



(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 I545097 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：100140342

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 04 日

(51)Int. Cl. : C03C10/02 (2006.01)

C03C3/085 (2006.01)

G02F1/1333 (2006.01)

(30)優先權：2010/11/04

歐洲專利局

10306207.1

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

美國

(72)發明人：亞莫力克艾太尼 ALMORIC, ETIENNE (FR)；孔德瑪莉賈桂琳夢妮克 COMTE, MARIE JACQUELINE MONIQUE (FR)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

(56)參考文獻：

TW 200530140A

US 4473653

US 5476821

US 5968857

審查人員：洪敏峰

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：1 共 24 頁

(54)名稱

具有高可見光穿透之無砷尖晶石玻璃陶瓷

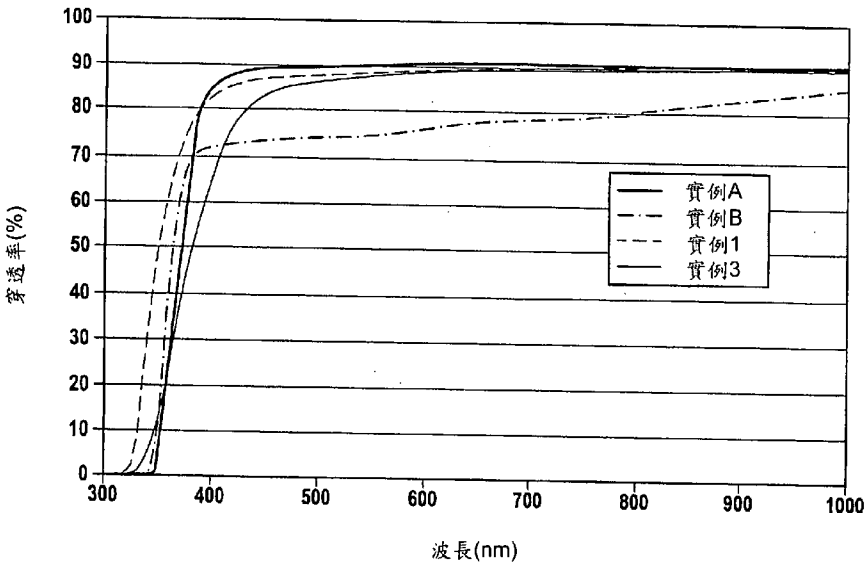
ARSENIC-FREE SPINEL GLASS-CERAMICS WITH HIGH VISIBLE TRANSMISSION

(57)摘要

本發明揭示了一種透明玻璃陶瓷材料，該透明玻璃陶瓷材料含有尖晶石固態溶體作為主結晶相且無 As_2O_3 及 Sb_2O_3 。本發明亦揭示了相應前驅物鋁矽玻璃；由該等透明玻璃陶瓷材料製成之製品以及一種用於製造該等製品之方法；及包含由該等玻璃陶瓷材料製成之薄片的結構；及包含該等結構之電子或光電裝置。所揭示之一些材料可用作用於高品質單晶或多晶矽薄膜之高溫生長的基板。包括該等具有該等薄膜之基板的結構可用於光伏裝置、平板裝置及液晶裝置。

A transparent glass-ceramic materials contains a spinel solid solution as the main crystalline phase and is free of As_2O_3 and Sb_2O_3 . Corresponding precursor alumino-silicate glasses, articles made of said transparent glass-ceramic materials as well as a method for manufacturing such articles, and structures comprising a sheet made of such glass-ceramic materials and electronic or optoelectronic devices comprising such structures are also disclosed. Some materials disclosed can be used as substrates for high temperature growth of high quality monocrystalline or polycrystalline silicon thin films. Structures including such substrates with such thin films thereon can be used in photovoltaic devices, flat panel devices and liquid crystal devices.

指定代表圖：



第1圖

公告本

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：100140342

※ 申請日期：2011 年 11 月 4 日

※IPC 分類：

C03C 1/02 (2006.01)

3/85 (2006.01)

G02F 1/333 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

具有高可見光穿透之無砷尖晶石玻璃陶瓷

ARSENIC-FREE SPINEL GLASS-CERAMICS WITH HIGH
VISIBLE TRANSMISSION

二、中文發明摘要：

本發明揭示了一種透明玻璃陶瓷材料，該透明玻璃陶瓷材料含有尖晶石固態溶體作為主結晶相且無 As_2O_3 及 Sb_2O_3 。本發明亦揭示了相應前驅物鋁矽玻璃；由該等透明玻璃陶瓷材料製成之製品以及一種用於製造該等製品之方法；及包含由該等玻璃陶瓷材料製成之薄片的結構；及包含該等結構之電子或光電裝置。所揭示之一些材料可用作用於高品質單晶或多晶矽薄膜之高溫生長的基板。包括該等具有該等薄膜之基板的結構可用於光伏裝置、平板裝置及液晶裝置。

三、英文發明摘要：

A transparent glass-ceramic materials contains a spinel solid solution as the main crystalline phase and is free of As_2O_3 and Sb_2O_3 . Corresponding precursor alumino-silicate glasses, articles made of said transparent glass-ceramic materials as well as a method for manufacturing such articles, and structures comprising a sheet made of such glass-ceramic materials and electronic or optoelectronic devices comprising such structures are

also disclosed. Some materials disclosed can be used as substrates for high temperature growth of high quality monocrystalline or polycrystalline silicon thin films. Structures including such substrates with such thin films thereon can be used in photovoltaic devices, flat panel devices and liquid crystal devices.

