



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202525742 A

(43) 公開日：中華民國 114 (2025) 年 07 月 01 日

(21) 申請案號：114108909 (22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 19 日

(51) Int. Cl. : C03C3/087 (2006.01) C03C3/091 (2006.01)
C03C3/095 (2006.01) G02F1/1333 (2006.01)

(30) 優先權：2018/06/19 美國 62/686,850

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

(72) 發明人：博圖 凡卡特許 BOTU, VENKATESH (IN)；郭曉菊 GUO, XIAOJU (CN)；金 伊蓮安妮 KING, ELLEN ANNE (US)；藍伯森 里沙安 LAMBERSON, LISA ANN (US)；湯迪亞 阿達馬 TANDIA, ADAMA (US)；瓦何西 柯胡由帕拉羅姆畢迪那瑪 VARGHEESE, KOCHUPARAMBIL DEENAMMA (US)；吳 鏡錫 WU, JINGSHI (US)

(74) 代理人：彭國洋

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：26 項 圖式數：8 共 60 頁

(54) 名稱

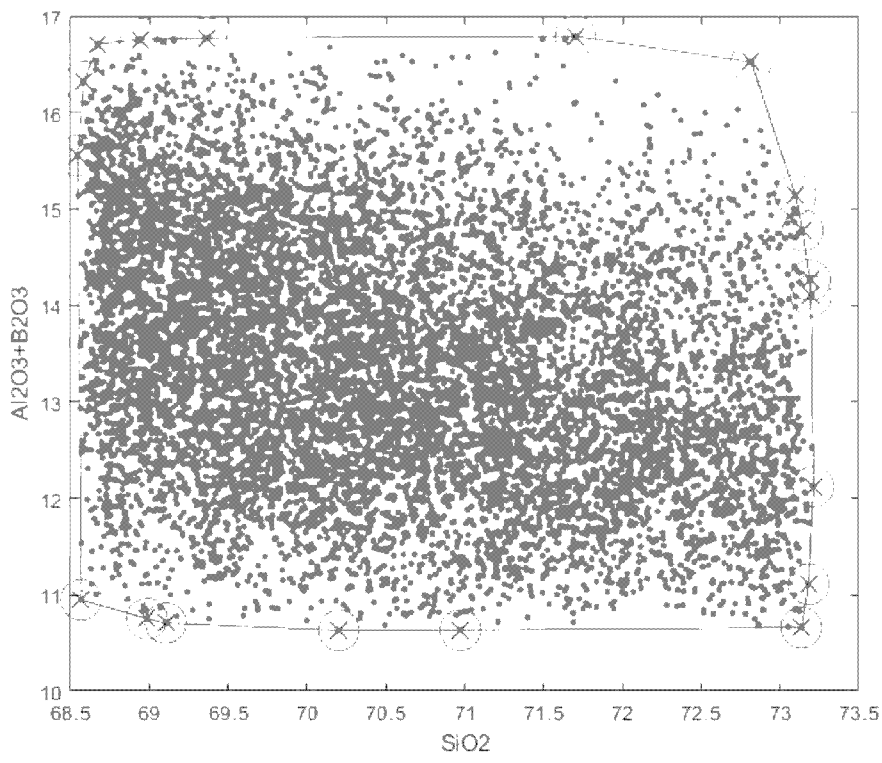
高應變點及高楊氏模數玻璃

(57) 摘要

揭示可用以生產用於例如主動矩陣液晶顯示器(AMLCD)之平板顯示器裝置之基板的實質上無鹼玻璃。玻璃具有高退火溫度及楊氏模數。亦揭示用於使用下拉製程(例如，熔合製程)生產實質上無鹼玻璃的方法。

Substantially alkali free glasses are disclosed with can be used to produce substrates for flat panel display devices, e.g., active-matrix liquid crystal displays (AMLCDs). The glasses have high annealing temperatures and Young's modulus. Methods for producing substantially alkali free glasses using a downdraw process (e.g., a fusion process) are also disclosed.

指定代表圖：



第5圖

【發明摘要】

【中文發明名稱】高應變點及高楊氏模數玻璃

【英文發明名稱】HIGH STRAIN POINT AND HIGH YOUNG'S MODULUS
GLASSES

【中文】

揭示可用以生產用於例如主動矩陣液晶顯示器 (AMLCD) 之平板顯示器裝置之基板的實質上無鹼玻璃。玻璃具有高退火溫度及楊氏模數。亦揭示用於使用下拉製程 (例如，熔合製程) 生產實質上無鹼玻璃的方法。

【英文】

Substantially alkali free glasses are disclosed with can be used to produce substrates for flat panel display devices, e.g., active-matrix liquid crystal displays (AMLCDs). The glasses have high annealing temperatures and Young's modulus. Methods for producing substantially alkali free glasses using a downdraw process (e.g., a fusion process) are also disclosed.

【指定代表圖】第 (5) 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】高應變點及高楊氏模數玻璃

【英文發明名稱】HIGH STRAIN POINT AND HIGH YOUNG'S MODULUS GLASSES

【技術領域】

【0001】 本申請案依專利法主張2018年6月19日申請之美國臨時申請案第62/686850號的優先權益，本文依賴於該美國臨時申請案的內容並且該美國臨時申請案的內容以全文引用之方式併入本文中。

【0002】 本揭示案之實施例係關於顯示器玻璃。更特定而言，本揭示案之實施例係關於用於主動矩陣液晶顯示器之顯示器玻璃。

【先前技術】

【0003】 例如主動矩陣液晶顯示器裝置(active matrix liquid crystal display device; AMOLED)之液晶顯示器之生產很複雜，並且基板玻璃之特性很重要。首先，生產AMOLED裝置過程中使用之玻璃基板的實體尺寸需要嚴格控制。均屬於Dockerty之美國專利第3,338,696號及第3,682,609號中所描述之下拉片式拉製製程及特定而言之熔合製程生產出的玻璃片可用作基板而無需成本高昂之形成後精整操作，諸如，研磨及拋

光。遺憾的是，熔合製程對玻璃特性施加相當嚴苛之限制，要求相對高之液相黏度。

【0004】 在液晶顯示器領域，基於多晶矽之薄膜電晶體 (thin film transistor; TFT) 為較佳的，因為這類電晶體能夠較有效地傳送電子。基於多晶矽之電晶體 (p-Si) 之特徵在於，相比基於非晶矽之電晶體 (a-Si) 具有較高遷移率。此允許製造出較小且較快之電晶體，從而最終生產出較明亮且較快之顯示器。

【0005】 基於 p-Si 之電晶體之一個問題在於，相比 a-Si 電晶體之製造過程中所使用之製程溫度，基於 p-Si 之電晶體之製造要求之製程溫度較高。相比 a-Si 電晶體之製造過程中所使用之 350 °C 之峰值溫度，基於 p-Si 之電晶體之製程溫度介於 450 °C 至 600 °C 之間。在此等溫度下，大多數 AMLCD 玻璃基板經受稱作壓實之製程。亦稱作熱穩性或尺度改變之壓實為玻璃基板歸因於玻璃虛擬溫度之改變的不可逆尺度改變 (收縮)。「虛擬溫度」為用於指示玻璃之結構狀態的概念。據信，自高溫快速冷卻之玻璃由於在較高溫度結構下「凍結」而具有較高虛擬溫度。據信，冷卻較慢或藉由固持在退火點附近達一段時間來退火之玻璃具有較低虛擬溫度。

【0006】 壓實之幅度視製作玻璃之製程及玻璃之黏彈特性而定。在用於自玻璃生產片產品之浮製製程中，玻璃片自熔體相對慢速地冷卻，因此在相對低之溫度結構下「凍結」為玻璃。相比之下，熔合製程導致玻璃片自熔體非常

快速之淬火，並且在相對高之溫度結構下凍結。因此，與藉由熔合製程生產之玻璃相比，藉由浮製製程生產之玻璃可以經歷較少壓實，因為用於壓實之驅動力為虛擬溫度與玻璃在壓實期間經歷之製程溫度之間的差值。因此，將期望使藉由熔合製程以及其他形成製程（例如，浮製）生產之玻璃基板中的壓實水準最小化。

【0007】 存在兩種方法來使玻璃中之壓實最小化。第一種方法是熱預處理玻璃以創建類似於玻璃將在 p - S i T F T 製造期間經歷之虛擬溫度的虛擬溫度。這種方法存在若干困難。第一，在 p - S i T F T 製造期間採用之多個加熱步驟在玻璃中創建無法由此預處理完全補償的稍有不同之虛擬溫度。第二，玻璃之熱穩性變得與 p - S i T F T 製造的詳情緊密連結，此可能意謂針對不同終端使用者之不同預處理。最後，預處理增大了處理成本及複雜度。

【0008】 另一種方法是藉由提高玻璃之黏度來減緩製程溫度下的應變率。此可藉由提高玻璃之黏度來實現。退火點表示對應於玻璃之固定黏度的溫度，因此退火點之提高等於固定溫度下黏度之提高。然而，此種方法之挑戰在於，生產具有成本效益之高退火點玻璃。影響成本之主要因素為缺陷及資產使用期限。在耦合至熔合拉製機器之現代熔化器中，通常會遭遇以下四種類型之缺陷：（1）氣體內含物（氣泡或起泡）；（2）來自耐火材料或未能適當熔融批料的固體內含物；（3）主要由鉑組成之金屬缺陷；以及（4）在等管任一端由低液相黏度或過量去玻化造成之去

玻化產品。玻璃成分對熔化率具有非比例影響，因此對玻璃形成氣體或固體缺陷之趨勢有影響，並且玻璃之氧化狀態影響並有鉑缺陷之趨勢。可藉由選擇具有高液相黏度之成分來最佳地管理玻璃在形成心軸或等管上之去玻化。

【0009】 資產使用期限大部分取決於熔化及形成系統之各種耐火材料及珍貴金屬部件之磨損或變形率。耐火材料、鉑系統設計及等管耐火材料之最新進展已提供大幅延長耦合至熔合拉製機器之熔化器之可用操作使用期限的可能性。因此，現代熔合拉製熔化及形成平台的限制使用期限之部件為加熱玻璃所用之電極。氧化錫電極會隨時間緩慢腐蝕，並且腐蝕率為溫度及玻璃成分之強函數。為了使資產使用期限最大化，期望識別出降低電極腐蝕率同時維持如上所述限制缺陷之屬性的成分。

【0010】 只要玻璃之壓實低於閾值水準，判定玻璃作為基板之適合性的顯著屬性為TFT之製造期間基板之總節距的可變性或可變性缺失，此可致使TFT之部件之欠對準並且導致最終顯示器之不良像素。此可變性最顯著，這歸因於玻璃之壓實的變化、在TFT製造期間沉積之膜所施加之應力下玻璃之彈性變形的變化，以及TFT製造期間彼等相同應力之鬆弛的變化。擁有高尺寸穩定性之玻璃將具有降低之壓實可變性，以及降低之應力鬆弛，並且具有高楊氏模數之玻璃將有助於減少歸因於膜應力之變形。因此，擁有高模數及高尺寸穩定性兩者之玻璃將使TFT製程期間

之總節距可變性最小化，從而製作用於此等應用之有利基板。

【0011】 此外，具有高應變點之玻璃及高楊氏模數玻璃亦可以用作撓性有機發光二極體 (organic light-emitting diode; OLED) 載體以及用作自熱輔助磁化記錄 (heat-assisted magnetic recording; HAMR) 技術製成之硬動碟的基板。

【0012】 因此，本發明所屬領域中需要具有高模數及高尺寸穩定性而同時具有其他有利特性及特徵之玻璃成分。

【發明內容】

【0013】 本揭示案之一個或多個實施例針對包括以基於氧化物之莫耳百分比計之以下範圍內之各項的玻璃： SiO_2 65-75%、 Al_2O_3 12-14%、 B_2O_3 0-3%、 MgO 4-8%、 CaO 5-10%、 SrO 0-5% 以及包括 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 ZnO 0-2% 之其他氧化物。在一些實施例中，玻璃包括以基於氧化物之莫耳百分比計之以下範圍內之各項的玻璃： SiO_2 69-73%、 Al_2O_3 12-14%、 B_2O_3 0-3%、 MgO 4-7%、 CaO 5-6%、 SrO 3-4% 以及包括 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 ZnO 0-1% 之其他氧化物，並且具有大於 760°C 之應變點、低於 1650°C 之 200 P 溫度、 1300°C 以下之液相溫度、大於 20,000 P 之液相黏度、大於 85 GPa 之楊氏模數，及 / 或大於 $33 \text{ GPa} / \text{g} / \text{cm}^3$ 之比模數。

【0014】 示例性玻璃可以為 $MgO - CaO - SrO - Al_2O_3 - SiO_2$ 系統加上少量之 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 ZnO ，以便提供 $780^\circ C$ 之應變點、大於 $68,000 P$ 之液相黏度以及 $1650^\circ C$ 之 $200 P$ （或典型熔化溫度），以便提供較高應變點、熔化期間之能量節省，並且提供延長之熔化箱使用壽命，以上各者有助於顯著地節省成本。其他玻璃可以為 $MgO - CaO - SrO - BaO - B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ 系統，並且提供 $757^\circ C$ 或更大之應變點、大於 $62,400 P$ 之液相黏度、大於 32.18 之比模數，以及大於 $83.56 Gpa$ 之楊氏模數。

