19	0.29	0.00
CeO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ₂ O ₃	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

【0055】 參考上文表 5 中的範例 27 至範例 35，ZnO 與 TiO₂ 的增加協作地將 UV 光致暗化從於 400 nm 處約 0.06（6%）（針對比較性範例 5）減少至幾乎 0（針對範例 35，範例 35 具有 2.44 莫耳 % 的 ZnO 與 0.29 莫耳 % 的 TiO₂）。

【0056】 不受理論所限制，含 Zn 的磷酸鹽玻璃在暴露至 UV 光（以及 X 射線輻射）時可為非常穩定。比較性範例 5 含有 MgO，MgO 主要由 ZnO 取代。UV 暴露藉由接收電子而將 Fe³⁺ 光還原（photoreduce）至 Fe²⁺。MgO 可隨後穩定產生的 Fe²⁺，且不利地促進磷-氧電洞中心（POHC）生成。UV 暴露下，可激發這些電子，然後形成電子顏色中心及 / 或電洞中心。這些顏色中心將會吸收特定波長（尤其是可見光範圍）的光，因而造成變色。在以氧電漿製程處理後，POHC 群落也可能顯著地增加。在此，藉由以 ZnO 置換 MgO，而將此 Fe²⁺ 的 MgO 穩定化現象減至最少，因而實質上將導致可見光範圍中變色的電子顏色中心之數目減至最少。

【0057】 表 6—含有各種量的 SnO₂ 的鹼鋁矽酸鹽玻璃樣本。

【0058】 第8圖描繪 SnO_2 對表6中之鹼鋁磷矽酸鹽玻璃的效應。

	鹼鋁矽酸鹽玻璃		鹼鋁硼矽酸鹽玻璃		鹼鋁磷矽酸鹽玻璃			顯示器玻璃	
莫耳%	玻璃 36	玻璃 37	玻璃 38	玻璃 39	玻璃 40	玻璃 41	玻璃 42	玻璃 43	玻璃 44
SiO_2	68.67	68.47	67.02	66.82	57.23	56.90	56.8	67.55	67.55
Al_2O_3	10.27	10.27	12.66	12.66	16	16.1	16.1	11.1	11.1
MgO	5.36	5.36	2.36	2.36	2.91	2.81	2.81	2.26	2.26
Na_2O	15.7	15.7	14.23	14.23	17.17	17.55	17.55	0	0
SnO_2	0	0.2	0	0.2	0	0.1	0.2	0	0.2
B_2O_3	0	0	3.73	3.73	0	0	0	9.83	9.83
P_2O_5	0	0	0	0	6.67	6.54	6.54	0	0
CaO	0	0	0	0	0	0	0	8.76	8.76
SrO	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0.5

【0059】 參考上文表6中的範例36至範例44， SnO_2 的增加協作地減少所有類型的玻璃的UV光致暗化，該所有類型的玻璃例如為鹼鋁矽酸鹽玻璃（範例36與37）、鹼鋁硼矽酸鹽玻璃（範例38與39）、以及鹼鋁磷矽酸鹽玻璃（範例40至42）、無鹼的顯示器玻璃（範例43與44）。比較鹼鋁矽酸鹽玻璃範例，包括0莫耳%的 SnO_2 的樣本

36 具有 400 nm 處約 0.06 的誘導吸收度，然而包括 0.2 莫耳 % 的 SnO_2 的樣本 37 具有 400 nm 處約 0.02 的誘導吸收度。類似地，包括 0 莫耳 % 的 SnO_2 的鹼鋁硼矽酸鹽玻璃之樣本 38 具有 400 nm 處約 0.12 的誘導吸收度，然而包括 0.2 莫耳 % 的 SnO_2 的鹼鋁硼矽酸鹽玻璃之樣本 39 具有 400 nm 處約 0.02 的誘導吸收度。

【0060】 在鹼鋁磷矽酸鹽玻璃樣本方面，證實有最顯著的改善。尤其，包括 0 莫耳 % 的 SnO_2 的範例 40 具有 400 nm 處約 0.16 的誘導吸收度，然而包括 0.1 莫耳 % 的 SnO_2 的鹼鋁磷矽酸鹽玻璃之樣本 41 具有 400 nm 處約 0.04 的誘導吸收度。更甚，包括更多的 SnO_2 (0.2 莫耳 % 的 SnO_2) 的鹼鋁磷矽酸鹽玻璃之樣本 42 具有 400 nm 處約 0.02 的誘導吸收度。類似離子交換含鹼玻璃 (範例 36 - 42)， SnO_2 也減少無鹼的非經強化之顯示器玻璃 (範例 43 與 44) 中的光致暗化。詳言之，包括 0 莫耳 % 的 SnO_2 的樣本 43 具有 400 nm 處約 0.04 的誘導吸收度，然而包括 0.2 莫耳 % 的 SnO_2 的顯示器玻璃樣本 44 具有 400 nm 處約 0.01 的誘導吸收度。

【0061】 應進一步注意，類似「較佳」、「大體」、「通常」與「一般」之用語在本文中並非用於限制所請發明之範疇或暗指某些特徵對所請發明之結構或功能而言是關鍵的、基本的、或相當重要的。這些用語毋寧是僅欲彰顯可 (或可不) 於本案揭露內容之特殊實施例中所用的替代性或額外特徵。