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：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

相關申請案之交叉引用

本申請案根據專利法主張於 2010 年 11 月 4 日提出申請的歐洲專利申請案第 10306207.1 號之優先權權益，本申請案之內容依賴於本文且該申請案之內容以引用之方式全部併入本文。

關於贊助研究之聲明

本發明部分由「Solaire Photovoltaïque」專案之 POLYSIVERRE 計畫、贊助號為 ANR-07-PSPV-004-05 之「Agence Nationale de la Recherche」贊助。

【發明所屬之技術領域】

本揭示案係關於含有尖晶石固態溶體作為主結晶相之透明玻璃陶瓷材料；相應前驅物鋁矽玻璃；由該等透明玻璃陶瓷材料製成之製品以及一種用於製造該等製品之方法；及包含由該等玻璃陶瓷材料製成之薄片的結構；及包含該等結構之電子或光電裝置。

透明尖晶石玻璃陶瓷在 400-1000 nm 範圍內表現出高穿透率且環保（無砷及銻）。在透明尖晶石玻璃陶瓷之前驅物鋁矽玻璃顯示出適當液相線（液相線溫度低且在該溫度黏性高）之情況下，在工業上以簡單方式獲得該等透明尖晶石玻璃陶瓷。

一些透明尖晶石玻璃陶瓷亦表現出有意義的應變點及熱膨脹係數。該等透明尖晶石玻璃陶瓷為用於，例如，

高品質單晶或多晶矽薄膜之高溫生長的適當基板。包括該等具有該等薄膜之基板的結構可用於光伏裝置、平板裝置及液晶裝置。

【先前技術】

在若干先前技術文獻中已揭示了尖晶石玻璃陶瓷。

美國專利第 3,681,102 號揭示包含鋅尖晶石之透明玻璃陶瓷製品。前驅物玻璃之組成含有 ZrO_2 作為成核劑，且慣常地，諸如 As_2O_3 之澄清劑可包括在批料材料中。

美國專利第 4,687,750 號係關於含有鋅尖晶石之透明玻璃陶瓷。前驅物玻璃之組成含有 TiO_2 作為成核劑。微量 ZrO_2 可包括在組成中，而不對結晶產物之性質產生不良影響。儘管如此，應理解， ZrO_2 無需作為成核劑，因 TiO_2 為遠遠更加有效之成核劑。而且， ZrO_2 在玻璃中之可溶性遠遠不及 TiO_2 ，因此 ZrO_2 之存在造成玻璃中有未熔化粒子及/或反玻化之風險且需要更高熔化溫度。為改良玻璃品質，可向批料中加入諸如 As_2O_3 及/或 Sb_2O_3 之澄清劑。

美國專利第 5,476,821 號描述含有細晶粒尖晶石型晶體之高模數玻璃陶瓷。藉由諸如 TiO_2 、 ZrO_2 及 NiO ，以及高能階之 Al_2O_3 之成分的存在來加強成核效率。

美國專利第 5,968,857 號描述含有尖晶石作為主要晶相之透明玻璃陶瓷。前驅物玻璃之組成含有 TiO_2 及/或 ZrO_2 作為成核劑。可向該前驅物玻璃組成中加入諸如

As_2O_3 或 Sb_2O_3 之澄清劑。

該美國專利第 5,968,857 號之發明者 L.R. Pinckney 在「Journal of Non-Crystalline Solids」, 1999 年第 255 期第 171-177 頁中, 亦揭示了表現出高應變點之該等透明尖晶石玻璃陶瓷。所述玻璃陶瓷能承受 1000°C 之熱處理而不變形。L.R. Pinckney 已觀察到, 與 TiO_2 (但不與砷) 熔化之前驅物玻璃產生顯示灰色且因此在所有可見光範圍具有低穿透率之玻璃陶瓷。由於低穿透率降低可到達矽之光的光量, 故對於該等玻璃陶瓷在光電應用及類似物中之使用, 該等低穿透率為阻礙。L.R. Pinckney 建議 Ti^{3+} 之鈦的部分減少導致在可見光中之極強吸收。實際上, 除澄清效應之外, 砷似乎亦起到漂白劑作用。