【0015】 本揭示案之一個或多個實施例針對包括以基於氧化物之莫耳百分比計之以下範圍內之各項的玻璃： $69 - 74\% SiO_2$ 、 $11 - 14\% Al_2O_3$ 、 $0 - 3\% B_2O_3$ 、 $4 - 7\% MgO$ 、 $5 - 7\% CaO$ 、 $0 - 3\% SrO$ 以及 $1 - 5\% BaO$ 。本揭示案之額外實施例針對包括以基於氧化物之莫耳百分比計之以下範圍內之各項的玻璃： $70 - 73\% SiO_2$ 、 $11 - 13\% Al_2O_3$ 、 $0 - 1\% B_2O_3$ 、 $4 - 7\% MgO$ 、 $5 - 7\% CaO$ 、 $0 - 3\% SrO$ 以及 $1 - 5\% BaO$ ，並且具有大於 $752^\circ C$ 之應變點、 $1300^\circ C$ 以下之液相溫度、大於 $20,000 P$ 之液相黏度、大於 $83.56 GPa$ 之楊氏模數，及 / 或大於 $32 Gpa / g / cm^3$ 之比模數。

【0016】 本揭示案之一個或多個實施例針對包括以基於氧化物之莫耳百分比計之以下範圍內之各項的玻璃： $68.84 - 74.07\% SiO_2$ 、 $10.41 - 14.87\% Al_2O_3$ 、 $0 - 2\% B_2O_3$ 、 $3.44 - 7.45\% MgO$ 、 $4.19 - 8.23\% CaO$ 、

0 - 3.36% SrO、0.91 - 5.59% BaO、以及0.09 - 0.2% SnO₂。本揭示案之額外實施例針對包括以基於氧化物之莫耳百分比計之以下範圍內之各項的玻璃：
69.86 - 72.13% SiO₂、11.58 - 13.01% Al₂O₃、0 - 1% B₂O₃、4.44 - 6.45% MgO、5.53 - 7.23% CaO、0.09 - 1.67% SrO、2.92 - 4.57% BaO、以及0.09 - 0.1% SnO₂。

【0017】 本揭示案之額外實施例係關於包括藉由下拉片式製造製程生產之玻璃的物件。其他實施例係關於藉由熔合製程或其變體生產之玻璃。

【圖式簡單說明】

【0018】 併入本說明書並構成其部分之附圖例示下文所述之若干實施例。

【0019】 第1圖展示用於製作熔合拉製製程中之精確片之形成心軸的示意表示；

【0020】 第2圖展示第1圖之形成心軸沿位置6剖開之橫截面圖；

【0021】 第3圖為1200°C及1140°C黑體之光譜及0.7 mm厚之Eagle XG®非晶薄膜電晶體基板之透射光譜的圖；

【0022】 第4圖為一些實施例之凸包之邊界的圖；

【0023】 第5圖為其中具有示例性成分之諸集合的第4圖之凸包的圖；

【0024】 第 6 圖為用於在第 4 圖之凸包內隨機選擇之成分之等式(2)的圖；

【0025】 第 7 圖為用於在第 4 圖之凸包內隨機選擇之成分之等式(3)的圖；以及

【0026】 第 8 圖為 $MgO - CaO - SiO_2 - Al_2O_3$ (20 wt% Al_2O_3) 系統之圖。

【實施方式】

【0027】 本文描述擁有高退火及/或應變點以及高楊氏模數之無鹼玻璃及其製作方法，其中高退火及/或應變點以及高楊氏模數允許玻璃在 TFT 製造期間擁有極佳尺寸穩定性(亦即，低壓實)，從而降低 TFT 製程期間之可變性。具有高退火及/或應變點之玻璃可有助於防止歸因於製造玻璃之後之熱處理期間之壓實/收縮的面板變形。另外，本揭示案之一些實施例具有高液相黏度，因此減小或消除在相對冷之形成心軸上去玻化之可能性。由於玻璃成分之特定詳情，示例性玻璃熔融為具有極低位準之氣體內含物並且珍貴金屬、耐火材料以及氧化錫電極材料具有最小腐蝕作用的良好品質。

【0028】 在一個實施例中，實質上無鹼玻璃可具有高退火點。在一些實施例中，退火點大於約 790 °C、795 °C、800 °C 或 805 °C。在不束縛於任何特定操作理論之情況下，咸信對於將要在低溫多晶矽製程中用作底板基板的示例性玻璃而言，此類高退火點致使低鬆弛率(因此相對少量壓實)。

【0029】 玻璃之液相溫度 (T_{liq}) 為若超出則晶相無法與玻璃平衡共存的溫度。在各種實施例中，玻璃製品具有介於約 1200 °C 至約 1350 °C 之範圍內、或介於約 1220 °C 至約 1325 °C 之範圍內的 T_{liq} 。在另一實施例中，玻璃之對應於液相溫度之黏度大於或等於約 150,000 P。在一些實施例中，對應於玻璃之液相溫度的黏度大於或等於約 175,000 P、200,000 P、225,000 P、或 250,000 P。

【0030】 在另一實施例中，示例性玻璃可提供 $T_{35k} - T_{liq} > 0.25 T_{35k} - 225$ °C。此確保在熔合製程之形成心軸上去玻化之趨勢最小。

【0031】 在一個實施例中，玻璃包括化學澄清劑。此類澄清劑包括，但不限於， SnO_2 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、F、Cl 及 Br，並且其中化學澄清劑之濃度保持 0.5 mol% 或更小之位準。在一些實施例中，化學澄清劑包括濃度小於或等於約 0.5 mol%、0.45 mol%、0.4 mol%、0.35 mol%、0.3 mol% 或 0.25 mol% 之 SnO_2 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、F、Cl 或 Br 中之一者或多者。化學澄清劑亦可以包括 CeO_2 、 Fe_2O_3 、以及過渡金屬之其他氧化物，諸如 MnO_2 。此等氧化物可以經由其最終原子價狀態在玻璃中之可見光吸收而引入色彩至玻璃，因此其濃度可以處於 0.2 mol% 或更小之位準。在一個或多個實施例中，玻璃成分包括濃度小於或等於約 0.2 mol%、0.15 mol%、0.1 mol% 或 0.05 mol% 的過渡金屬之一個或多個氧化物。在一些實施例中，玻璃成分包括約 0.01 mol% 至約

0.4 mol% 之範圍內之 SnO_2 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、F、Cl 及 / 或 Br 中之任何一者或組合。在特定實施例，玻璃成分包括約 0.005 mol% 至約 0.2 mol% 之範圍內之 Fe_2O_3 、 CeO_2 及 / 或 MnO_2 中之任何一者或組合。在一些實施例中， As_2O_3 及 Sb_2O_3 包括小於或等於約 0.005 mol% 的玻璃成分。

【0032】 在一個實施例中，經由熔合製程將示例性玻璃製成片。熔合拉製製程可以致使初始火焰拋光式玻璃表面，該表面減少高解析度 TFT 底板及瀘色器之表面媒介變形。第 1 圖為在非限制性熔合拉製製程中形成心軸或等管之示意圖。第 2 圖為第 1 圖中位置 6 附近之等管的示意橫截面。玻璃自入口 1 引入，沿著藉由堰牆 9 形成之流槽 4 之底部流動至壓縮端 2。玻璃在等管之任一側溢流堰牆 9（參見第 2 圖），並且玻璃之兩個流在根件 10 處匯合或熔合。在等管之任一側的邊緣導向器 3 用以冷卻玻璃，並且在稱作熔珠之邊緣創建較深之狹條。藉由拉輥來下拉熔珠，因此能夠在高黏度下形成片。藉由調整自等管拉出片之速率，有可能使用熔合拉製製程來以固定熔化率生產非常寬泛範圍內之厚度。

【0033】 以引用方式併入本文之美國專利第 3,338,696 號及第 3,682,609 號（均屬於 Dockerty）中描述之下拉片式拉製製程並且特定而言熔合製程可用於本文中。在不束縛於任何特定操作理論之情況下，咸信熔合製程可生產不要求拋光之玻璃基板。當前玻璃基板拋光能夠生產平均

表面粗糙度大於約 0.5 nm (R_a) 之玻璃基板，如藉由原子力顯微術所量測之。藉由熔合製程生產之玻璃基板具有小於 0.5 nm 之平均表面粗糙度，如藉由原子力顯微術所量測之。基板亦具有小於或等於 150 psi 之平均內部應力，如藉由光阻滯所量測之。當然，所附隨之申請專利範圍不應受限於熔合製程，因為本文所述之實施例同等地可應用於其他形成製程，諸如但不限於浮製形成製程。

【0034】 在一個實施例中，使用熔合製程將示例性玻璃製成片。儘管示例性玻璃與熔合製程相容，玻璃亦可以經由不同製造製程製成片或其他坯。此類製程包括開槽拉製、浮製、軋製，以及熟習此項技術者已知之其他片形成製程。

【0035】 相對於用於創建玻璃片之此等替代方法，如上文所述之熔合製程能夠創建具有原始表面之極薄、極平、極均一之片。開槽拉製亦可導致原始表面，但是歸因於孔口形狀隨時間之變化、孔口-玻璃界面處揮發殘餘物之聚集，以及創建孔口以遞送完全平坦之玻璃的挑戰，開槽拉製式玻璃之尺寸均一性及表面品質通常不如熔合拉製式玻璃。浮製製程能夠遞送極大之均一片，但是表面實質上藉由與一側上之浮浴器接觸以及藉由在另一側自浮浴器暴露至凝結產品來折衷。此意謂浮製玻璃必須經拋光以供用於高效能顯示器應用。

【0036】 熔合製程可以涉及玻璃自高溫之快速冷卻，從而導致高虛擬溫度 T_f 。虛擬溫度可視為表示玻璃之結構狀態與若在感興趣溫度下完全鬆弛原本呈現之狀態之間的差

異。將具有玻璃轉變溫度 T_g 之玻璃再加熱至製程溫度 T_p ，以使得 $T_p < T_g \leq T_f$ 可以受到玻璃之黏度的影響。由於 $T_p < T_f$ ，玻璃之結構狀態在 T_p 下非平衡，並且玻璃將自發地朝向在 T_p 下平衡之結構狀態鬆弛。此鬆弛率與玻璃在 T_p 下之有效黏度成反比，由此使得高黏度導致緩慢鬆弛率，並且低黏度導致快速鬆弛率。有效黏度與玻璃之虛擬溫度成反比，由此使得低虛擬溫度導致高黏度，高虛擬溫度導致相對低黏度。因此，在 T_p 下之鬆弛率與玻璃之虛擬溫度成正比。引入高虛擬溫度之製程導致當玻璃在 T_p 下再加熱時相對高之鬆弛率。

【0037】 一種降低在 T_p 下之鬆弛率的方法是提高玻璃在該溫度下之高黏度。玻璃之退火點表示玻璃具有 $10^{13.2}$ P 之黏度時的溫度。隨著溫度降低至退火點以下，過冷熔體之黏度提高。在 T_g 以下之固定溫度下，相比退火點較低之玻璃，退火點較高之玻璃具有較高黏度。因此，提高退火點可能會提高基板玻璃在 T_p 下的黏度。一般而言，提高退火點所必要之成分改變亦提高所有其他溫度下的黏度。在非限制性實施例中，藉由熔合製程製作之玻璃的虛擬溫度對應於約 $10^{11} - 10^{12}$ P 之黏度，因此對於熔合相容式玻璃而言，提高退火點通常亦提高其虛擬溫度。對於不管形成製程之給定玻璃而言，較高虛擬溫度導致 T_g 以下之溫度下的較低黏度，因此提高虛擬溫度不利於藉由提高退火點原本可獲得之黏度提高。要使在 T_p 下之鬆弛率發生實質改變，通常有必要使退火點相對大幅地改變。示

例性玻璃之態樣在於具有大於或等於約 790 °C、795 °C、800 °C 或 805 °C 之退火點。在不束縛於任何特定操作理論之情況下，咸信此類高退火點導致例如典型低溫多晶矽快速熱退火循環之低溫 TFT 處理期間可接受之低熱鬆弛率。

【0038】 除了對虛擬溫度之影響以外，提高退火點亦提高整個熔化及形成系統的溫度，特定而言等管上之溫度。舉例而言，Eagle XG® 玻璃及 Lotus™ 玻璃 (Corning Incorporated, Corning, NY) 之退火點相差約 50 °C，並且玻璃被遞送至等管之溫度亦相差約 50 °C。當固持約 1310 °C 以上達延長之時間週期時，形成等管之鋯石耐火材料展示熱蠕變，該熱蠕變可藉由等管本身之重量加上等管上之玻璃之重量加速。示例性玻璃之第二態樣在於其遞送溫度小於或等於約 1350 °C、或 1345 °C、或 1340 °C、或 1335 °C、或 1330 °C、或 1325 °C、或 1320 °C、或 1315 °C、或 1310 °C。此類遞送溫度可以允許延長之製造活動而無需替換等管或延長等管替換之間的時間。

【0039】 在製造試驗具有高退火點及 1350 °C 以下以及 1310 °C 以下之遞送溫度之玻璃時，已發現，玻璃展示出相對於具有較低退火點之玻璃去玻化，在等管根部並且特別是邊緣導向器上去玻化的更大趨勢。等管上之溫度分佈之謹慎量測展示出邊緣導向器溫度相對於中心根件溫度比所預計之低很多，並且咸信歸因於輻射熱損失。邊緣導向器通常維持在之中心根件溫度以下之溫度，以便確保玻

璃在離開根件以將片放置於在張力下之邊緣導向器之間時足夠黏性，因此維持平坦形狀。當邊緣導向器位於等管之任一端時，邊緣導向器難以加熱，因此根件之中心與邊緣導向器之間之溫度差值可以相差 50° 或更多。