【0062】 不偏離所附的申請專利範圍所界定的本案揭露內容之範疇的前提下，顯然修飾例與變化例都是可行的。更詳言之，雖然本文中認明一些本案揭露內容之態樣為較佳或特別有利，但應考量本案揭露內容不必然限於該等態樣。

【符號說明】

無

【生物材料寄存】

【0063】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【0064】 國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種玻璃製品，該玻璃製品之厚度 $\leq 1.3\text{ mm}$ ，

其中該玻璃製品包括：

54 至 75 莫耳%的 SiO_2 ；

8 至 17 莫耳%的 Al_2O_3 ；

0.1 至 9 莫耳%的 B_2O_3 ；

P_2O_5 ，其中 $0.1\text{ 莫耳}\% < \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \leq 19\text{ 莫耳}\%$ ；

10 至 20 莫耳%的 R_2O ，其中 R_2O 包括 Na_2O 、 K_2O 、與 Li_2O 之一或多者；

超過 0 至 1 莫耳%的 SnO_2 及

0.5 至 10 莫耳%的 ZnO 。

【第2項】 如請求項 1 所述之玻璃製品，其中該玻璃製品包括 63 至 75 莫耳%的 SiO_2 及 8 至 14 莫耳%的 Al_2O_3 。

【第3項】 如請求項 1 所述之玻璃製品，其中該玻璃製品是由下式界定： $-3.5\text{ 莫耳}\% < \text{R}_2\text{O} + \text{RO} - \text{Al}_2\text{O}_3 < 10\text{ 莫耳}\%$ ，其中該 RO 包括 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、及 ZnO 之一或多者。

【第4項】 如請求項 1 所述之玻璃製品，其中該玻璃製品包括 1 至 10 莫耳%的 ZnO 。

【第5項】 如請求項 1 所述之玻璃製品，其中該玻璃製

品是經強化的玻璃製品。

【第6項】 如請求項1所述之玻璃製品，其中該玻璃製品具有在400至700nm之至少一個波長下小於0.01的誘導吸收度。

【第7項】 如請求項1所述之玻璃製品，其中該玻璃製品包括0.05至1莫耳%的 SnO_2 。

【第8項】 如請求項1所述之玻璃製品，其中該玻璃製品包括0.5至17莫耳%的RO，其中該RO是 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、及 ZnO 之一或多者。

【第9項】 如請求項1所述之玻璃製品，其中該玻璃製品的厚度是0.1至1.0mm。

【第10項】 如請求項1所述之玻璃製品，其中該玻璃製品包括：54至65莫耳%的 SiO_2 、11至17莫耳%的 Al_2O_3 、0.1至8莫耳%的 B_2O_3 、0至4莫耳%的RO、大於0至7莫耳%的 P_2O_5 、13至19莫耳%的 R_2O ，且 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ 的總和大於19莫耳%，其中該RO包括 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、及 ZnO 之一或多者。

【第11項】 一種玻璃製品，該玻璃製品之厚度 $\leq 1.3\text{mm}$ ，其中該玻璃製品包括：

54至75莫耳%的 SiO_2 ；

8至14莫耳%的 Al_2O_3 ；

大於 0 至 12 莫耳 % 的 B_2O_3 ；

0.1 至 7 莫耳 % 的 P_2O_5 ；

10 至 20 莫耳 % 的 R_2O ，其中 R_2O 包括 Na_2O 、 K_2O 、或 Li_2O 之一或多者；

3 莫耳 % $\leq B_2O_3 + P_2O_5 \leq 15$ 莫耳 % 及

0.5 至 10 莫耳 % 的 ZnO 。

【第 12 項】 如請求項 11 所述之玻璃製品，其中該玻璃製品包括 63 至 75 莫耳 % 的 SiO_2 。

【第 13 項】 如請求項 11 所述之玻璃製品，其中該玻璃製品包括 1 至 10 莫耳 % 的 ZnO 。

【第 14 項】 如請求項 11 所述之玻璃製品，其中該玻璃製品是由下式界定： -3.5 莫耳 % $< R_2O + RO - Al_2O_3 < 10$ 莫耳 %，其中該 RO 包括 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、及 ZnO 之一或多者。

【第 15 項】 如請求項 11 所述之玻璃製品，其中該玻璃製品是經強化的玻璃製品。

【第 16 項】 如請求項 11 所述之玻璃製品，其中該玻璃製品具有在 400 至 700 nm 之至少一個波長下小於 0.01 的誘導吸收度。

【第 17 項】 如請求項 11 所述之玻璃製品，其中該玻璃製品包括 0.05 至 1 莫耳 % 的 SnO_2 。

【第 18 項】 如請求項 11 所述之玻璃製品，其中該玻璃

製品包括 0.5 至 17 莫耳%的 RO ，其中該 RO 是 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、及 ZnO 之一或多者。

【第 19 項】 如請求項 11 所述之玻璃製品，其中該玻璃製品的厚度是 0.1 至 1.0 mm。

【第 20 項】 如請求項 11 所述之玻璃製品，其中該玻璃製品包括：54 至 65 莫耳%的 SiO_2 、11 至 17 莫耳%的 Al_2O_3 、大於 0 至 8 莫耳%的 B_2O_3 、0 至 4 莫耳%的 RO 、大於 0.1 至 7 莫耳%的 P_2O_5 、13 至 19 莫耳%的 R_2O ，且 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ 的總和大於 19 莫耳%，其中該 RO 包括 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、及 ZnO 之一或多者。