美國專利申請案第 2005/0096208 號描述含有尖晶石、假藍寶石或堇青石作為主結晶相之玻璃陶瓷。可藉由浮式法成形前驅物玻璃且然後藉由陶瓷化所成形玻璃來獲得該等玻璃陶瓷。 B_2O_3 為前驅物玻璃之組成的基本成分。提議將 P_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 及 Ta_2O_5 作為成核劑。亦提議將 SnO_2 作為澄清劑。

WO 專利申請案第 2007/144875 號亦描述含有尖晶石作為主結晶相之玻璃陶瓷。該專利申請案揭示 TiO_2 作為較佳成核劑。可大量使用 TiO_2 。

【發明內容】

在第一態樣中, 本揭示案提供一種透明玻璃陶瓷材

料，該透明玻璃陶瓷材料含有尖晶石固態溶體作為主結晶相；具有組成，該組成中除不可避免的微量 As_2O_3 及 Sb_2O_3 之外，無 As_2O_3 及 Sb_2O_3 ，且包含 SnO_2 、 TiO_2 及 ZrO_2 ，及少於 100 ppm 之 Fe_2O_3 。在一個實施例中，根據第一態樣之玻璃陶瓷材料，其中以氧化物之重量百分比表示，組成包含：0.1-2% 之 SnO_2 、2-4% 之 TiO_2 、3-4.5% 之 ZrO_2 ，及少於 100 ppm 之 Fe_2O_3 。

在另一態樣中，本揭示案提供一種鋁矽玻璃材料，該鋁矽玻璃材料為根據第一態樣之玻璃陶瓷材料之前驅物。鋁矽玻璃材料之組成對應於根據第一態樣之玻璃陶瓷材料之組成。

在另一態樣中，本揭示案提供一種根據第一態樣之玻璃陶瓷材料製成之玻璃陶瓷製品。在一個實施例中，玻璃陶瓷製品包含玻璃陶瓷薄片。

在又一態樣中，本揭示案提供一種用於製造根據另一態樣之玻璃陶瓷製品之方法，該方法包含以下步驟：

熔化能夠玻璃化以形成熔融玻璃之原材料的批料混合物，該批料混合物含有 SnO_2 作為精煉劑，

精煉該熔融玻璃以形成精煉熔融玻璃，

冷卻精煉熔融玻璃且同時將該精煉熔融玻璃成形為期望形狀，以及

陶瓷化形狀，

其中批料混合物包含根據第一態樣之玻璃陶瓷材料。

在又一態樣中，本揭示案提供一種結構，該結構包含

由根據另一態樣之玻璃陶瓷製成之薄片，該結構進一步包含由形成於該薄片上之半導體製成之至少一個層。本揭示案提供一種包含該結構之電子或光電裝置。

【實施方式】

在本文中，發明者已考慮到提供尖晶石玻璃陶瓷之技術問題，該等尖晶石玻璃陶瓷：(i)無任何有毒澄清劑（無 As_2O_3 及 Sb_2O_3 ）；(ii)在可見光中及紅外光(IR)附近顯示出高穿透率（在光電應用或均等應用之情況下，該高穿透率極其重要：使用玻璃陶瓷作為頂置板，因此允許太陽能之最大量到達矽層），亦即，（在低於1 mm之厚度下）對於400-450 nm範圍內之任何波長顯示出至少50%之穿透率（對於400-450 nm範圍內之任何波長顯示出較佳高於70%之穿透率），對於450-520 nm範圍內之任何波長顯示出高於80%之穿透率且對於520-1000 nm範圍內之任何波長顯示出高於85%之穿透率；以及(iii)對於該等尖晶石玻璃陶瓷，前驅物玻璃表現出低於1500°C之液相線及在該液相線高於700 dPa.s之黏度。此明顯參照該前驅物玻璃之易於形成。

有利地，本文所揭示之透明尖晶石玻璃陶瓷亦表現出高應變點（高於850°C，更佳高於875°C且最佳高於900°C），以及在 $30\text{-}40 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ 範圍內(25-300°C)之熱膨脹係數(CTE)。若玻璃陶瓷目的為用作由半導體製成之層之基板，特別是晶體矽層，則該等有利特性尤其有利。

因此，該等玻璃陶瓷之 CTE 提供對於矽之相對接近之熱匹配，且該等玻璃陶瓷之高應變點允許該等玻璃陶瓷用作基板以藉由高溫($>850^{\circ}\text{C}$)生長來製造高品質晶體矽。

此處吾等偶然注意到，本文所揭示之玻璃陶瓷更特定已參照以上五個規定進行開發（以便尤其適合作為用於由半導體製成之層之基板，特別是用於晶體矽層之基板），但是，本揭示案亦包括僅遵從前三個規定及在其他情境可使用之玻璃陶瓷。該等透明尖晶石玻璃陶瓷易於獲得、無有毒澄清劑且本身有意義。