【0040】 雖然不希望堅持理論，吾人咸信，可就作為溫度函數的玻璃之輻射熱損失來瞭解在熔合製程中去玻化之增大趨勢。熔合實質上為等溫製程，因此玻璃以特定黏度離開入口，並且以高得多的黏度離開根件，但是黏度之實際值並非強烈地依賴於玻璃之本體或製程之溫度。因此，相比具有較低退火點之玻璃，具有較高退火點之玻璃通常要求高得多的等管溫度，僅僅為了匹配遞送及離開黏度。舉例而言，第3圖展示對應於 1140°C 及 1200°C 之黑體頻譜，該等溫度分別近似為針對Eagle XG[®]玻璃及Lotus[™]玻璃之等管(第2圖中之10)之根部處的溫度。約 $2.5\ \mu\text{m}$ 處之豎直線近似對應於紅外線截止之開始，在硼矽酸鹽玻璃中穿透進行光學吸收的近紅外線中之區域十分急劇地上升至幾乎高常數值。在比截止波長短之波長下，玻璃在介於 300 至 $400\ \text{nm}$ 之間之波長下明顯透射，UV截止。介於約 $300\ \text{nm}$ 至約 $2.5\ \mu\text{m}$ 之間， 1200°C 黑體相比 1140°C 黑體具有較大絕對能量，以及更大比例之總能量。由於玻璃在此波長範圍內明顯透射，玻璃在 1200°C 下之輻射熱損失遠遠大於玻璃在 1140°C 下之輻射熱損失。

【0041】 又，在不束縛於任何特定操作理論之情況下，威信由於輻射熱損失隨溫度增大，並且由於高退火點玻璃相比較低退火點玻璃通常在較高溫度下形成，中心根件與邊緣導向器之間之溫度差值通常隨玻璃之退火點增大。此可以與玻璃在等管或邊緣導向器上形成去玻化產品之趨勢具有直接關係。

【0042】 玻璃之液相溫度定義為若玻璃無限地固持在該溫度下則將出現晶相之最高溫度。液相黏度為玻璃在液相溫度下的黏度。為了完全避免等管上之去玻化，液相黏度足夠高可能為有幫助的，以便確保在液相溫度下或液相溫度附近玻璃不再在等管耐火材料或邊緣導向器材料上。

【0043】 實際上，極少無鹼玻璃具有期望幅度之液相黏度。有關適用於非晶矽應用(例如，Eagle XG®玻璃)之基板玻璃的經驗指出，邊緣導向器可持續地固持在某些無鹼玻璃之液相溫度以下高達 60° 的溫度下。然而應瞭解，具有較高退火點之玻璃將要求較高形成溫度，預期邊緣導向器將相對於中心根件溫度非常冷。用於追蹤此效果之有用度量為等管上之遞送溫度與玻璃之液相溫度 T_{liq} 之間之差值。在熔合製程中，通常期望遞送約 $35,000\text{ P}$ (T_{35k})下之玻璃。對於特定遞送溫度而言，使 $T_{35k} - T_{liq}$ 盡可能大可能為有用的，但對於諸如Eagle XG®玻璃之非晶矽基板而言，已發現，若 $T_{35k} - T_{liq}$ 為約 80° 或更高，則可進行延長之製造活動。隨著溫度升高， $T_{35k} - T_{liq}$ 必須亦增大，以使得對於接近 1300°C 之 T_{35k} 而言，使

$T_{35k} - T_{liq}$ 等於或大於約 100°C 可能為有幫助的。 $T_{35k} - T_{liq}$ 之最小有用值自約 1200°C 至約 1320°C 隨溫度近似線性地變化，並且可根據等式(1)表達。

$$\text{Minimum } T_{35k} - T_{liq} = 0.25 T_{35k} - 225 \quad (1)$$

其中所有溫度以 $^{\circ}\text{C}$ 計。因此，示例性玻璃之一個或多個實施例具有 $T_{35k} - T_{liq} > 0.25 T_{35k} - 225^{\circ}\text{C}$ 。

【0044】 此外，形成製程可能會要求玻璃具有高液相黏度。此舉為必要的，由此避免與玻璃之界面處的去玻化產品，並且使最終玻璃中之可見去玻化產品最小化。因此，對於針對特定片大小及厚度之與熔合相容之給定玻璃而言，調整製程以使得製造較寬或較厚片通常導致等管之任一端處的較低溫度。一些實施例具有較高液相黏度以為經由熔合製程之製造提供較大撓性。在一些實施例中，液相黏度大於或等於約 150 kP 。

【0045】 在液相黏度與熔合製程中之後續去玻化趨勢之間之關係的測試中，發明者已驚訝地發現，高遞送溫度(諸如示例性玻璃之高遞送溫度)通常相比具有較低退火點之典型 AMLCD 基板成分之情況要求較高液相黏度達長期生產。儘管不希望受理論束縛，咸信此由於晶體生長率隨著溫度升高而加速引起。熔合為基本上等黏性製程，因此相比較低黏性之玻璃，在一些固定溫度下較高黏性之玻璃可以藉由在較高溫度下熔合而形成。雖然一定程度之過度冷卻(在液相溫度以下之冷卻)可以在較低溫度下在玻璃中持續達延長週期，晶體生長率隨溫度提高，因此相比較

低黏性之玻璃，較高黏性之玻璃在較短時間週期中生長不可接受之等效量之去玻化產品。視形成之位置而定，去玻化產品可能會損害形成穩定性，並且將可見缺陷引入至最終玻璃中。

【0046】 要藉由熔合製程形成，玻璃成分之一個或多個實施例具有大於或等於約 150,000 P、或 175,000 P、或 200,000 P 之液相黏度。令人驚訝之結果在於在示例性玻璃之整個範圍內，有可能獲得足夠低之液相溫度以及足夠高之黏度，以使得玻璃之液相黏度相比其他成分異常高。

【0047】 本文所描述之玻璃成分中， SiO_2 用作基本玻璃形成劑。在特定實施例中， SiO_2 之濃度可大於 60 mol% 以向玻璃提供適用於平板顯示器玻璃（例如，AMLCD 玻璃）之密度及化學耐久性，以及液相溫度（液相黏度），此允許藉由下拉製程（例如，熔合製程）形成玻璃。就上限而言， SiO_2 濃度通常可小於或等於約 80 mol%，以便允許使用習知之高容量熔化技術來熔化批量材料，例如，耐火材料熔化器中之焦耳（Joule）熔化。隨著 SiO_2 之濃度提高，200 P 溫度（熔化溫度）通常升高。在各種應用中， SiO_2 濃度經調整以使得玻璃成分具有小於或等於 1,750 °C 之熔化溫度。在一些實施例中， SiO_2 濃度處於約 65 mol% 至約 75 mol% 之範圍內、或約 69 mol% 至約 73 mol% 之範圍內、或約 69 mol% 至約 74 mol% 之範圍內、或約 70 mol% 至 73 mol% 之範圍內、或約 68.84

至 74.07 mol% 之範圍內，或約 69.86 mol% 至約 72.13 mol% 之範圍內。

【0048】 Al_2O_3 為用於製作本文所述玻璃之另一玻璃形成劑。大於或等於 10 mol% 之 Al_2O_3 濃度向玻璃提供低液相溫度及高黏度，從而導致高液相黏度。使用至少 10 mol% Al_2O_3 亦改進玻璃之退火點及模數。為使比率 $(MgO + CaO + SrO + BaO) / Al_2O_3$ 大於或等於 1.0， Al_2O_3 濃度可以為約 15 mol% 以下。在一些實施例中， Al_2O_3 濃度處於約 12 至 14 mol% 之範圍內、或約 11 至約 14 mol% 之範圍內、或約 11 mol% 至約 13 mol% 之範圍內、或約 10.41 mol% 至約 14.07 mol% 之範圍內、或約 11.58 mol% 至約 13.01 mol% 之範圍內。在一些實施例中， Al_2O_3 濃度大於或等於約 10.0 mol%、10.5 mol%、11.0 mol%、11.5 mol%、12.0 mol%、12.5 mol% 或 13.0 mol%，同時 $(MgO + CaO + SrO + BaO) / Al_2O_3$ 之比率維持在大於或等於約 1.0。

【0049】 本揭示案之一些實施例具有大於約 83 GPa、或 83.5 GPa、或 84 GPa、或 84.5 GPa 或 85 GPa 之模數。

【0050】 鋁矽酸鹽玻璃製品之一些實施例之密度小於約 2.7 g/cc、或 2.65 g/cc、或 2.61 g/cc。在各種實施例中，密度處於約 2.48 g/cc 至約 2.65 g/cc 之範圍內。

【0051】 B_2O_3 為玻璃形成劑及助熔劑兩者，該助熔劑輔助熔化並且降低熔化溫度。此對液相溫度與黏度兩者有影響。增多 B_2O_3 可用於提高玻璃之液相黏度。為了達成此等效果，一個或多個實施例之玻璃成分可具有等於或大於 0.01 mol% 之 B_2O_3 濃度。如上文針對 SiO_2 所論述，玻璃耐久性對於 LCD 應用至關重要。可藉由稍稍升高鹼土氧化物之濃度並且顯著降低 B_2O_3 含量來控制耐久性。當 B_2O_3 增多時，退火點降低，因此可能有助於將 B_2O_3 含量保持為低於其在非晶矽基板中之典型濃度。因此，在一些實施例中，玻璃成分具有約 0.0 至 3 mol%、或大於 0 至約 3 mol%、或約 0.0 至約 1 mol%、或約 0 至約 2 mol% 之範圍內的 B_2O_3 濃度。

【0052】 Al_2O_3 及 B_2O_3 濃度可經選擇作為一對來提高退火點、提高模數、改進耐久性、降低密度、以及降低熱膨脹係數 (coefficient of thermal expansion; CTE) 而同時維持玻璃之熔化及形成特性。

【0053】 舉例而言，假設， B_2O_3 之增多以及 Al_2O_3 之對應降低可有助於獲得較低之密度及 CTE，而 Al_2O_3 之增多以及 B_2O_3 之對應降低可有助於提高退火點、模數及耐久性，而 Al_2O_3 之增多並未將 $(MgO + CaO + SrO + BaO) / Al_2O_3$ 比率降低至約 1.0 以下。對於約 1.0 以下之 $(MgO + CaO + SrO + BaO) / Al_2O_3$ 比率，歸因於二氧化矽原料之晚期熔化，可能難以或不可能自玻璃移除氣體內含物。此外，當

$(MgO + CaO + SrO + BaO) / Al_2O_3 \leq 1.05$ 時，富鋁紅柱石、鋁矽酸鹽晶體可呈現液相。一旦富鋁紅柱石作為液相存在，液相之成分敏感度大幅提高，並且富鋁紅柱石去玻化產品不僅生長非常快速，而且一旦建立就非常難以移除。因此，在一些實施例中，玻璃成分具有 $(MgO + CaO + SrO + BaO) / Al_2O_3 \geq 1.0$ (或大於或等於約 1.0)。在各種實施例中，玻璃具有 $(MgO + CaO + SrO + BaO) / Al_2O_3 \geq 1.05$ (或大於或等於約 1.05)，或介於約 1 至約 1.25 之間。

【0054】 在一個或多個實施例中，用於 AMLCD 應用之玻璃具有約 3.0 ppm 至約 4.0 ppm 之範圍內、或約 3.2 ppm 至 3.9 ppm 之範圍內、或約 3.23 ppm 至約 3.88 ppm 之範圍內的熱膨脹係數 (coefficient of thermal expansion; CTE) (22 - 300 °C)。

【0055】 除了玻璃形成劑 (SiO_2 、 Al_2O_3 及 B_2O_3) 以外，本文所述之玻璃亦包括鹼土氧化物。在一個實施例中，至少三種鹼土氧化物為玻璃成分之部分，例如， MgO 、 CaO 、及 BaO ，以及任選地， SrO 。鹼土氧化物向玻璃提供對熔化、澄清、形成及最終使用至關重要之各種特性。因此，要在此等態樣改進玻璃效能，在一個實施例中， $(MgO + CaO + SrO + BaO) / Al_2O_3$ 比率大於或等於約 1.0。隨著此比率提高，黏度相比液相溫度易於更穩健地提高，因此愈加難以獲得 $T_{35k} - T_{liq}$ 之適當高值。因此，在另一實施例中，比率

$(MgO + CaO + SrO + BaO) / Al_2O_3$ 小於或等於約 2。在一些實施例中， $(MgO + CaO + SrO + BaO) / Al_2O_3$ 比率處於約 1 至約 1.2 之範圍內、或約 1 至約 1.16 之範圍內、或約 1.1 至約 1.6 之範圍內。在詳細實施例中， $(MgO + CaO + SrO + BaO) / Al_2O_3$ 比例小於約 1.7、或 1.6、或 1.5。

【0056】 對於本揭示案之某些實施例而言，鹼土氧化物可視為實際上單個成分分量。這是因為它們對黏彈性特性、液相溫度及液相關係之影響相比玻璃形成氧化物 SiO_2 、 Al_2O_3 及 B_2O_3 定性地更類似於彼此。然而，鹼土氧化物 CaO 、 SrO 及 BaO 可形成長石礦物質、尤其鈣長石 ($CaAl_2Si_2O_8$) 及鋇長石 ($BaAl_2Si_2O_8$) 及其載鋇 (strontium-bearing) 固體溶液，但是 MgO 在很大程度上並不參與此等晶體。因此，當長石晶體已經處於液相時，追加 MgO 可以用以相對於晶體穩定液體，因此降低液相溫度。同時，黏度曲線通常變得較陡，從而降低熔化溫度同時對低溫黏度影響較小或沒有影響。

【0057】 發明者已發現，添加少量 MgO 可以藉由降低熔化溫度而有益於熔化，藉由降低液相溫度並且提高液相黏度而有益於形成，而同時保留高退火點，因此保留低壓實。在各種實施例中，玻璃成分包括約 4 mol% 至約 8 mol% 之範圍內、或約 4 mol% 至約 7 mol% 之範圍內、或約 3.44 mol% 至約 7.45 mol% 之範圍內、或約 4.44 mol% 至約 6.45 mol% 之範圍內的一定量 MgO 。