【第 21 項】 一種玻璃製品，該玻璃製品之厚度 $\leq 1.3 \text{ mm}$ ，其中該玻璃製品實質上無鹼金屬與鹼氧化物且包括：

65 至 74 莫耳%的 SiO_2 ；

11 至 13 莫耳%的 Al_2O_3 ；

11 至 16 莫耳%的 RO ，其中 RO 是 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、與 ZnO 之一或多者，且其中該玻璃製品包括 0.5 至 10 莫耳%的 ZnO ；

2 至 11 莫耳%的 B_2O_3 ；及

高於 0 至 1 莫耳%的 SnO_2 。

【第 22 項】 如請求項 21 所述之玻璃製品，其中該玻璃

製品包括 1 至 10 莫耳%的 ZnO 。

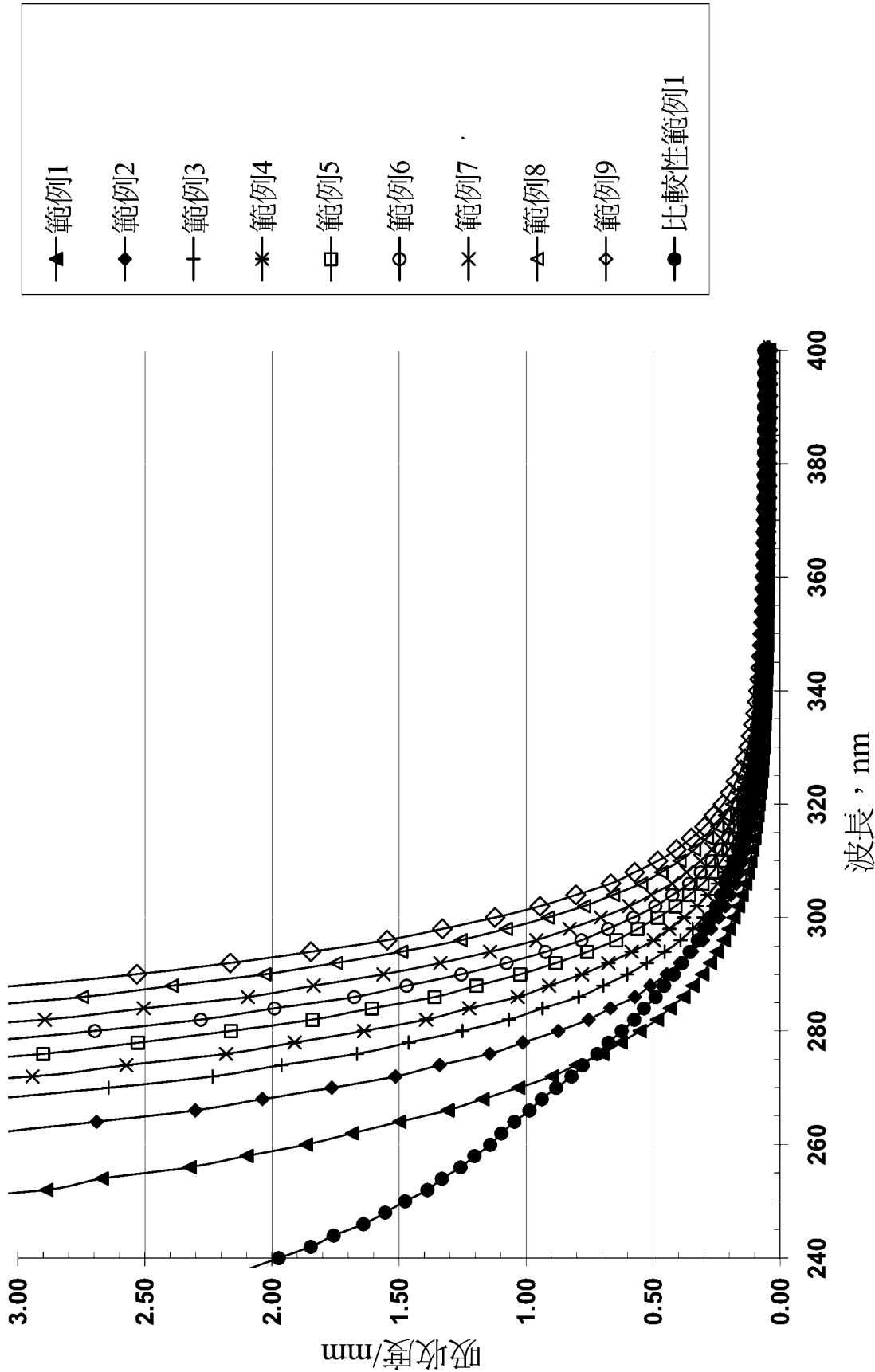
【第 23 項】 如請求項 21 所述之玻璃製品，其中該玻璃製品具有在 400 至 700 nm 之至少一個波長下小於 0.01 的誘導吸收度。