在鋁矽玻璃中，已知氧化錫為砷之可能的替代品。然而，在玻璃陶瓷、從具有適當液相線之前驅物玻璃獲得之該等玻璃陶瓷及具有高穿透率之該等玻璃陶瓷之組成中具有氧化錫一點都不顯而易見。如以上所闡釋，移除砷產生在可見光範圍內之強吸收且移除二氧化鈦及由氧化鋇置換二氧化鈦產生透明材料，但該透明材料具有不能接受之液相線($>1500^{\circ}\text{C}$)。另外，含有鈦之玻璃陶瓷傾向於在 400-450 nm 範圍內具有強吸收，大概由於存在鈦與原材料所帶作為雜質的鐵之間的電荷轉移。當加入氧化錫時，該吸收加強。

實際上，發明者已驚奇地發現， TiO_2 與 ZrO_2 之共存作為成核劑與低能階之鐵一起允許在獲得適當透明尖晶石玻璃陶瓷中使用 SnO_2 作為 As_2O_3 之替代品。

因此，本文所揭示之透明玻璃陶瓷材料無 As 及 Sb 且含有尖晶石固態溶體作為主結晶相。特性上，該材料之

組成（以重量百分比表示）除不可避免的微量 As_2O_3 及 Sb_2O_3 之外，無 As_2O_3 及 Sb_2O_3 ，且包含 SnO_2 、 TiO_2 及 ZrO_2 ，及少於 100 ppm 之 Fe_2O_3 。

此處透明材料意謂對於 400-450 nm 範圍內之任何波長顯示出至少 50% 之穿透率（對於 400-450 nm 範圍內之任何波長顯示出較佳高於 70% 之穿透率），對於 450-520 nm 範圍內之任何波長顯示出高於 80% 之穿透率且對於 520-1000 nm 範圍內之任何波長顯示出高於 85% 之穿透率的材料，該穿透率經由厚度為 1 mm 之材料量測。

在材料中觀察到之主結晶相為化學式 $(\text{Zn}, \text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$ 之尖晶石固態溶體（如鈦或鐵之其他元素並非不可能進入該固態溶體）。該尖晶石固態溶體代表晶體物質之至少 75%（重量%）。本發明之材料中存在之其他結晶相可為，例如，鋁鈦礦或石英。尖晶石晶體之平均大小通常低於 10 nm。

特性上，材料之組成包括 SnO_2 作為澄清劑， TiO_2 及 ZrO_2 兩者作為成核劑，及少於 100 ppm 之 Fe_2O_3 ，以產生具有高穿透率之尖晶石玻璃陶瓷。

有利地，以上所識別之四個成分以重量組成在下文所表明範圍中存在：

0.1-2%（0.15-0.8%較佳）之 SnO_2 ，

2-4%（2-3%較佳）之 TiO_2 ，

3-4.5%之 ZrO_2 ，及

少於 100 ppm 之 Fe_2O_3 。

SnO_2 為有效澄清劑。 SnO_2 似乎亦起成核劑作用且有助於限制二氧化鈦之能階。 SnO_2 以所表明能階 0.1-2 重量%有利地存在，且 SnO_2 以所表明能階 0.15-0.8 重量%極有利地存在。澄清效率及吸收兩者均隨氧化錫能階而增加。

TiO_2 在所表明範圍內有利地（極有利地）存在。 TiO_2 作為成核劑必須足夠有效（否則材料不透明）且不導致強吸收。

ZrO_2 在所表明範圍內有利地存在。 ZrO_2 作為成核劑必須足夠有效且不導致反玻化。所揭示玻璃表現出低於 1500°C 之液相線溫度及在該液相線高於 700 dPa.s 之黏度。

所述範圍內之 TiO_2 與 ZrO_2 之組合尤其適當。應注意， SnO_2 及 TiO_2 之所述較佳範圍（極有利變型）為彼此獨立的。

鐵為可由原材料引入之雜質。鐵可以少於 100 ppm 之濃度存在以限制吸收。鐵之能階有利地少於 80 ppm，極有利地少於 60 ppm。

根據較佳變型，玻璃陶瓷材料具有組成，以氧化物之重量百分比表示，該組成基本由以下組成：

SiO_2	45-65
Al_2O_3	14-28
ZnO	4-13
MgO	0-8

其中 $\text{ZnO} + \text{MgO} \geq 8$

BaO 0-8

SnO_2 0.1-2

TiO_2 2-4

ZrO_2 3-4.5

Fe_2O_3 <100 ppm。

此表明，組成「基本包括」所給出列表之化合物（氧化物）。此意謂在相符玻璃陶瓷材料中，所列出化合物（氧化物）之和代表至少 95 重量%，通常至少 98 重量%。不可排除在該等玻璃陶瓷材料中可發現低量的其他化合物（明顯地，對於所要求之性質，更特定言之，對於透明度，不具有強有害作用之任何其他化合物）。因此（準）排除了 CeO_2 之存在（玻璃陶瓷之組成通常不包括 CeO_2 ），亦（準）排除了 B_2O_3 之顯著存在（玻璃陶瓷之組成通常不包括 B_2O_3 ）。