【0058】發明者已驚訝地發現，對於具有 $T_{35k} - T_{liq}$ 之適當高值的玻璃而言，MgO 相對於其他鹼土之比率， $MgO / (MgO + CaO + SrO + BaO)$ ，落入相對狹窄之範圍。如上文所述，添加 MgO 可使長石礦物質不穩定，因此使液體及較低液相溫度穩定。然而，一旦 MgO 達到某個位準，富鋁紅柱石、 $Al_6Si_2O_{13}$ 可得以穩定，因此提高液相溫度並且降低液相黏度。此外，MgO 之較高濃度易於降低液體之黏度，因此即使液相黏度在添加 MgO 後保持不變，最終情況為液相黏度將降低。因此，在另一實施例中， $0.20 < MgO / (MgO + CaO + SrO + BaO) \leq 0.40$ ，或者在一些實施例中， $0.22 \leq MgO / (MgO + CaO + SrO + BaO) \leq 0.37$ 。在此等範圍內，MgO 可以相對於玻璃形成劑及其他鹼土氧化物改變以使得與獲得其他期望特性一致之 $T_{35k} - T_{liq}$ 的值最大化。

【0059】在不束縛於任何特定操作理論之情況下，威信玻璃成分中存在之氧化鈣可產生針對平板應用、尤其 AMLCD 應用之大多數期望範圍內的低液相溫度(高液相黏度)、高退火點及模數以及 CTE。此亦有利地有助於化學耐久性，並且與其他鹼土氧化物相比，作為批量材料相對廉價。然而，在高濃度下，CaO 提高密度及 CTE。此外，在充分低之 SiO_2 濃度下，CaO 可以使鈣長石穩定，因此降低液相黏度。因此，在一個或多個實施例中，CaO 濃度可大於或等於 4.0 mol%。在各種實施例中，玻璃成

分之CaO濃度處於約5 mol%至約10 mol%之範圍內、或約5 mol%至約6 mol%之範圍內、或約5 mol%至約7 mol%之範圍內、或約4.19 mol%至約8.23 mol%之範圍內、或約5.53 mol%至約7.23 mol%之範圍內。

【0060】 SrO與BaO兩者可有助於低液相溫度(高液相黏度)，因此，本文所述之玻璃將通常含有此等氧化物中之至少兩種。然而，此等氧化物之選擇及濃度經選擇以避免CTE及密度之提高，以及模數及退火點之降低。SrO及BaO之相對比例可經平衡以使得獲得物理特性及液相黏度之適當組合，以使得可藉由下拉製程形成玻璃。在各種實施例中，玻璃包括約0至約5 mol%、或約3至約4 mol%、或大於0至約3 mol%之範圍內、或約0 mol%至約3.36 mol%之範圍內、或約0.09 mol%至約1.67 mol%之範圍內的SrO。在一個或多個實施例中，玻璃包括約0至約5 mol%、或自1至約5 mol%、或約0.91至約5.59 mol%、或約2.92 mol%至約4.57 mol%之範圍內的BaO。

【0061】 為了總結本揭示案之中心分量之效應/效果，SiO₂為基本玻璃形成劑。Al₂O₃及B₂O₃亦為玻璃形成劑，並且可選擇為一對，其中，例如增加B₂O₃並且對應地減少Al₂O₃用於獲得較低密度及CTE，而增加Al₂O₃並且對應地減少B₂O₃用於提高退火點、模數、及耐久性，假設Al₂O₃之增加並不降低RO/Al₂O₃比率約1.0以下，其中RO = (MgO + CaO + SrO + BaO)。若比率變得

過低，則可溶性被折衷，亦即，熔化溫度變得過高。 B_2O_3 可用於拉低熔化溫度，但是高位準之 B_2O_3 損害退火點。

【0062】 除了可溶性及退火點考慮，對於AMLCD應用而言，玻璃之CTE應與矽之CTE相容。為了達成此類CTE值，示例性玻璃可控制玻璃之RO含量。對於給定 Al_2O_3 含量，控制RO含量對應於控制RO/ Al_2O_3 比率。實際上，若RO/ Al_2O_3 比率低於約1.6，則生產出具有適當CTE之玻璃。

【0063】 除了此等考慮，玻璃較佳由例如熔合製程之下拉製程形成，此意謂玻璃之液相黏度需要相對高。個別鹼土在此態樣中起重要作用，因為它們使原本會形成之晶相不穩定。 BaO 及 SrO 對控制液相黏度特別有效，並且出於至少這一目的而包括在示例性玻璃中。如下文呈現之實例中所例示，鹼土之各種組合將生產具有高液相黏度之玻璃，其中滿足RO/ Al_2O_3 比率約束之全部鹼土需要達成低熔化溫度、高退火點、及適當CTE。在一些實施例中，液相黏度大於或等於約150 kP。

【0064】 除了所述分量以外，本文所述之玻璃成分可包括各種其他氧化物以便調整玻璃之各種物理、熔化、澄清及形成屬性。此類其他氧化物之實例包括，但不限於， TiO_2 、 MnO 、 Fe_2O_3 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 MoO_3 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 及 CeO_2 以及其他稀土氧化物及磷酸鹽。在一個實施例中，此等氧化物中之每一者的量可小於或等於2.0 mol%，並且總組合濃度可小於或等於5.0

mol%。在一些實施例中，玻璃成分包括以約0至約2 mol%、或約0至約1 mol%之範圍內之量的ZnO、Y₂O₃、及/或ZrO₂。本文所述之玻璃成分亦可包括與批量材料相關聯及/或藉由熔化、澄清、及/或用於生產玻璃之形成設備引入至玻璃的各種污染物，特定而言，Fe₂O₂及ZrO₂。由於使用氧化錫電極之焦耳熔化及/或經由例如SnO₂、SnO、SnCO₃、SnC₂O₂等等之含錫材料之配料，玻璃亦可含有SnO₂。

【0065】 玻璃成分通常為無鹼的；然而，玻璃可含有一些鹼污染物。在AMLCD應用之情況下，期望將鹼位準保持為0.1 mol%以下，以便避免經由鹼離子自玻璃擴散之TFT之矽而對薄膜電晶體(thin film transistor; TFT)效能產生不利影響。如本文所使用，「無鹼玻璃」為總鹼濃度小於或等於0.1 mol%之玻璃，其中總鹼濃度為Na₂O、K₂O、及Li₂O濃度之總和。在一個實施例中，總鹼濃度小於或等於0.1 mol%。

【0066】 如上文所論述，大於或等於1.0之(MgO+CaO+SrO+BaO)/Al₂O₃比率改進澄清，亦即，自熔化批量材料移除氣體內含物。此改進允許使用環境友好之澄清包裝。舉例而言，基於氧化物，本文所述之玻璃成分可具有以下成分特徵中之一者或多者或全部：
(i) 至多0.05 mol%之As₂O₃濃度；(ii) 至多0.05 mol%之Sb₂O₃濃度；(iii) 至多0.25 mol%之SnO₂濃度。

【0067】 As_2O_3 為 AMLCD 玻璃之有效高溫澄清劑，並且在本文所述之一些實施例中， As_2O_3 因為其優良之澄清特性而用於澄清。然而， As_2O_3 為有毒的，並且要求玻璃製造製程期間之特殊處置。因此，在特定實施例中，執行澄清，然而並不使用實質量之 As_2O_3 ，亦即，成品玻璃具有至多 0.05 mol% As_2O_3 。在一個實施例中，並無 As_2O_3 特意用於玻璃之澄清。在此類情況下，由於批量材料及 / 或熔化批量材料所使用之設備中存在之污染物，成品玻璃通常將具有至多 0.005 mol% As_2O_3 。

【0068】 儘管毒性不如 As_2O_3 ， Sb_2O_3 亦有毒，並且要求特殊處置。此外，與使用 As_2O_3 或 SnO_2 作為澄清劑之玻璃相比， Sb_2O_3 提高密度、提高 CTE，並且降低退火點。因此，在特定實施例中，執行澄清，然而並不使用實質量之 Sb_2O_3 ，亦即，成品玻璃具有至多 0.05 mol% Sb_2O_3 。在另一個實施例中，並無 Sb_2O_3 特意用於玻璃之澄清。在此類情況下，歸因於批量材料及 / 或熔化批量材料所使用之設備中存在之污染物，成品玻璃將具有至多 0.005 mol% Sb_2O_3 。

【0069】 與 As_2O_3 及 Sb_2O_3 澄清相比，錫澄清（亦即， SnO_2 澄清）較低效，但是 SnO_2 為不具有已知有害特性之遍存材料。另外，許多年來， SnO_2 已經由在此類玻璃之批量材料之焦耳熔化中使用氧化錫電極而成為 AMLCD 玻璃之分量。AMLCD 玻璃中存在 SnO_2 並未導致在液晶顯示器之製造中有關使用此等玻璃之任何已知

之不利效果。然而， SnO_2 之高濃度並非較佳的，因為此可導致在AMLCD玻璃中形成晶體缺陷。在一個實施例中，成品玻璃中 SnO_2 之濃度小於或等於0.25 mol%。

【0070】 在一些實施例中，意外地發現，本文所述之較高黏度玻璃可允許較高濃度之 SnO_2 ，而並不會對玻璃函數任何有害效果。舉例而言，習知智者將告知吾人，具有高退火點之玻璃導致高熔化溫度。此類高熔化溫度可導致各別玻璃中之較差內含物品質。要解決此類內含物品質，可添加澄清器；然而，歸因於 SnO_2 在玻璃中之結晶，具有低黏度之玻璃通常並不允許添加 SnO_2 。然而，如本文所描述之示例性玻璃可擁有導致較高形成溫度之較高黏度，因此從而允許更高濃度之澄清劑添加至玻璃，藉此導致較少內含物。簡而言之，吾人發現，藉由改變示例性玻璃之成分來創建較高製程溫度，可添加更大量之澄清劑以在結晶發生之前移除內含物。因此，示例性玻璃可包括濃度介於0.001 mol%至0.5 mol%之間並且 T_{35kP} 大於或等於約1270°C、大於或等於約1280°C、或大於或等於約1290°C的 SnO_2 。另一示例性玻璃可包括濃度介於0.001 mol%至0.5 mol%之間並且 T_{200P} 大於或等於約1650°C、大於或等於約1660°C、或大於或等於約1670°C的 SnO_2 。另一示例性玻璃可包括濃度介於0.001 mol%至0.5 mol%之間並且 T_{35kP} 大於或等於約1270°C、大於或等於約1280°C、或大於或等於約1290°C並且 T_{200P} 大於或等於約1650°C、大於或等於約

1660°C、或大於或等於約1670°C的 SnO_2 。又一示例性玻璃可包括包括濃度介於0.001 mol%至0.5 mol%之間並且液相溫度大於約1150°C、大於約1165°C、或大於約1170°C的 SnO_2 。此類玻璃亦可具有如上文所論述之 T_{35kP} 及/或 T_{200P} 。當然，由於使用氧化錫電極之焦耳熔化及/或經由例如 SnO_2 、 SnO 、 SnCO_3 、 SnC_2O_2 等等之含錫材料之配料， SnO_2 可提供至玻璃。

【0071】 錫澄清可單獨使用或與其他澄清技術組合使用(若需要)。舉例而言，錫澄清可與鹵化物澄清(例如，溴澄清)組合。其他可能組合包括，但不限於，錫澄清加上硫酸鹽、硫化物、氧化銻、機械起泡，及/或真空澄清。預期此等其他澄清技術可單獨使用。在特定實施例中，將 $(\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比率及個別鹼土濃度維持在上文所述之範圍內使得澄清製程更易於執行並且更有效。

【0072】 本文所述之玻璃可使用所屬領域中已知之各種技術來製造。在一個實施例中，使用諸如熔合下拉製程之下拉製程來製作玻璃。在其他實施例中，使用浮製製程製作玻璃。在一個實施例中，本文描述一種用於生產無鹼玻璃片之方法，製造製程包括選擇、熔化、以及澄清配料材料，由此使得構成片之玻璃包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 CaO 以及 BaO ，並且基於氧化物，包括大於或等於1.0之 $(\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比率。

【0073】 美國專利第5,785,726號(Dorfeld等人)、美國專利第6,128,924號(Bange等人)、美國專利第5,824,127號(Bange等人),以及美國專利第7,628,038號及第7,628,039號(De Angelis等人)揭示用於製造無砷玻璃之製程。美國專利第7,696,113號(Ellison)揭示一種用於製造無砷無銻玻璃的製程。使用鐵及錫以最小化氣體內含物。

【0074】 一些實施例涉及包括以基於氧化物之莫耳百分比計之以下各項的玻璃： SiO_2 65-75、 Al_2O_3 12-14、 B_2O_3 0-3、 MgO 4-8、 CaO 5-10、 SrO 0-5,以及包括 Y_2O_3 、 ZrO_2 及 ZnO 0-2之其他氧化物。在一些實施例中,玻璃包括以基於氧化物之莫耳百分比計之以下各項： SiO_2 69-73、 Al_2O_3 12-14、 B_2O_3 0-3、 MgO 4-7、 CaO 5-6、 SrO 3-4以及包括 Y_2O_3 、 ZrO_2 、以及 ZnO 0-1之其他氧化物。在一些實施例中,玻璃具有大於 760°C 之應變點。在一些實施例中,玻璃在低於 1650°C 之溫度下具有200 Poise(泊)。在一些實施例中,玻璃具有 1300°C 以下之液相溫度。在一些實施例中,玻璃具有大於20,000 P之液相黏度。在一些實施例中,玻璃具有大於85 GPa之楊氏模數。在一些實施例中,玻璃具有大於 $33 \text{ GPa}/\text{g}/\text{cm}^3$ 之比模數。