【第 24 項】 如請求項 21 所述之玻璃製品，其中該玻璃製品包括 0.1 至 1 莫耳%的 Sn 或 SnO_2 。

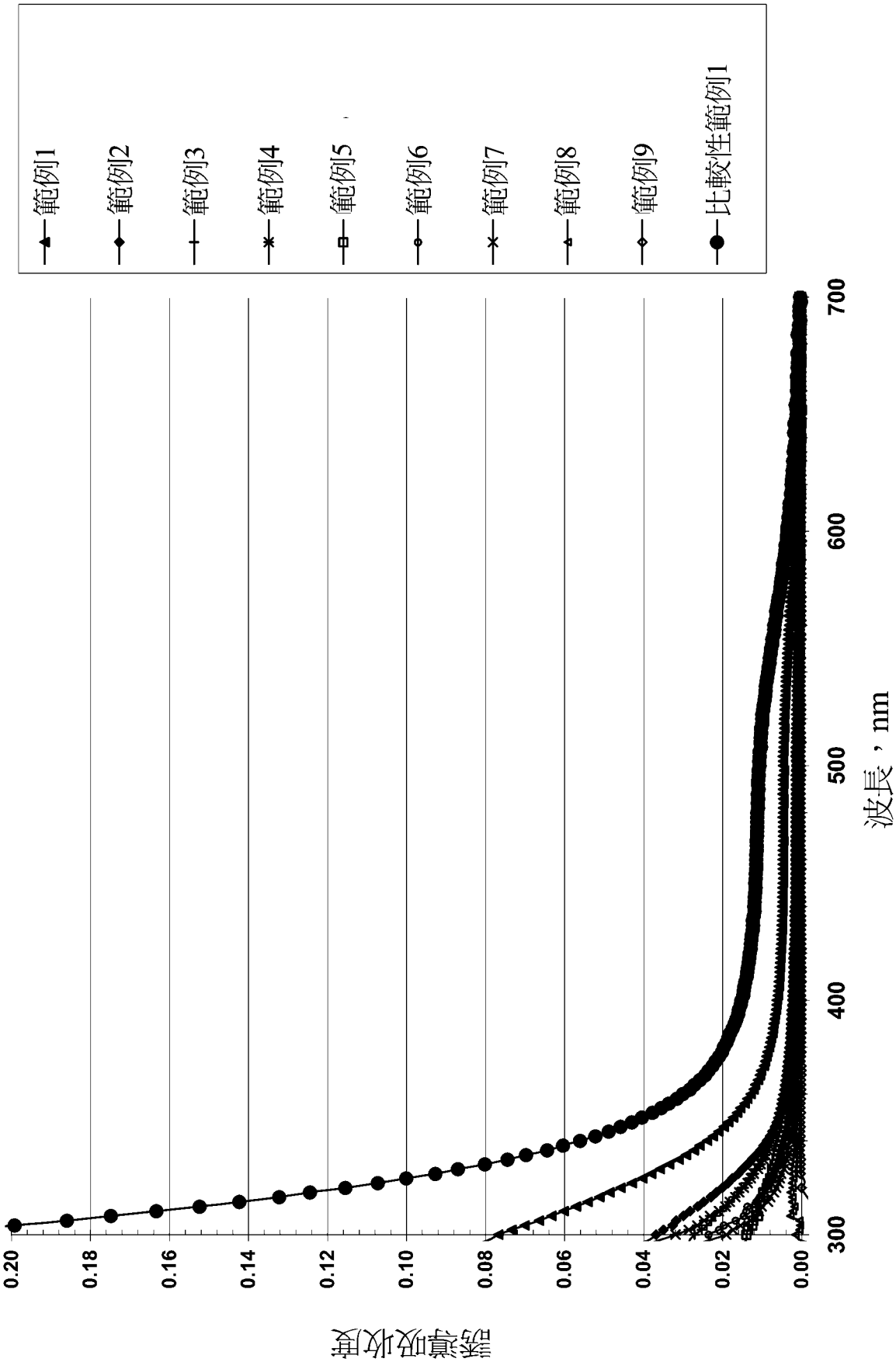
【第 25 項】 如請求項 21 所述之玻璃製品，其中該玻璃製品的厚度為 0.1 至 1.0 mm。