根據玻璃陶瓷之應變點，該等玻璃陶瓷之組成有利地包含多於以重量計 55% 之 SiO_2 且在該組成內，莫耳比 $(\text{R}_2\text{O} + \text{RO})/\text{Al}_2\text{O}_3$ 在 0.5 至 1.5 之間， R_2O 為鹼金屬氧化物克分子量之和且 RO 為鹼土金屬氧化物加 ZnO 之克分子量之和。具有該組成之玻璃陶瓷具有通常至少為 875°C （至少 900°C ）之高應變點。

Al_2O_3 為晶體主要成分之一者。 Al_2O_3 可以最低量存在以確保充分結晶而不以過高量存在而產生莫來石之不可接受之反玻化，因此以上表明較佳範圍。

ZnO 及 MgO 亦為晶體之成分。因此可併入最低量。MgO 處於過高能階對透明度有害。以上所表明之較佳值將此狀況納入考量。

BaO 留在殘餘玻璃中。經觀察，BaO 有助於具有良好透明度但是 BaO 之量必須限於保持足夠結晶度及高應變點，因此以上表明較佳範圍。

熟習此項技術者現已認識到本文所揭示之玻璃陶瓷之巨大意義。

前驅物玻璃以及玻璃陶瓷環保（無砷及銻）。前驅物玻璃易於形成。

玻璃陶瓷為透明的且在 400 nm 以上顯示高穿透率，該高穿透率結合高應變點，更尤其使得該等玻璃陶瓷適合作為用於光電電池之頂置板。

一些玻璃陶瓷更尤其適合支撐單晶或多晶半導體層之高溫生長。該生長可包含磊晶增厚形成於玻璃陶瓷材料上之晶種層。晶種層可為大晶粒多晶矽層，該大晶粒多晶矽層根據「Aluminum Induced Crystallization or Aluminum Induced Layer Exchange」(O. Nast、T. Puzzer、L.M. Koschier、A.B. Sproul、S.R. Wenham, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 3214)而形成，或晶種層可為單晶矽層(WO 2008/121262)。該等層之磊晶增厚在高於 800°C 之溫度下有利地執行，且在高於 1000°C 之溫度下更有利地執行(I. Gordon 等人之 Solar Energy Materials & Solar Cells 94 (2010) 381-385)。實現高品質多晶矽層之另一

手段為執行先前生長之多晶矽層之高溫快速熱退火步驟 (B. Rau 等人之 Materials Science and Engineering B 159-160 (2009) 329-332)。

光電電池通常包括位於頂置板與至少一個半導體吸收層之間的至少一個透明導電層。該透明導電層允許收集半導體吸收層中產生之帶電載子，同時允許大部分光子到達半導體吸收層。透明導電層可為透明導電氧化層，或更有利地，在磊晶增厚晶種層之情況下，若晶種層為高度摻雜層，則透明導電層可為晶種層自身。透明導電層在低於 400 nm 波長下通常具有顯著吸收，此不導致產生可收集的帶電載子。因此，對於超過 400 nm 之波長，頂置板應較佳具有高穿透率。在磊晶增厚的晶種層之較佳情況下，其中晶種層亦充當導電層，該半透明導電層在高達約 450 nm 之波長處通常具有顯著吸收。在此情況下，對於超過 450 nm 之波長，頂置板應較佳具有高穿透率。以此方式，本發明之玻璃陶瓷尤其適合作為用於光電電池之頂置板。

根據本揭示案之第二標的，本揭示案係關於鋁矽玻璃材料，該等鋁矽玻璃材料為上述玻璃陶瓷材料之前驅物。該等玻璃材料有利地具有如上所表明（用於玻璃陶瓷）之組成。在該等組成內，氧化鋁之能階可保持在足夠低之能階以限制反玻化。 TiO_2 與 ZrO_2 之共存允許滿足要求。

本發明亦關於由上述玻璃陶瓷材料製成之製品。該等

玻璃陶瓷製品可存在任何形狀且可針對任何用途。有利地，該等玻璃陶瓷製品包含薄片。該等薄片通常具有 0.5 至 4 mm 範圍內之厚度。該等薄片有利地用作半導體薄膜之支撐件（基板）。

根據另一實施例，本揭示案係關於一種用於製造由如上所述之玻璃陶瓷材料製成之製品的方法。該方法依次包括以下步驟：熔化能夠玻璃化之原材料之批料混合物，該批料混合物含有 SnO_2 作為精煉劑；接著精煉所獲得熔融玻璃；冷卻所獲得精煉熔融玻璃，且同時將該精煉熔融玻璃成形為目標製品之期望形狀；以及陶瓷化該成形玻璃，其中該批料混合物為如上所述之玻璃陶瓷材料之前驅物。