【0075】 一些實施例涉及包括以基於氧化物之莫耳百分比計之以下各項的玻璃： SiO_2 69-74、 Al_2O_3 11-14、 B_2O_3 0-3、 MgO 4-7、 CaO 5-7、 SrO 0-3、以及1-5%

B a O。在一些實施例中，玻璃包括以基於氧化物之莫耳百分比計之以下各項：**S i O₂** 70-73、**A l₂ O₃** 11-14、**B₂ O₃** 0-1、**M g O** 4-7、**C a O** 5-7、**S r O** 0-3、以及1-5% **B a O**。在一些實施例中，玻璃具有大於752°C之應變點。在一些實施例中，玻璃具有1300°C以下之液相溫度。在一些實施例中，玻璃具有大於20,000 P之液相黏度。在一些實施例中，玻璃具有大於83.56 GPa之楊氏模數。在一些實施例中，玻璃具有大於32 GPa/g/cm³之比模數。

【0076】 一些實施例涉及包括以基於氧化物之莫耳百分比計之以下各項的玻璃：**S i O₂** 68.84-74.07、**A l₂ O₃** 10.41-14.87、**B₂ O₃** 0-2、**M g O** 3.44-7.45、**C a O** 4.19-8.23、**S r O** 0-3.36、**B a O** 0.91-5.59，以及**S n O₂** 0.09-0.2%。在一些實施例中，玻璃包括以基於氧化物之莫耳百分比計之以下各項：**S i O₂** 69.86-72.13、**A l₂ O₃** 11.58-13.01、**B₂ O₃** 0-1、**M g O** 4.44-6.45、**C a O** 5.53-7.23、**S r O** 0.09-1.67、**B a O** 2.92-4.57、以及**S n O₂** 0.09-0.1%。在一些實施例中，玻璃具有大於760°C之應變點。在一些實施例中，玻璃在低於1650°C之溫度下具有200 Poise(泊)。在一些實施例中，玻璃具有1300°C以下之液相溫度。在一些實施例中，玻璃具有大於20,000 P之液相黏度。在一些實施例中，玻璃具有大於85 GPa之楊氏模數。在一些實施例中，玻璃具有大於33 GPa/g/cm³之比模數。

【0077】 一些實施例涉及包括基於氧化物之莫耳百分比計之 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、以及 BaO 並且具有藉由以下關係定義之楊氏模數的玻璃： $78 \text{ GPa} \leq 69.91973399947 + 0.803977834357368 * \text{Al}_2\text{O}_3 - 0.906331789808018 * \text{B}_2\text{O}_3 + 0.773177760652988 * \text{MgO} + 0.358794596568283 * \text{CaO} + 0.0167545708595792 * \text{SrO} - 0.382565908440928 * \text{BaO} \leq 90 \text{ GPa}$ 。一些實施例涉及包括基於氧化物之莫耳百分比計之 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、以及 BaO 並且具有藉由以下關係定義之退火溫度的玻璃： $750 \text{ }^\circ\text{C} < 854.140323860904 + 4.46948220485465 * \text{Al}_2\text{O}_3 - 14.4689626526177 * \text{B}_2\text{O}_3 - 5.91884532478309 * \text{MgO} - 5.94752853843398 * \text{CaO} - 5.85611498931903 * \text{SrO} - 6.03112833503798 * \text{BaO} \leq 860 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

【0078】 應瞭解，各種所揭示實施例可以涉及結合特定實施例描述之特定特徵、元件或步驟。亦應瞭解，儘管關於一個特定實施例描述特定特徵、元件或步驟，特定特徵、元件或步驟可以各種未例示之組合或排列與替代實施例互換或組合。

【0079】 亦應瞭解，如本文所使用，術語「該」、「一」、或「一個」意謂「至少一個」，並且不應限於「僅一個」，除非明確指示相反。

【0080】 範圍可在本文中表達為自「約」一個特定值及/或至「約」另一特定值。當表達此類範圍時，實例包括自一個特定值及/或至另一特定值。類似地，當值藉由使用先行詞「約」表達為近似時，應瞭解，特定值形成另一態樣。應進一步瞭解，範圍中之每一範圍之端點與另一端點相關時有意義，而獨立於另一端點時也有意義。

【0081】 如本文中使用的術語「實質」、「實質上」及其變體意在指出所描述之特徵等於或近似等於值或描述。此外，「實質上類似」意在表示兩個值相等或近似相等。在一些實施例中，「實質上類似」可以表示值在彼此之約10%之範圍內，諸如在彼此之約5%之範圍內，或在彼此之約2%之範圍內。

【0082】 除非另有明確陳述，完全並非意在本文所陳述之任何方法理解為要求步驟以具體次序執行。因此，在方法請求項並未實際敘述次序後跟有其步驟，或並未在申請專利範圍或描述中明確陳述步驟受限於具體次序的情況下，完全並非意在推斷出任何特定次序。

【0083】 雖然特定實施例之各種特徵、元件或步驟可以使用過渡短語「包括」來揭示，應瞭解，暗示包括可以使用過渡短語「組成」或「基本上組成」描述之特徵、元件或步驟的替代實施例。因此，舉例而言，包括A + B + C的設備之暗示替代實施例包括設備由A + B + C組成之實施例以及設備由A + B + C基本上組成之實施例。

【0084】 熟習此項技術者將明白，在不脫離本揭示案之精神及範疇的情況下，可對本揭示案做出修改及變化。雖然熟習此項技術者可以想到併入有本揭示案之精神及物質的所揭示實施例之修改、組合、子組合及變體，本揭示案應理解為包括附隨申請專利範圍及其等效物之範疇內的全部內容。

實例

【0085】 下文陳述以下實例以例示根據所揭示之標的方法及結果。此等實例並非意在包括本文所揭示之標的所有實施例，而是意在例示代表性方法及結果。此等實例並非意在排除熟習此項技術者顯而易見之本揭示案之等效物及變體。

【0086】 已努力確保關於數值(例如，量、溫度、等)之準確性，但應慮及一些誤差及偏差。除非另有指示，否則溫度以 $^{\circ}\text{C}$ 計，或處於周圍溫度，並且壓力處於或接近大氣壓。成分本身以基於氧化物之莫耳百分比給出，並且經正規化至100%。存在反應條件之多種變體及組合，例如，分量濃度、溫度、壓力以及可用於最佳化自所描述之製程獲得之產品純度及良率的其他反應範圍及條件。最佳化此類製程條件將僅要求合理且常規之實驗。

【0087】 表1中所述之玻璃特性係根據玻璃領域中習知之技術來判定的。因此，溫度範圍 $25-300^{\circ}\text{C}$ 內熱膨脹之線性係數(coefficient of thermal expansion; CTE)以ppm表達，並且退火點以 $^{\circ}\text{C}$ 表達。根據纖維伸長技術

(分別為ASTM參考文獻E228-85及C336)來判定CTE及退火點。經由阿基米德(Archimedes)方法(ASTM C693)來量測以 g/cm^3 計之密度。採用擬合經由旋轉圓柱黏度測定法(ASTM C965-81)量測之高溫黏度數據的富爾丘方程，計算以 $^{\circ}\text{C}$ 計之熔化溫度(定義為玻璃熔體顯示200 P之黏度的溫度)。藉由束偏轉黏度計(*beam bending viscometer*; BBV)量測應變點及退火點，並且根據ASTM C965規程(B)，藉由旋轉圓柱黏度測定法來量測玻璃軟化點(對應於等於 $10^{7.6}$ P之玻璃黏度的溫度)以上之高溫黏度(*high temperature viscosity*; HTV)。

【0088】 使用ASTM C829-81之標準梯度船液相方法來量測以 $^{\circ}\text{C}$ 計之玻璃之液相溫度。此涉及將壓碎之玻璃製品置於鉑船中，將船置於其中一個區域為梯度溫度之爐子中，在適當溫度區域中加熱船達24小時，以及藉助顯微鏡檢查判定晶體在玻璃內部出現之最高溫度。更具體而言，自Pt船以單件移除玻璃樣品，並且使用偏光顯微術來檢查以便識別已抵抗Pt及空氣界面並且在樣品內部形成之晶體之位置及本質。因為爐子之梯度眾所周知，在 $5-10^{\circ}\text{C}$ 之範圍內可極好地估計溫度vs.位置。採用在樣品之內部部分觀測到晶體之溫度來表示玻璃之液相(針對對應之測試週期)。有時測試進行較長時間(例如，72小時)，以便觀察較慢生長期。依據液相溫度及富爾丘方程之係數判定以P計之液相黏度。

【0089】 使用 A S T M E 1 8 7 5 - 0 0 e 1 中陳述之一般類型的諧振超音波光譜學技術來判定以 G P a 計之楊氏模數值。

【0090】 示例性玻璃展示於表 1 中。如表 1 中可見，示例性玻璃具有使玻璃適用於諸如 A M L C D 基板應用之顯示器應用並且更特定而言，適用於低溫多晶矽及氧化物薄膜電晶體應用的密度、退火點及楊氏模數值。儘管表 1 中未展示，玻璃在酸及鹼介質中具有有的耐久性類似於自商用 A M L C D 基板獲得之耐久性，並且適用於 A M L C D 應用。示例性玻璃可使用下拉技術來形成，並且特定而言，經由前述標準，與熔合製程相容。

【0091】 使用市售沙作為二氧化矽來源，軋磨以使得 9 0 w t % 穿過標準美國 1 0 0 篩孔篩來製備表 1 之示例性玻璃。礬土為氧化鋁之來源，方鎂石為 M g O 之來源、石灰石為 C a O 之來源，碳酸鋇、硝酸鋇或其混合物為 S r O 之來源，碳酸鋇為 B a O 之來源，並且錫 (I V) 氧化物為 S n O ₂ 之來源。徹底混合原料，裝載至懸置在由碳化矽熱棒加熱之爐子中的鉑容器中，在 1 6 0 0 與 1 6 5 0 ° C 之間之溫度下熔化並攪拌若干小時以便確保均一性，並且穿過鉑容器之基部之孔口遞送。玻璃之所得餅件在退火點或退火點附近進行退火，並且經受各種實驗方法以判定物理、黏性及液相屬性。

【0092】 此等方法並不唯一，並且表 1 之玻璃可使用熟習此項技術者熟知之標準方法來製備。此類方法包括連續熔化製程，諸如將在連續熔化製程中執行的，其中用於連續

熔化製程中之熔化器係藉由氣體、藉由電力或其之組合來加熱。

【0093】 適用於生產示例性玻璃之原料包括市售沙作為 SiO_2 之來源；氧化鋁、氫氧化鋁、氧化鋁之含水形式、以及各種鋁矽酸鹽、硝酸鹽及鹵化物作為 Al_2O_3 之來源；硼酸、無水硼酸及氧化硼作為 B_2O_3 之來源；方鎂石、白雲石(亦為 CaO 之來源)、氧化鎂、碳酸鎂、氫氧化鎂、以及各種形式之矽酸鎂、鋁矽酸鹽、硝酸鹽以及鹵化物作為 MgO 之來源；石灰石、文石、白雲石(亦為 MgO 之來源)、鈣矽石、以及各種形式之矽酸鈣、鋁矽酸鹽、硝酸鹽以及鹵化物作為 CaO 之來源；以及氧化物、碳酸鹽、硝酸鹽以及錫及鋇之鹵化物。若化學澄清劑為期望的，則可添加錫作為 SnO_2 、作為與另一主要玻璃分量(例如， CaSnO_3)之混合氧化物，或在氧化條件下作為 SnO 、草酸錫、錫鹵化物、或熟習此項技術者已知之錫之其他化合物。

【0094】 表 1 中之玻璃含有作為澄清劑之 SnO_2 ，但是亦可採用其他化學澄清劑以獲得針對 TFT 基板應用之品質充分之玻璃。舉例而言，示例性玻璃可採用 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 CeO_2 、 Fe_2O_3 及鹵化物中之任何一者或組合作為審慎添加物，以便促進澄清，並且上述各者中之任一者可與實例中所展示之 SnO_2 化學澄清劑結合使用。其中， As_2O_3 及 Sb_2O_3 通常識別為有害材料，在諸如玻璃製造或 TFT 面板之處理過程中產生之廢棄流中經受控制。因

此，需要個別地或結合不超過 0.005 mol% 來限制 As_2O_3 及 Sb_2O_3 的濃度。

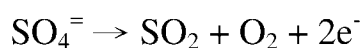
【0095】 除了審慎地併入至示例性玻璃之元素以外，週期表中幾乎所有穩定元素以一定位準存在於玻璃中，經由原料中低位準之污染物，經由製造製程中耐火材料及珍貴金屬之高溫腐蝕，或經由以低位準審慎引入，以微調最終玻璃之屬性。舉例而言，鋯可以經由與富鋯耐火材料之交互作用而引入為污染物。作為另一實例，鉑及銻可以經由與珍貴金屬之交互作用而引入。作為另一實例，銑可以引入為原料中之混入物，或者審慎地添加以加強對氣體內含物之控制。作為另一實例，錳可以經引入以控制色彩或加強對氣體內含物之控制。作為另一實例，鹼可以存在為 Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O 之組合濃度以至多約 0.1 mol% 之位準的混入分量。