【第 26 項】 如請求項 21 所述之玻璃製品，其中該玻璃製品包括 0 至 3 莫耳%的 P_2O_5 。

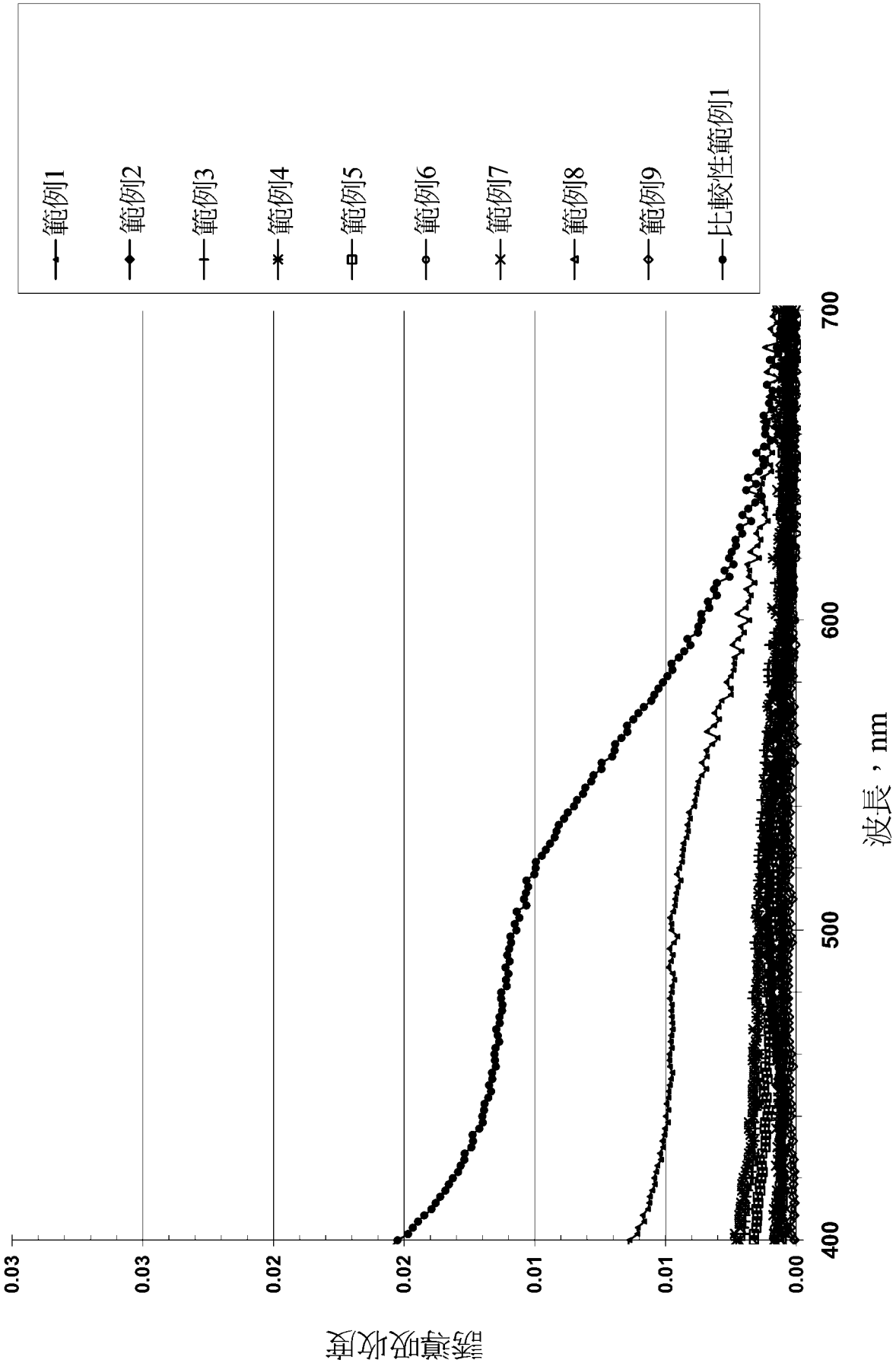