使用適當礦物批料混合物（包括 SnO_2 作為澄清劑， TiO_2 及 ZrO_2 作為成核劑及少於 100 ppm 之 Fe_2O_3 ，有利地以如上更確切描述之量）且使用提供尖晶石玻璃陶瓷之適當熱處理特性地執行該方法。

陶瓷化處理之步驟通常包含兩個步驟：成核步驟（在 700-850°C 範圍內）及晶體生長步驟（在 850-1050°C 範圍內）。該等步驟中之各者需要至少一個小時。

有利地執行該方法之成形步驟以產生薄片。因此，該成形步驟有利地包含軋製（在輥子之間）或浮式製程。所產生薄片通常具有 0.5 至 4 mm 之厚度。

由以上方法所產生之任何薄片，更通常玻璃陶瓷之任何薄片，恰好為結構之部分，該結構包括，除該薄片外，

由半導體（配置於該薄片上）製成之至少一個層。該結構構成另一標的。

最後，本揭示案係關於電子及光電裝置，該等電子及光電裝置包含該結構（玻璃陶瓷薄片+由半導體製成之至少一個層）。該等裝置可包含光伏裝置、平板顯示裝置、液晶顯示裝置。該清單不以任何方式為窮盡的。

熟習此項技術者已理解尖晶石玻璃陶瓷材料之巨大優點。尖晶石玻璃陶瓷材料透明；無 As_2O_3 及 Sb_2O_3 ；易於獲得且亦能夠承受高溫。因此尖晶石玻璃陶瓷材料能夠構成晶體矽薄膜之理想支撐件。

現以非限定方式，藉由以下實例（1 至 6）對本發明進行說明。該等實例可與所給出比較性實例（A 至 D）相比較。

本揭示案亦藉由附加圖式說明，該附加圖式圖示出一些該等比較性實例（A 及 B）及實例（1 及 3）之完全透射曲線（隨波長變化）。

實例

已將原材料按照在下文表格 1 之第一部分所拷貝出之比例（按照氧化物重量比例表示）仔細混合用於產生 1 kg 前驅物玻璃之批料。必須注意，該等原材料包括雜質（微量），更尤其微量 Fe_2O_3 。

將混合物置放於（用於熔化及精煉）白金坩堝中且在 $1650^{\circ}C$ 下熔化混合物 4 小時。

在熔化玻璃之後，將玻璃軋製至 6 mm 之厚度且在

720°C 下退火 1 小時。

然後根據以下迴圈執行陶瓷化之步驟：

在 150 分鐘(min)內加熱至 800°C；

維持 800°C 達 120 min；

在 40 min 內加熱至 1000°C；

維持 1000°C 達 240 min。

使用配備有積分球之分光光度計在厚度為 1 mm 之拋光取樣上執行穿透率之量測（此允許量測全部穿透率，亦即，單向+擴散）。（下文表格 1 第二部分之）列「T 80%」、「T 85%」及「T 90%」給出波長（以 nm 計），在該等波長處分別達到 80%、85%及 90%之穿透率值。值越低越好。

在體積約 0.5 cm³ 之前驅物玻璃件上量測液相線溫度。該等件經受以下處理：

引入在 1550°C 下預熱之加熱爐；

維持 1550°C 達 30 分鐘；

以 10°C/min 將溫度降低至測試溫度；

維持測試溫度達 17 小時；

空氣淬火取樣。

藉由光學顯微術來研究晶體之存在。在下文表格 1 中，給出溫度範圍（及相關黏度範圍）作為液相線。最高溫度對應於測試之最低溫度，在該測試之最低溫度觀察不到晶體；最低溫度對應於測試之最高溫度，在該測試之最高溫度觀察到晶體。亦表明了液相線溫度導致