【0096】 氫不可避免地以羥基陰離子 OH^- 之形式存在，並且該存在可經由標準紅外線光譜學技術來確定。所溶解之羥基離子顯著地並且非線性地影響示例性玻璃之退火點，因此獲得期望退火點，可能有必要調整主要氧化物分量之濃度以便補償。羥基離子濃度可經由選擇原料或選擇熔化系統而在一定程度上進行控制。舉例而言，硼酸為羥基之主要來源，並且以氧化硼替代硼酸可為控制最終玻璃中之羥基濃度的有用方式。相同推論施加至包括羥基離子、水合物、或包括物理吸附式或化學吸附式水分子之化合物的其他潛在原料。若在熔化製程中使用燃燒器，則羥

基離子亦可經由燃燒天然氣產生之燃燒產品及相關烴引入，因此可以期望熔化中使用之能量自燃燒器轉移至電極以便補償。另外，吾人可以代替採用調整主要氧化物分量之迭代製程，由此補償所溶解之羥基離子之有害影響。

【0097】 硫通常存在於天然氣中，並且為許多碳酸鹽、硝酸鹽、鹵化物以及氧化物原料中之混入物分量。在 SO_2 之形式中，硫可能是氣體內含物之困擾性來源。形成富 SO_2 缺陷之趨勢可藉由控制原料中之硫位準，並且藉由將低位準之相對還原之多價陽離子併入至玻璃基質來管理至顯著程度。雖然不希望受理論束縛，看似富 SO_2 氣體內含物主要經由還原玻璃中所溶解之硫酸鹽 (SO_4^-) 而出現。示例性玻璃之升高之鋇濃度看似提高熔化早期玻璃中之硫滯留，但是如上文所述，鋇經要求以獲得低液相溫度，因此獲得高 $T_{35k} - T_{liq}$ 及高液相黏度。審慎地將原料中之硫位準控制在低位準為減少玻璃中所溶解之硫 (假定為硫酸鹽) 的有用方式。特定而言，硫較佳地在批量材料中以重量計小於 200 ppm，並且更佳地在批量材料中以重量計小於 100 ppm。

【0098】 還原多價電子亦可用以控制示例性玻璃形成 SO_2 起泡之趨勢。雖然不希望受理論束縛，此等元素用作抑制用於硫酸鹽還原作用之電動勢的潛在電子施體。硫酸鹽還原作用可根據半反應撰寫，諸如



其中 e^- 表示電子。針對半反應之「平衡常數」為

$$K_{c,q} = [\text{SO}_2][\text{O}_2][e^-]^2 / [\text{SO}_4^-]$$

其中括號表示化學活性。理想地，吾人希望強制反應，以便自 SO_2 、 O_2 及 $2e^-$ 生成硫酸鹽。添加硝酸鹽、過氧化物、或其他富氧原料可以有所幫助，但是亦可能抵抗熔化早期之硫酸鹽還原作用，此可能抵消首先添加之益處。 SO_2 在大多數玻璃中具有極低之溶解度，並且因此添加至玻璃熔化製程很不實用。可經由還原多價電子來「添加」電子。舉例而言，針對二價鐵 (Fe^{2+}) 之適當推電子半反應表達為：



【0099】 電子之此「活性」可強制硫酸鹽還原作用反應至左側，從而使 SO_4^- 在玻璃中穩定。適合之還原多價電子包括，但不限於， Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Sb^{3+} 、 As^{3+} 、 V^{3+} 、 Ti^{3+} ，以及熟習此項技術者所熟悉之其他電子。在每種情況下，使此類分量之濃度最小化可能很重要，由此避免對玻璃之色彩之有害影響，或者在 As 及 Sb 之情況下，避免以足夠高之位準添加此類分量，從而使終端使用者之廢物管理複雜化。

【0100】 除了示例性玻璃之主要氧化物分量、上文提及之次要或混入物成分以外，鹵化物可以以各種位準存在為經由原料選擇引入之污染物，或用於消除玻璃鹵化物中之氣體內含物之審慎分量。作為澄清劑，鹵化物可以約 0.4 mol% 或更低之位準併入，儘管通常期望使用較低量(若可能)以避免排氣處置設備之腐蝕。在一些實施例中，個

別鹵化物元素之濃度處於針對個別鹵化物以重量計處於約 200 ppm 以下，或針對所有鹵化物元素之總和以重量計處於約 800 ppm 以下。

【0101】除了此等主要氧化物分量、次要及混入物分量、多價電子及鹵化物澄清劑以外，併入低濃度之其他無色氧化物分量以達成期望之物理、光學或黏彈性特性可能為有用的。此類氧化物包括，但不限於， TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 MoO_3 、 WO_3 、 ZnO 、 In_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Bi_2O_3 、 GeO_2 、 PbO 、 SeO_3 、 TeO_2 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、以及熟習此項技術者已知其他氧化物。經由調整示例性玻璃之主要氧化物分量之相對比例的迭代製程，可添加此類無色氧化物達至多約 2 mol% 之位準而不對退火點、 $T_{35k} - T_{liq}$ 或液相黏度產生不可接受之影響。

【0102】表 1 展示根據一些實施例之玻璃之實例。

表 1

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	72.41	72.03	71.67	72.26	70.86	70.37
Al ₂ O ₃	12.53	12.48	12.35	13.09	12.29	12.23
MgO	4.68	4.63	6.13	5.67	6.98	7.05
CaO	5.85	5.85	9.73	8.87	5.77	5.80
SrO	3.96	3.94	-	-	3.95	3.94
ZrO ₂	0.00	-	-	-	-	0.48
Y ₂ O ₃	0.44	-	-	-	-	0.00
ZnO	-	0.93	-	-	-	-
SnO ₂	0.09	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
應變點(°C)	778.1	766.3	771	775	758.7	764.8
退火點(°C)	826.3	814.9	819.5	825	808.8	811.6
200 P T (°C)	1683	1684	1658	1663	1658	1649
CTE (ppm)	3.72	3.53	3.57	3.23	3.79	3.80
密度(g/cc)	2.569	2.561	2.491	2.483	2.558	2.574
楊氏模數(GPa)	86.4	85.8	87.1	87.2	86.6	87.4
比模數(GPa/g/cc)	33.6	33.5	35.0	34.8	33.9	34.0
液相溫度(°C)	1290	1275	1320	1325	1270	1275

液相	白矽石	白矽石	白矽石	白矽石	鋇長石	鈣長石
液相黏度(P)	53,000	60,000	17,000	21,000	49,000	43,000

	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	70.20	71.63	70.23	72.64	72.02	72.16
Al ₂ O ₃	12.15	12.44	13.14	12.63	12.48	13.11
MgO	6.93	4.65	5.99	4.71	4.65	5.68
CaO	5.76	5.83	5.93	5.87	5.85	5.94
SrO	3.89	3.93	3.56	4.01	3.95	2.96
Y ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-
ZrO ₂	0.92	0.91	1.01	-	0.92	-
ZnO	0.00	0.47	-	-	0.00	-
SnO ₂	0.09	0.09	0.10	0.10	0.09	0.09
應變點(°C)	764.2	772.6	766.3	774.6	777.1	774
退火點(°C)	812.6	819.6	815.9	824.8	826.6	825
200 P T (°C)	1614	1651	1620	1700	1657	1679
CTE (ppm)	3.88	3.64	3.82	3.61	3.68	3.26
密度(g/cc)	2.62	2.611	2.61	2.54	2.6	2.528
楊氏模數(GPa)	88.2	87.2	88.4	86.0	87.2	86.9
比模數 (GPa/g/cc)	33.7	33.4	33.9	33.9	33.6	34.4
液相溫度(°C)	1255	1310	1265	1285	1290	1290
液相	白矽石	白矽石	鋇長石	鋇長石	白矽石	白矽石
液相黏度(P)	50,000	25,000	39,000	65,000	41,000	49,000

	13	14	15	16	17	18
SiO ₂	70.20	70.66	69.98	72.31	71.09	72.31
Al ₂ O ₃	12.17	12.20	12.06	12.55	13.21	13.04
MgO	6.96	6.91	6.89	4.68	6.08	5.61
CaO	5.74	5.75	5.71	5.86	9.50	5.37
SrO	3.88	3.91	3.85	3.98	-	3.53
ZrO ₂	0.49	0.00	-	0.48	-	-
Y ₂ O ₃	0.44	0.44	0.91	-	-	-
ZnO	-	-	0.46	-	-	-
SnO ₂	0.09	0.09	0.09	0.10	0.10	0.10
應變點(°C)	763.9	765.8	757.3	780	774.6	774.3
退火點(°C)	812.6	814.1	804.9	830.1	821.6	824.8
200 P T (°C)	1633	1639	1611	1693	1635	1685
CTE (ppm)	3.81	3.77	3.84	3.58	3.36	3.6
密度(g/cc)	2.603	2.585	2.63	2.553	2.496	2.534
楊氏模數(GPa)	88.1	87.2	88.8	85.9	87.9	86.2
比模數(GPa/g/cc)	33.8	33.7	33.8	33.7	35.2	34.0
液相溫度(°C)	1260	1300	1265	1285	1295	1280
液相	白矽石	白矽石	白矽石	白矽石	鈣長石	鋇長石
液相黏度(P)	49,000	24,000	31,000	68,000	20,000	59,000

	19	20	21	22
SiO ₂	70.13	70.65	71.13	72.20
Al ₂ O ₃	12.17	13.03	13.17	12.43
MgO	6.96	5.97	6.02	4.61
CaO	5.76	5.84	5.94	5.81
SrO	3.90	3.48	3.60	3.92
ZrO ₂	-	0.39	-	0.48
Y ₂ O ₃	0.00	0.50	-	0.43
ZnO	0.94	-	-	-
SnO ₂	0.10	0.09	0.10	0.09
應變點(°C)	753.4	768.8	771.8	779.9
退火點(°C)	802.5	817.9	820.5	827
200 P T (°C)	1642	1643	1681	1674
CTE (ppm)	3.55	3.66	3.67	3.64
密度(g/cc)	2.581	2.596	2.548	2.582
楊氏模數(GPa)	86.8	88.5	86.5	86.7
比模數 (GPa/g/cc)	33.6	34.1	34.0	33.6
液相溫度(°C)	1260	1270	1280	1285
液相	白矽石	鋇長石	鋇長石	白矽石
液相黏度(P)	47,000	42,000	51,000	54,000

【0103】 參 照 上 表 1 ， 實 例 3 提 供 MgO - CaO - SiO₂ - Al₂O₃ (2 0 w t %) 系 統 (參 見 例 如 第 8 圖) 中 富 鋁 紅 柱 石 、 鱗 石 英 及 鈣 長 石 的 共 熔 點 。 此 實 施 例 提 供 許 多 期 望 特 性 ， 諸 如 高 應 變 點 、 高 楊 氏 模 數 及 低 2 0 0 P 溫 度 、 低 C T E 以 及 低 密 度 。 然 而 ， 實 例 3 之 液 相 溫 度 為 高 (1 3 2 0 ° C) ， 並 且 液 相 黏 度 為 低 (1 7 , 0 0 0 P) ， 此 對 某 些 製 造 製 程 造 成 一 些 困 難 。 實 例 1 7 提 供 相 對 於 實 例 3 之 約 1 m o l % Al₂O₃ 之 增 多 ， 此 舉 提 高 應 變 點 、 楊 氏 模 數 、 進 一 步 降 低 2 0 0 P 溫 度 、 降 低 液 相 溫 度 並 且 提 高 液 相 黏 度 。 實 例 2 1 以 SrO 替 代 實 例 1 7 中 之 CaO 之 部 分 ， 以 便 進 一 步 改 進 液 相 ， 此 舉 成 功 地 降 低 了 液 相 溫 度 並 且 使 液 相 黏 度 翻 倍 。 在 實 例 2 1 中 添 加 Y₂O₃ 及 ZrO₂ (實 例 9 及 2 0) 進

一步降低液相溫度，並且維持高應變點及高楊氏模數。在一些實施例中，內含物 Y_2O_3 及 ZrO_2 可用以提高楊氏模數。實例 10 為實例 12 之變體，其中降低 Al_2O_3 之濃度並且提高鹼土之濃度以改進液相黏度。要降低實例 10 中之液相溫度，添加少量 Y_2O_3 、 ZnO 及 ZrO_2 。因此，在 1 mol% Y_2O_3 (實例 16) 及 1 mol% Y_2O_3 + 0.5 mol% ZnO (實例 8) 之情況下，熔化溫度 (200 P 溫度) 降低約 50 °C，但是液相溫度維持不變。實例 5 亦為實例 10 之變體，其中降低 SiO_2 並且提高鹼土以改進熔化溫度，相比實例 10 降低 40 °C。添加少量 Y_2O_3 、 ZnO 及 ZrO_2 至實例 5 來改進其他特性。表 1 中之剩餘實例亦提供改進之楊氏模數及降低之熔化溫度。

【0104】 表 2 展示根據一些實施例之玻璃之其他實例。

表 2

	23	24	25	26	27	28
SiO_2	72.86	72.12	70.93	71.58	72.04	69.66
Al_2O_3	11.43	12.03	12.42	12.51	12.33	13.13
B_2O_3	0.00	0.00	0.21	0.51	0.00	0.00
MgO	5.50	5.61	6.12	5.18	5.57	5.90
CaO	5.32	5.80	6.16	5.56	5.55	5.98
SrO	1.21	2.36	0.78	0.89	1.01	1.03
BaO	3.57	1.91	3.23	3.61	3.38	4.11
SnO_2	0.10	0.12	0.10	0.10	0.11	0.12
應變點(°C)	759.70	764.30	759.90	757.20	769.30	760.50
退火點(°C)	811.50	815.70	810.60	810.10	819.80	810.60
200 P T (°C)	1711.00	1694.00	1678.00	1695.00	1700.00	1719.00
CTE (ppm)	3.77	3.65	3.72	3.63	3.80	3.78
密度(g/cc)	2.60	2.57	2.59	2.59	2.59	2.64
楊氏模數 (GPa)	83.56	84.67	84.46	84.10	83.91	85.49
比模數 (GPa/g/cc)	32.12	32.91	32.57	32.31	32.35	32.35
液相溫度 (°C)	1240.00	1245.00	1230.00	1250.00	1255.00	>1265