【發明圖式】



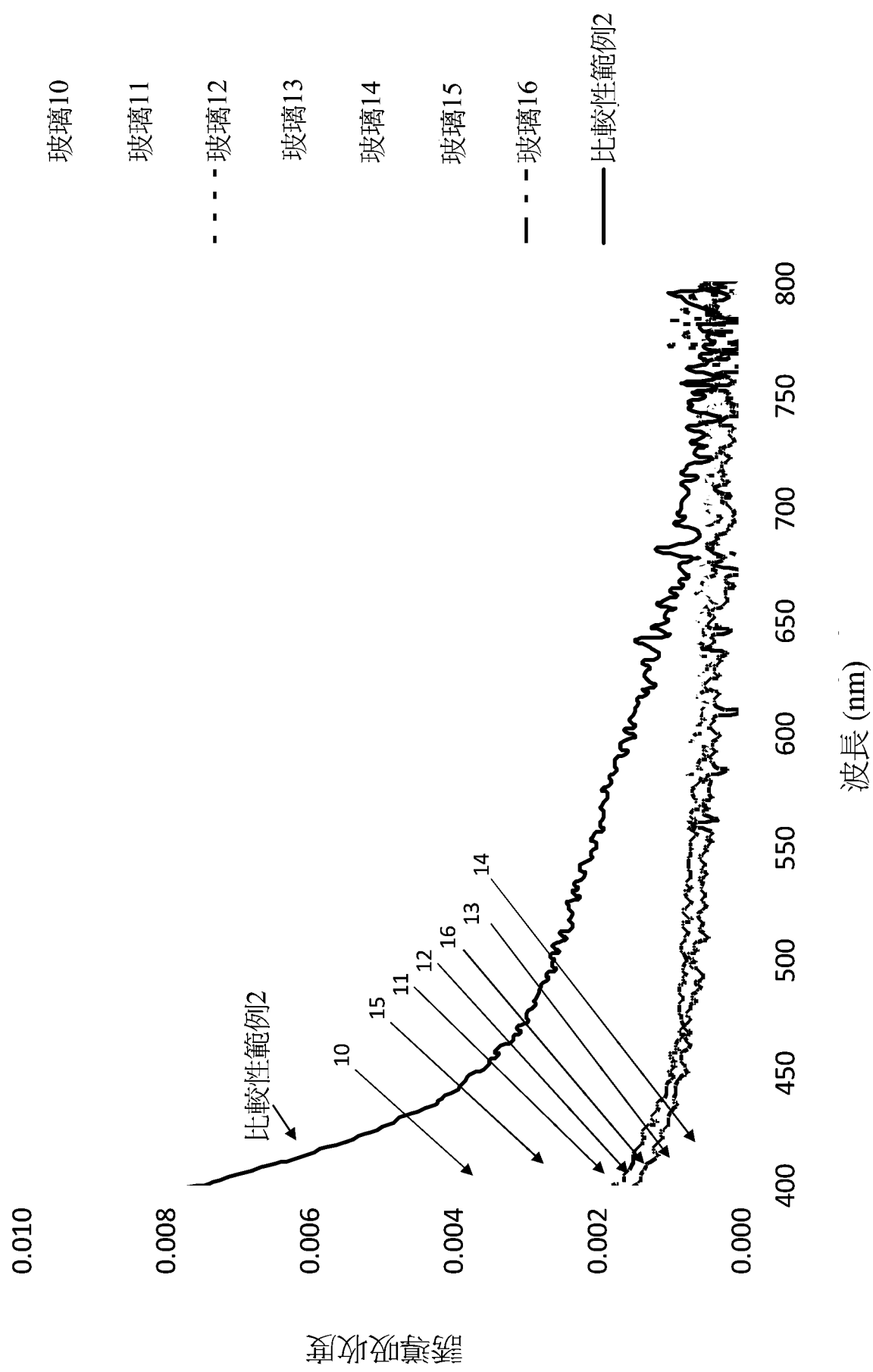
第1圖



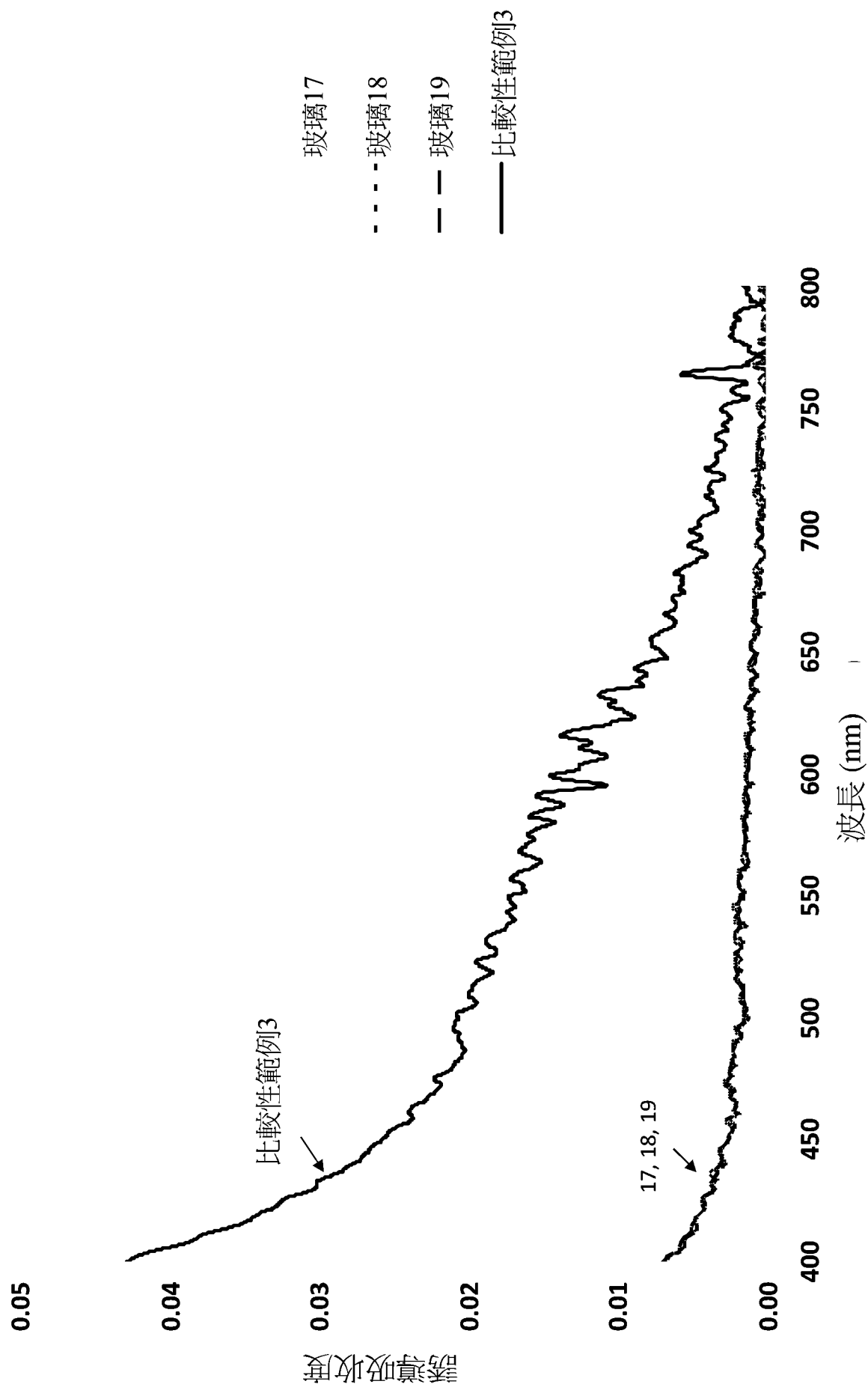