反玻化之結晶相之性質。

藉由彎曲梁黏度計來量測應變點。

藉由膨脹測定法來量測在 25-300°C 溫度範圍上之線性
熱膨脹係數 (CTE)。

表格 1

實例	A	B	C	D	1	2	3	4	5	6
組成(重量%)										
SiO ₂	59.00	59.30	60.28	60.04	60.25	59.47	59.72	59.22	58.97	59.31
Al ₂ O ₃	19.00	19.10	19.41	19.33	19.40	19.13	19.23	19.23	18.97	19.10
ZnO	8.95	9.00	9.15	9.11	9.15	9.08	9.06	9.06	9.00	9.07
MgO	2.49	2.50	2.54	2.53	2.54	2.52	2.52	2.52	2.50	2.51
BaO	2.09	2.11	2.14	2.13	2.14	3.39	2.12	2.12	3.36	3.39
TiO ₂	4.97	5.00	3.43	3.42	2.35	2.30	2.33	2.33	2.28	3.40
ZrO ₂	2.98	2.99	3.05	3.04	3.95	3.87	3.92	3.92	3.84	3.02
SnO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	0.22	1.10	1.60	1.08	0.20
As ₂ O ₃	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SO ₃				0.4						
Fe ₂ O ₃ (ppm)	80	80	80	44	44	44	44	44	44	44
(RO*/Al ₂ O ₃)	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	1.05	0.99	0.99	1.05	0.93
性質										
穿透率										
400 nm 處 T%	82.8	72.8	76.7	82.7	81.6	83	65.8	57.8	70.9	78.6
T 80% (nm)	395	739	500	373	395	387	432	445	426	407
T 85% (nm)	410	961	655	535	426	419	469	495	477	508
T 90% (nm)	744	1350	1116	1099	726	697	756	837	801	960
反玻化										
液相線	1421- 1435°C (940- 1130 dPa.s) 莫來石				1442- 1460°C (1000- 1250 dPa.s) 鋇石	1430- 1447°C 鋇石	1449- 1469°C (1270- 1620 dPa.s) 鋇石		1445- 1461°C 鋇石	1430- 1449°C (970- 1240 dPa.s) 莫來石
應變點	925°C			955°C	935°C	894°C			890°C	
CTE (10 ⁻⁷ K ⁻¹)					36					

*RO=MgO+BaO+ZnO(mol %)

實例 A、B、C 及 D 不屬於本發明。該等實例為比較性實例。

比較性實例 A 之玻璃含有 As_2O_3 。該玻璃為根據美國專利第 5,968,857 號之玻璃。

比較性實例 B 之玻璃具有與比較性實例 A 之玻璃的組成準相同之組成。然而，比較性實例 B 之組成無 As_2O_3 。如以上所闡釋，比較性實例 B 之組成表現出低穿透率。

比較性實例 C 之玻璃不含有砷，而是含有能階低於比較性實例 B 之玻璃的鈦。比較性實例 C 之玻璃穿透率較高但仍低。

比較性實例 D 之玻璃含有能階低於比較性實例 C 之玻璃的鐵。比較性實例 D 之玻璃表現出較高穿透率但是仍遠遠低於比較性實例 A 之玻璃（具有 As_2O_3 ）。

實例 1-6 為發明性的。實例 1 為較佳的。

附加圖式清楚地證明，實例 B 之穿透率低且對於高於 450 nm 之任何波長，實例 A、1 及 3 之穿透率高於 80% 且對於高於 520 nm 之任何波長，實例 A、1 及 3 之穿透率高於 85%。附加圖式亦圖示，實例 1 之穿透率特別有意義：對於高於 400 nm 之任何波長穿透率高於 80%。

【圖式簡單說明】

圖式圖示出比較性實例 A 及 B 及發明性實例 1 及 3 之完全透射曲線（隨波長變化）。

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1. 一種透明玻璃陶瓷材料，該透明玻璃陶瓷材料含有一尖晶石固態溶體作為主結晶相，具有一組成，該組成除不可避免的微量 B_2O_3 、 As_2O_3 及 Sb_2O_3 之外，無 B_2O_3 、 As_2O_3 及 Sb_2O_3 ，該組成包含 SnO_2 、 TiO_2 及 ZrO_2 ，及少於 100 ppm 之 Fe_2O_3 ，

其中以氧化物之重量百分比表示，該組成包含：

0.1-2% 之 SnO_2 ，

2-4% 之 TiO_2 ，及

3-4.5% 之 ZrO_2 。

2. 如請求項 1 之玻璃陶瓷材料，其中以氧化物之重量百分比表示，該組成基本由以下組成：

SiO_2 45-65

Al_2O_3 14-28

ZnO 4-13

MgO 0-8

其中 $ZnO+MgO \geq 8$

BaO 0-8

SnO_2 0.1-2

TiO_2 2-4

ZrO_2 3-4.5

$Fe_2O_3 < 100 \text{ ppm}$ 。

3. 如請求項 2 之玻璃陶瓷材料，其中該玻璃陶瓷材料之組成包含多於按重量計 55% 之 SiO_2 且其中在該組成內，莫耳比 $(\text{R}_2\text{O}+\text{RO})/\text{Al}_2\text{O}_3$ 在 0.5 至 1.5 之間， R_2O 為鹼金屬氧化物之克分子量之和，且 RO 為鹼土金屬氧化物加 ZnO 之克分子量之和。
4. 如請求項 1 之玻璃陶瓷材料，其中以氧化物之重量百分比表示，該組成包含 0.15 重量%至 0.8 重量%之 SnO_2 及 / 或 2 重量%至 3 重量%之 TiO_2 。
5. 如請求項 1 之玻璃陶瓷材料，其中該組成包含少於 80 ppm 之 Fe_2O_3 。
6. 一種鋁矽玻璃材料，該鋁矽玻璃材料為如請求項 1 之玻璃陶瓷材料之一前驅物，該鋁矽玻璃材料之組成對應於如請求項 2 之玻璃陶瓷材料之組成。
7. 一種由如請求項 1 之玻璃陶瓷材料製成之玻璃陶瓷製品。
8. 如請求項 7 之製品，其中該製品包含一玻璃陶瓷薄片。
9. 一種用於製造如請求項 7 之玻璃陶瓷製品之方法，該方