液相	白矽石	白矽石	鋇長石	鋇長石	未知	白矽石
液相黏度 (P)	1.78E+05	1.39E+05	1.46E+05	1.21E+05	1.14E+05	1.10E+05

	29	30	31	32	33	34	35
SiO ₂	71.72	72.13	69.86	72.99	73.07	72.20	71.24
Al ₂ O ₃	12.76	11.58	12.83	11.41	11.90	12.65	12.63
B ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.62	0.00
MgO	6.10	5.63	5.61	5.66	4.98	5.85	5.26
CaO	5.46	5.93	6.33	5.44	5.19	5.53	5.96
SrO	1.61	0.20	1.67	1.01	1.51	0.09	0.15
BaO	2.24	4.30	3.40	3.38	3.23	2.92	4.59
SnO ₂	0.11	0.09	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
應變點 (°C)	769.50			761.70	765.90	764.60	760.60
退火點 (°C)	818.90	813.00	812.33	813.60	818.20	815.60	812.80
200 P T (°C)	1683.00	1700	1662	1717.00	1710.00	1703.00	1699.00
CTE (ppm)	3.63			3.64	3.59	3.48	3.79
密度(g/cc)	2.57	2.61	2.63	2.59	2.59	2.55	2.62
楊氏模數 (GPa)	85.36	84.13	85.47	83.56	83.63	83.98	84.51
比模數 (GPa/g/cc)	33.17	32.02	32.35	32.24	32.24	32.92	32.09
液相溫度 (°C)	1270.00	1220	1275	1255.00	1240.00	1235.00	1220.00
液相	未知	白矽石	鈣長石	白矽石	白矽石	鋇長石	鋇長石
液相黏度 (P)	7.21E+04	5.45	4.69	1.23E+05	1.79E+05	1.89E+05	2.54E+05

	36	37	38	39	40	41	42
SiO ₂	72.11	69.64	71.86	70.14	71.82	71.74	72.04
Al ₂ O ₃	12.34	13.08	11.58	11.99	12.35	13.01	12.36
B ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.28	0.00
MgO	6.14	6.44	5.91	6.45	5.59	4.85	6.12
CaO	5.46	5.44	5.72	6.45	5.81	5.75	5.49
SrO	1.60	2.07	0.29	6.48	1.54	0.19	1.41
BaO	2.23	3.16	4.40	4.53	2.73	4.01	2.45
SnO ₂	0.11	0.11	0.10	0.10	0.11	0.10	0.11
應變點(°C)	768.80	759.90			768.00	767.20	766.20
退火點(°C)	819.70	810.40	811.17	804.79	818.90	817.00	817.40
200 P T (°C)	1693.00	1708.00	1709	1679	1690.00	1714.00	1692.00
CTE (ppm)	3.62	3.68			3.75	3.61	3.66
密度(g/cc)	2.57	2.63	2.62	2.64	2.59	2.59	2.57
楊氏模數 (GPa)	85.22	85.49	84.22	85.14	84.25	84.38	85.29

比模數 (GPa/g/cc)	33.15	32.51	31.98	32.02	32.58	32.40	33.15
液相溫度 (°C)	1280.00	1265.00	1220	1230	1240.00	1245.00	1265.00
液相	未知	堇青石	白矽石	鋇長石	堇青石	鋇長石	未知
液相黏度 (P)	6.24E+04	9.36E+04	5.38	5.11	1.44E+05	1.59E+05	8.69E+04

	43	44	45	46	47	48	49
SiO ₂	71.48	71.25	71.99	71.78	70.84	71.47	70.34
Al ₂ O ₃	12.67	12.46	12.37	12.93	13.87	12.52	12.46
B ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.33	0.51	1.00
MgO	5.80	4.44	6.06	5.48	5.15	5.19	5.18
CaO	5.47	7.23	5.55	5.62	5.50	5.95	6.43
SrO	2.01	0.13	1.01	1.48	1.00	0.19	1.18
BaO	2.40	4.19	2.91	2.56	3.14	4.02	3.21
SnO ₂	0.12	0.10	0.11	0.12	0.15	0.10	0.09
應變點(°C)	766.90		768.20	770.10	771.50	759.60	
退火點(°C)	817.20	817.33	817.50	821.40	820.90	809.50	800.95
200 P T (°C)	1684.00	1699	1693.00	1724.00	1672.00	1691.00	1663
CTE (ppm)	3.70		3.66	3.49	3.53	3.66	
密度(g/cc)	2.59	2.62	2.58	2.58	2.60	2.59	2.60
楊氏模數 (GPa)	84.60	84.34	84.94	85.36	84.12	83.56	84.21
比模數 (GPa/g/cc)	32.70	32.05	32.95	33.08	32.36	32.26	32.19
液相 T (°C)	1260.00	1260	>1270	>1285	>1260	1260.00	1235
液相	堇青石	鈣長石	未知	白矽石	莫來石	鋇長石	鈣長石
液相黏度(P)	9.10E+04	4.98	7.98E+04	9.41E+04	8.66E+04	1.03E+05	5.05

【0105】 在一些實施例中，示例性成分可以由凸包描述，該凸包可定義為含有給定尺寸之空間中之點集合的最小凸起邊界。舉例而言，若吾人考慮藉由以下各項束縛之空間：68.64 - 74.07 mol% SiO₂、10.41 - 14.87 mol% Al₂O₃、0 - 2 mol% B₂O₃、3.44 - 7.45 mol% MgO、4.19 - 8.23 mol% CaO、0 - 3.36 mol% SrO、0.91 - 5.59 mol% BaO、以及0.09 - 0.2 mol% SnO₂，吾人可將 Al₂O₃ 及 B₂O₃ 分組為命名為

$Al_2O_3 - B_2O_3$ 的組，並且將剩餘者分組為名為 RO 的組，該組含有各自範圍內之 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 及 SnO_2 。隨後，新三元空間可由邊界由以 mol% 計之以下成分設定之空間來定義，如表 3 以及第 4 圖及第 5 圖中所展示。

表 3

SiO ₂	Al ₂ O ₃ _B ₂ O ₃	RO
70.20	10.63	19.17
70.97	10.63	18.39
73.13	10.66	16.20
73.18	11.11	15.71
73.21	12.12	14.67
73.20	14.10	12.71
73.19	14.26	12.55
73.14	14.78	12.08
73.10	15.15	11.76
72.82	16.52	10.66
71.70	16.79	11.51
69.36	16.78	13.86
68.95	16.76	14.29
68.67	16.71	14.61
68.58	16.32	15.10
68.55	15.55	15.90
68.57	10.95	20.48
68.99	10.75	20.26
69.10	10.71	20.19

【0106】 由上表 3 中所列出之成分構成之邊界所定界的凸包中之成分具有由等式 2 及 3 分別給定之退火點及楊氏模數，其中氧化物以 mol% 量測：

$$78 \text{ GPa} \leq 69.91973399947 + 0.803977834357368 * Al_2O_3 - 0.906331789808018 * B_2O_3 + 0.773177760652988 * MgO + 0.358794596568283 * CaO + 0.0167545708595792 * SrO - 0.382565908440928 * BaO \leq 90 \text{ GPa} \quad (2)$$

$$750\text{ }^{\circ}\text{C} \leq 854.140323860904 + 4.46948220485465 * \text{Al}_2\text{O}_3 -$$

$$14.4689626526177 * \text{B}_2\text{O}_3 - 5.91884532478309 * \text{MgO} - 5.94752853843398 * \text{CaO} -$$

$$5.85611498931903 * \text{SrO} - 6.03112833503798 * \text{BaO} \leq 860\text{ }^{\circ}\text{C} \quad (3)$$

【0107】 第 6 圖及第 7 圖為針對整體模型分別使用等式 (2) 及 (3) 之預測楊氏模數及退火點，其中自由表 3 中所展示之成分邊界所定界之凸包 (第 4 圖及第 5 圖) 隨機選擇用於樣品成分集合的極大成分集合。該等圖例示依據凸包內之數據之簡單線性模型與整體模型之間之一致性。一旦藉由預測各別楊氏模數及退火點來執行自凸包之 1000 個資料之隨機提取，可建立線性模型。等式 (2) 及 (3) 為凸包內之楊氏模數及退火點之有效表示。

【0108】 邊界由表 3 中列出之成分給定之凸包內之成分 (該等成分以 mol% 計) 具有由等式 (2) 及等式 (3) 分別給定之楊氏模數及退火點。

【符號說明】

【0109】

1 : 入口

2 : 壓縮端

3 : 邊緣導向器

4 : 流槽

6 : 位置

9 : 堰牆

10 : 根件

【生物材料寄存】

【0110】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

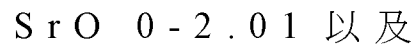
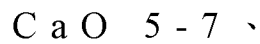
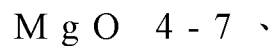
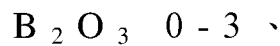
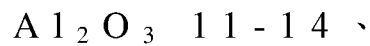
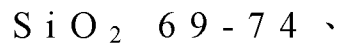
無

【0111】 國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

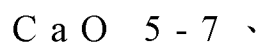
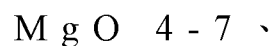
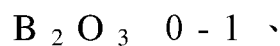
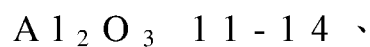
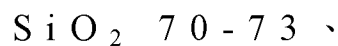
【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種包括以基於氧化物之莫耳百分比計之
以下各項的玻璃：



其中該玻璃具有大於 752°C 之一應變點與大於 83.56
 GPa 之一楊氏模數，且其中該玻璃不含 Fe_2O_3 。

【請求項2】 如請求項1所述之玻璃，其中該玻璃包括
以基於氧化物之莫耳百分比計之以下各項：



【請求項3】 如請求項1所述之玻璃，其中該玻璃包含

2.92 至 4.57 莫耳百分比之 BaO。

【請求項4】 如請求項1所述之玻璃，其中該玻璃具有藉由以下關係定義之一退火溫度：

$$810^{\circ}\text{C} \leq 854.140323860904 + 4.469482204854 \\ 65 * \text{Al}_2\text{O}_3 - 14.4689626526177 * \text{B}_2\text{O}_3 - 5.9188 \\ 4532478309 * \text{MgO} - 5.94752853843398 * \text{CaO} - \\ 5.85611498931903 * \text{SrO} - 6.03112833503798 \\ * \text{BaO} \leq 860^{\circ}\text{C}。$$

【請求項5】 如請求項1所述之玻璃，其中該玻璃具有1300°C以下之一液相溫度。

【請求項6】 如請求項1所述之玻璃，其中該玻璃具有大於20,000 P之一液相黏度。

【請求項7】 如請求項1所述之玻璃，其中該玻璃具有大於32 GPa/g/cm³之一比模數。

【請求項8】 如請求項1所述之玻璃，其中該玻璃具有藉由以下關係定義之一楊氏模數：

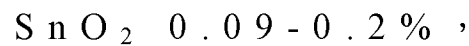
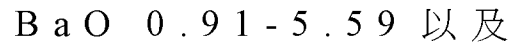
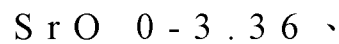
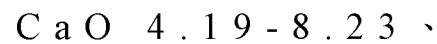
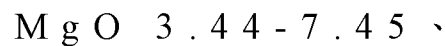
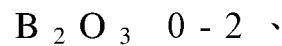
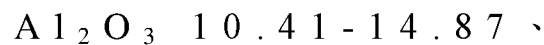
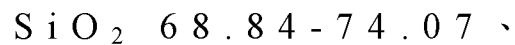
$$83.56 \text{ GPa} \leq 69.91973399947 + 0.80397783435 \\ 7368 * \text{Al}_2\text{O}_3 - 0.906331789808018 * \text{B}_2\text{O}_3 + 0.7 \\ 73177760652988 * \text{MgO} + 0.358794596568283 \\ * \text{CaO} + 0.0167545708595792 * \text{SrO} - 0.382565 \\ 908440928 * \text{BaO} \leq 90 \text{ GPa}。$$

【請求項9】 一種液晶顯示器基板，包括如請求項4或

請求項 8 所述之玻璃。

【請求項 10】一種液晶顯示器基板，包括如請求項 1 所述之玻璃。

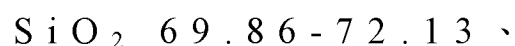
【請求項 11】一種包括以基於氧化物之莫耳百分比計之以下各項的玻璃：



其中該玻璃具有大於 752°C 之一應變點與大於 83.56 GPa 之一楊氏模數，且其中該玻璃的中的 Fe_2O_3 為小於 0.005 莫耳百分比，其中該玻璃不含 Y_2O_3 與 La_2O_3 。