第2圖



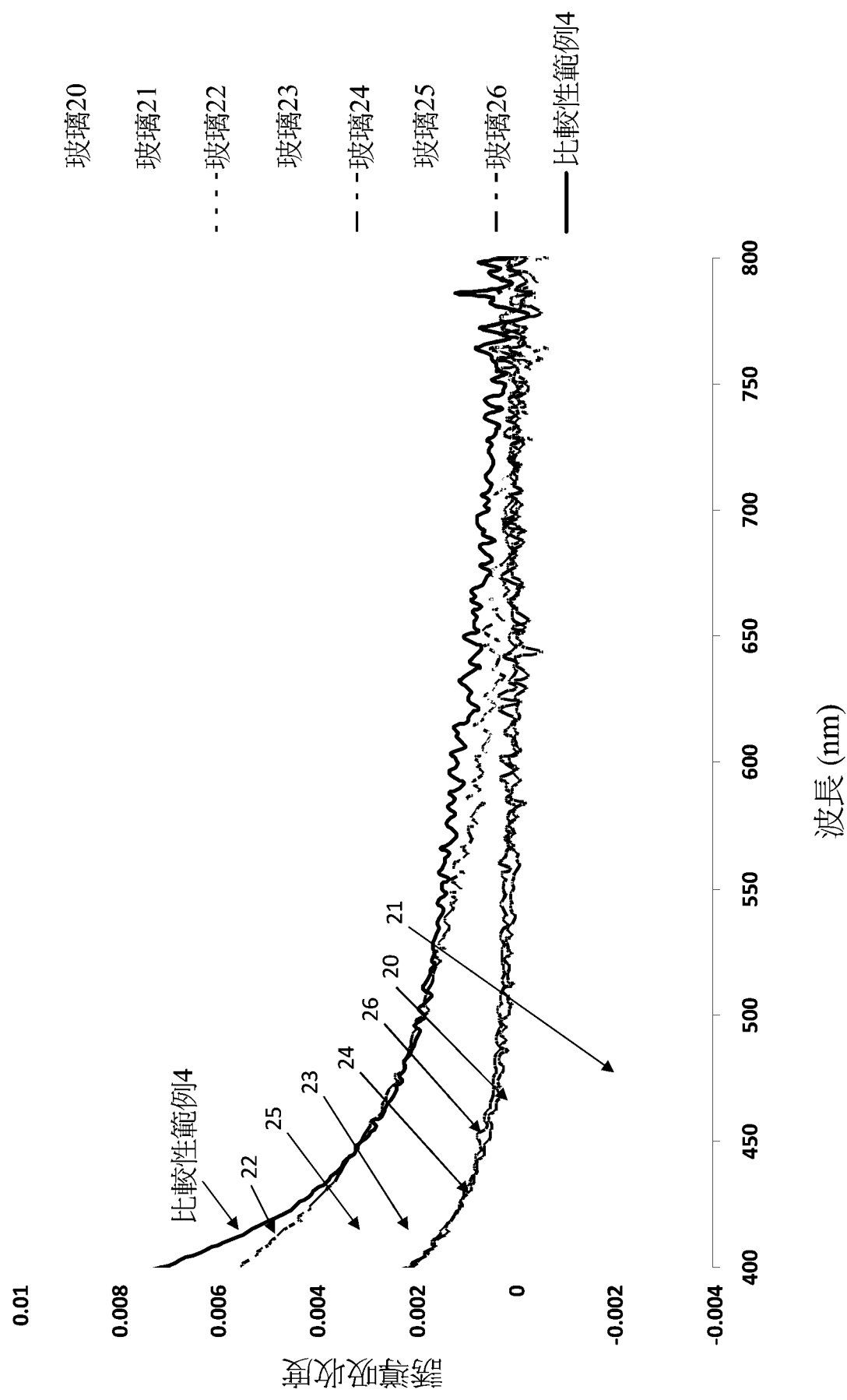
第3圖



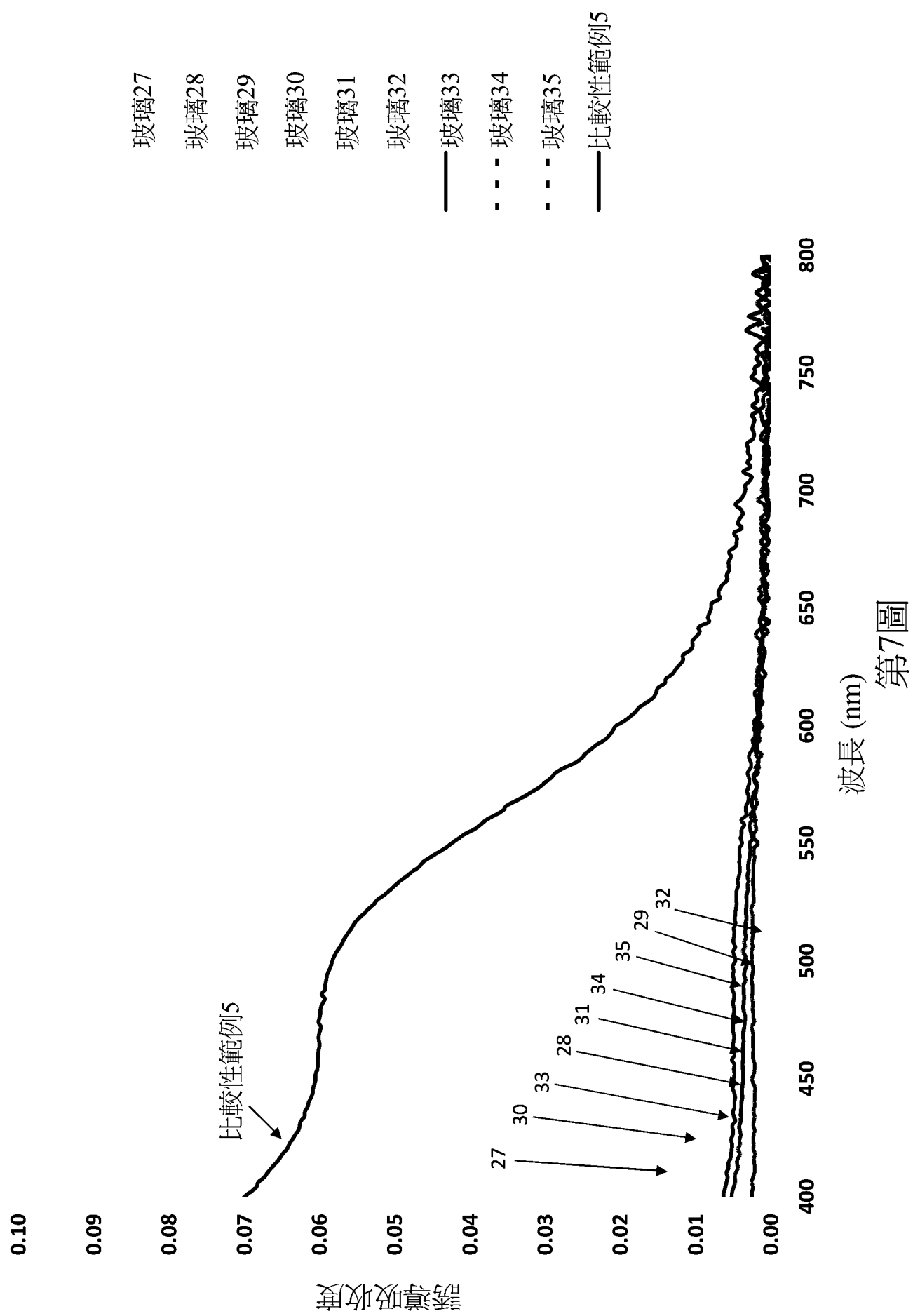