法包含以下步驟：

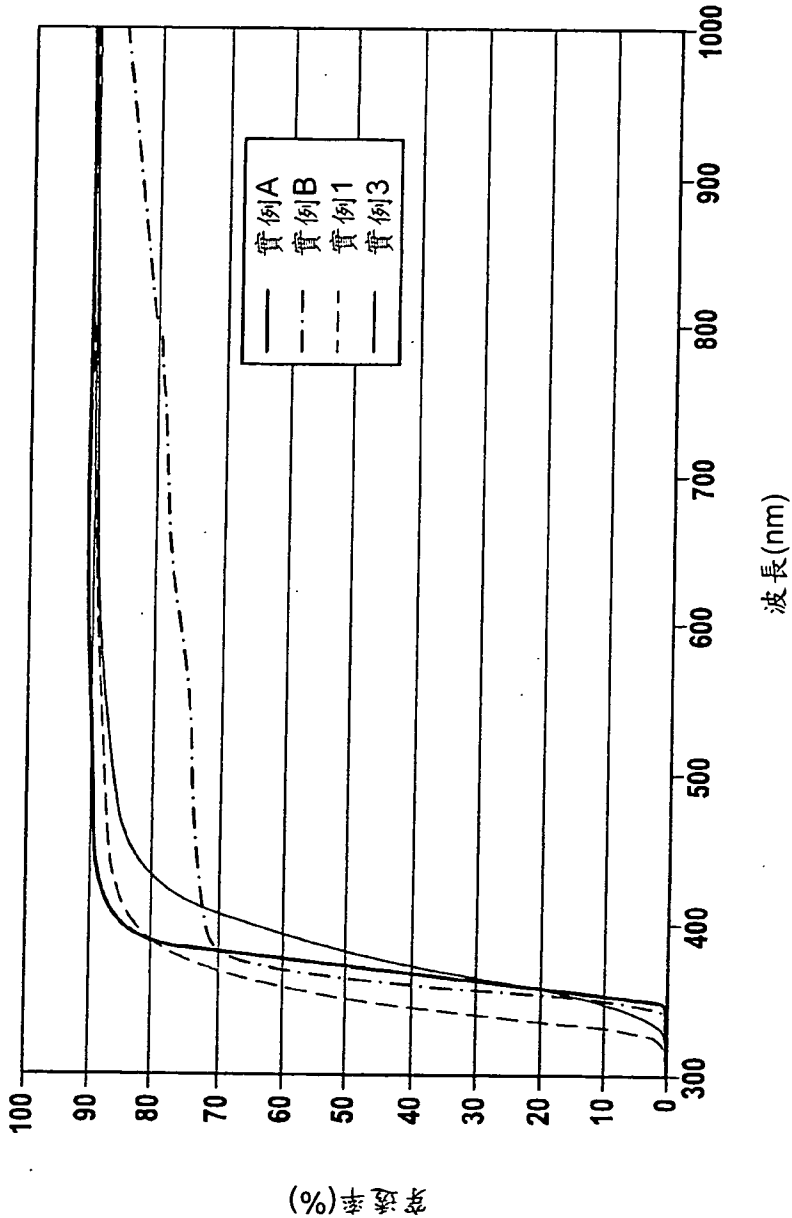
熔化能夠玻璃化以形成一熔融玻璃之原材料之一批料混合物，該批料混合物含有 SnO_2 作為精煉劑，
精煉該熔融玻璃以形成一精煉熔融玻璃，
冷卻該精煉熔融玻璃且同時將該精煉熔融玻璃成形為一期望形狀，以及
陶瓷化該形狀，
其中該批料混合物包含如請求項 1 之玻璃陶瓷材料。

10. 如請求項 9 之方法，其中該成形之步驟包含：軋製或一浮式製程以產生一薄片。

11. 一種結構，該結構包含由如請求項 8 之玻璃陶瓷製成之一薄片，該結構進一步包含由形成於該薄片上之一半導體製成之至少一個層。

12. 一種電子或光電裝置，該電子或光電裝置包含如請求項 11 之結構。

13. 如請求項 12 之裝置，該裝置包含一光伏裝置、一平板顯示裝置或一液晶顯示裝置。



第1圖