第4圖



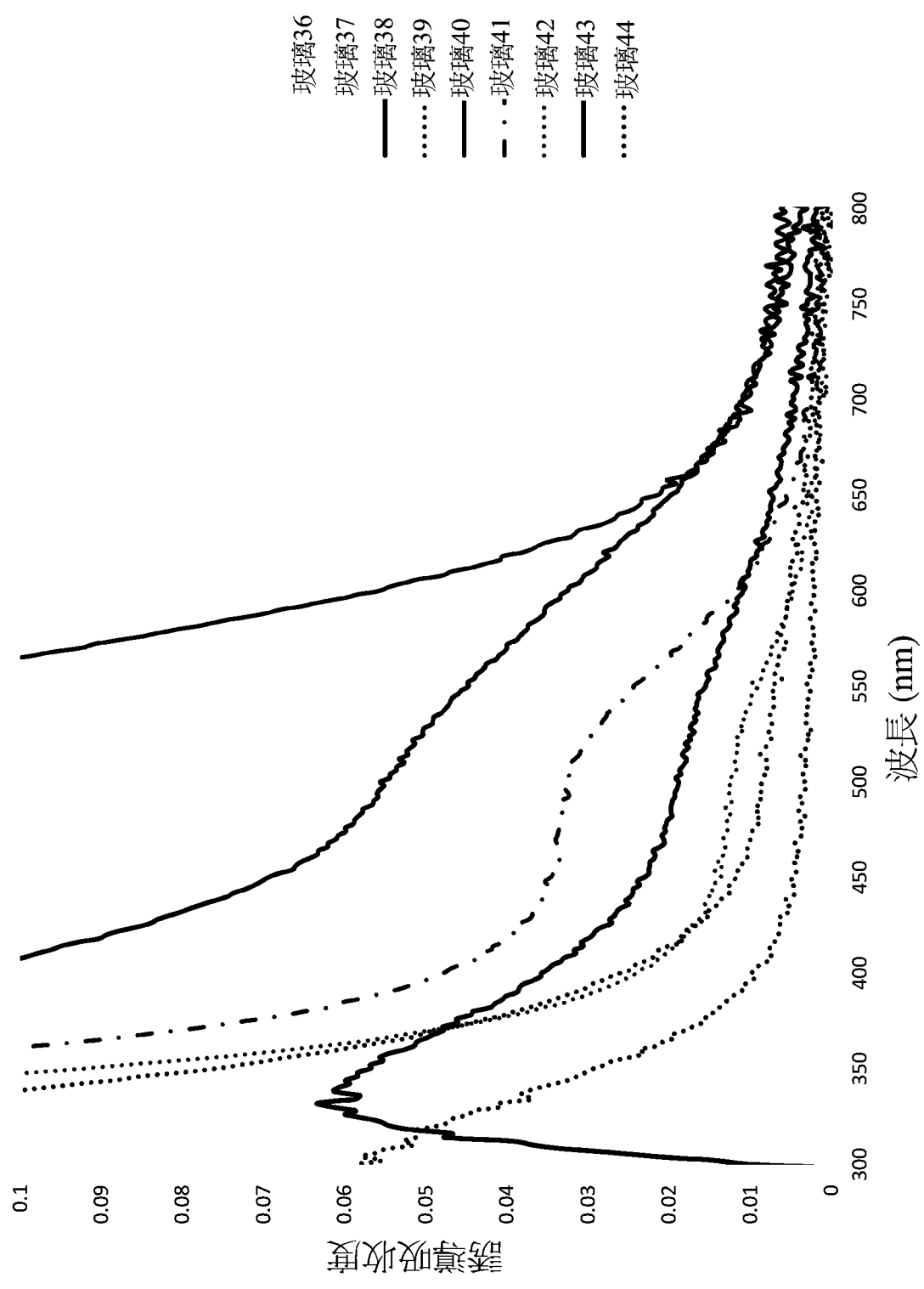
第5圖



第6圖



第7圖



第8圖