【請求項 12】如請求項 11 所述之玻璃，其中該玻璃不含 Fe_2O_3 。

【請求項 13】如請求項 11 所述之玻璃，其中該玻璃包括以基於氧化物之莫耳百分比計之以下各項：



Al_2O_3 11.58 - 13.01、

B_2O_3 0 - 1、

MgO 4.44 - 6.45、

CaO 5.53 - 7.23、

SrO 0.09 - 1.67、

BaO 2.92 - 4.57 以及

SnO_2 0.09 - 0.1%。

【請求項 14】如請求項 13 所述之玻璃，其中該玻璃不含 Fe_2O_3 。

【請求項 15】如請求項 11 所述之玻璃，其中該玻璃包括以基於氧化物之莫耳百分比計之以下各項：

SiO_2 69 - 74、

Al_2O_3 11 - 14、

B_2O_3 0 - 2、

MgO 4 - 7、

CaO 5 - 7、

SrO 0 - 2.01、

BaO 1.91 - 5 以及

SnO_2 0.09 - 0.2%。

【請求項 16】如請求項 15 所述之玻璃，其中該玻璃不含 Fe_2O_3 。

【請求項 17】如請求項 11 所述之玻璃，其中該玻璃具有

大於 760 °C 之一應變點。

【請求項 18】如請求項 11 所述之玻璃，其中該玻璃具有低於 1650 °C 之一 200 P 溫度。

【請求項 19】如請求項 11 所述之玻璃，其中該玻璃具有 1300 °C 以下之一液相溫度。

【請求項 20】如請求項 11 所述之玻璃，其中該玻璃具有大於 20,000 P 之一液相黏度。

【請求項 21】如請求項 11 所述之玻璃，其中該玻璃具有大於 85 GPa 之一楊氏模數。

【請求項 22】如請求項 11 所述之玻璃，其中該玻璃具有大於 33 GPa/g/cm³ 之一比模數。

【請求項 23】一種液晶顯示器基板，包括如請求項 11 所述之玻璃。

【請求項 24】如請求項 11 所述之玻璃，其中該玻璃具有藉由以下關係定義之一楊氏模數：

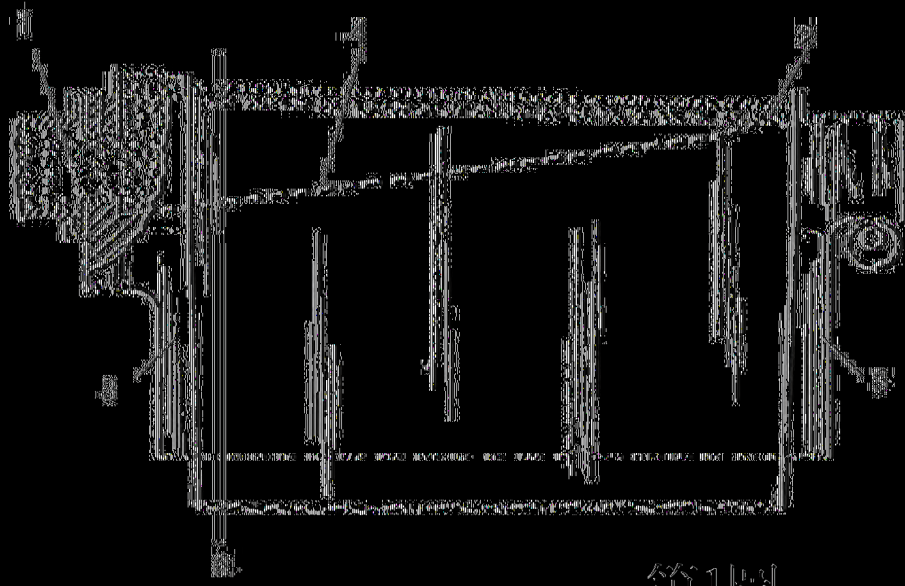
$$83.56 \text{ GPa} \leq 69.91973399947 + 0.80397783435 \\ 7368 * \text{Al}_2\text{O}_3 - 0.906331789808018 * \text{B}_2\text{O}_3 + 0.7 \\ 73177760652988 * \text{MgO} + 0.358794596568283 \\ * \text{CaO} + 0.0167545708595792 * \text{SrO} - 0.3825659 \\ 08440928 * \text{BaO} \leq 90 \text{ GPa}。$$

【請求項 25】如請求項 11 所述之玻璃，其中該玻璃具有藉由以下關係定義之一退火溫度：

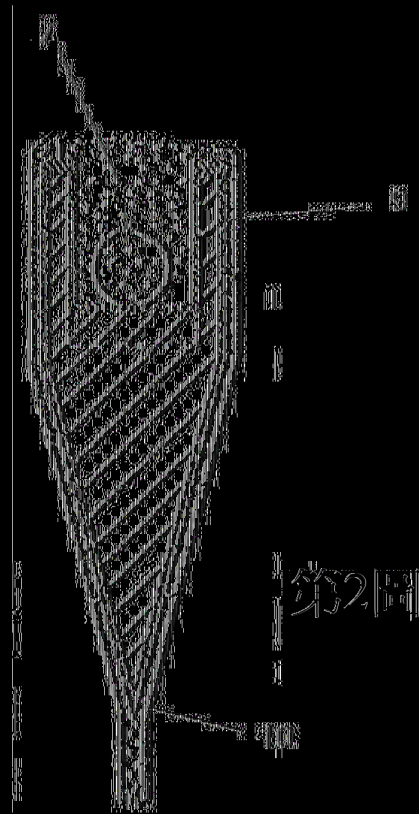
$750^{\circ}\text{C} \leq 854.140323860904 + 4.469482204854$
 $65 * \text{Al}_2\text{O}_3 - 14.4689626526177 * \text{B}_2\text{O}_3 - 5.91884$
 $532478309 * \text{MgO} - 5.94752853843398 * \text{CaO} -$
 $5.85611498931903 * \text{SrO} - 6.03112833503798$
 $* \text{BaO} \leq 860^{\circ}\text{C}。$

【請求項26】一種製品，包括如請求項11所述之玻璃。

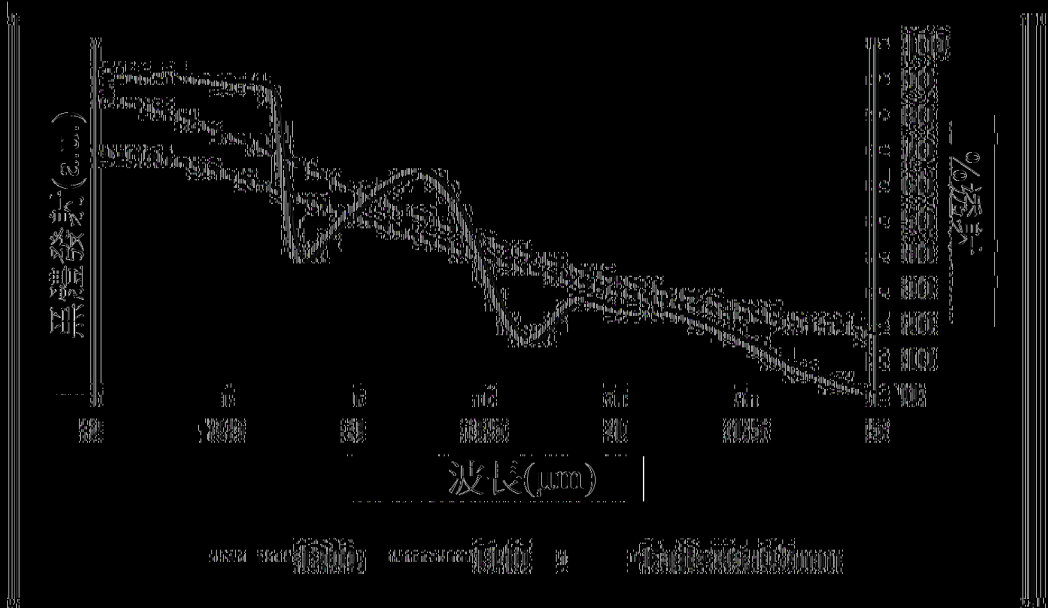
(發明圖式)



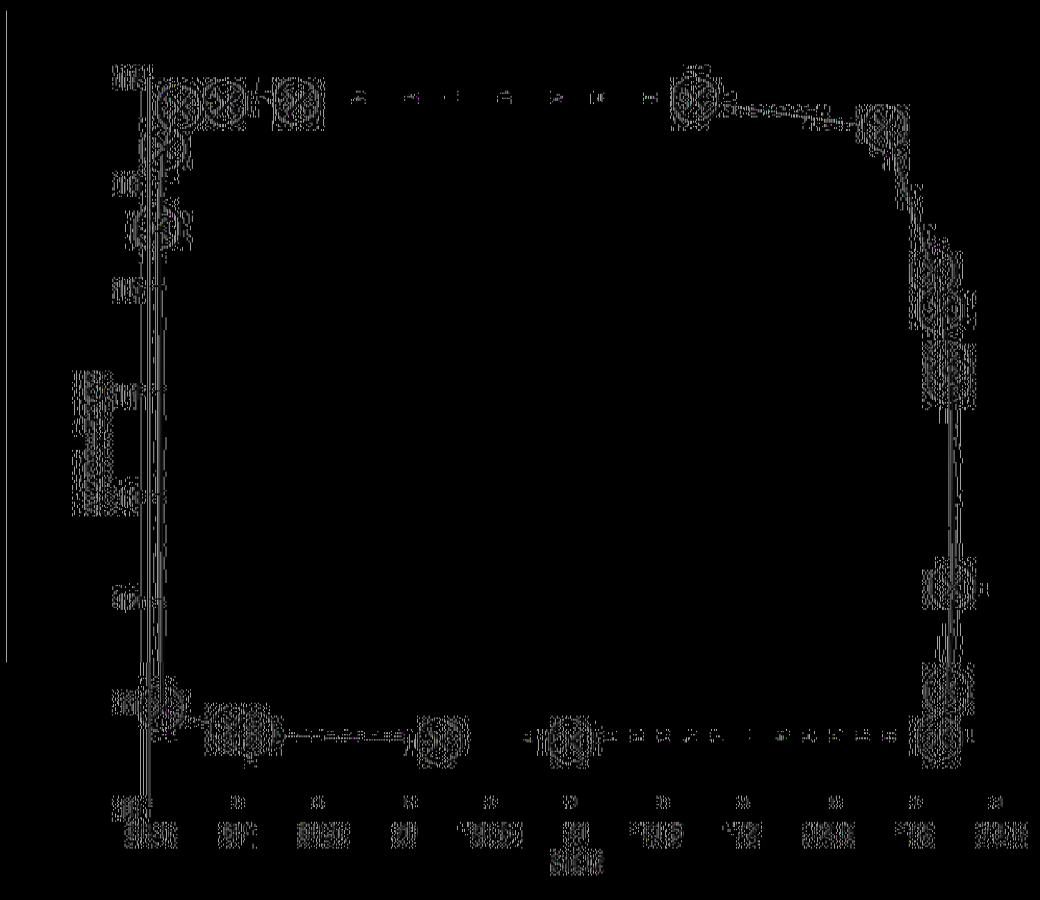
第1圖



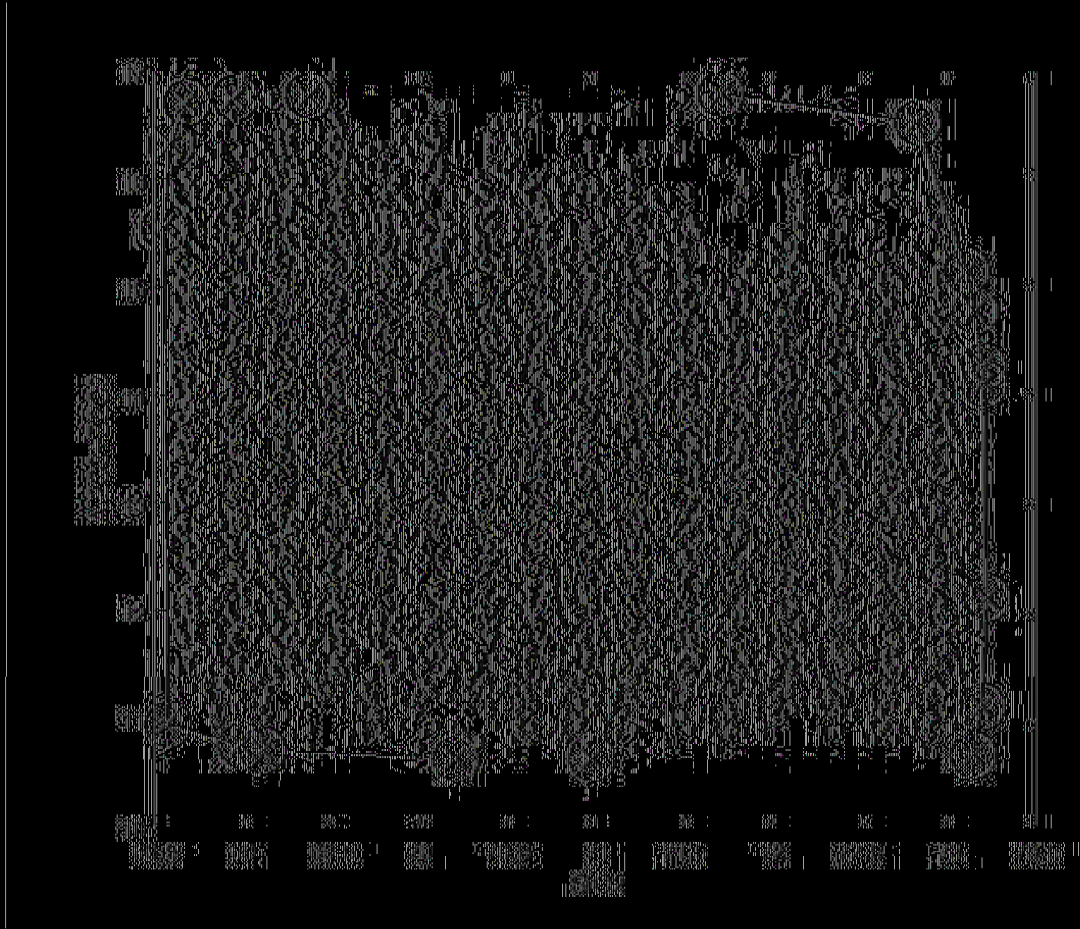
第2圖



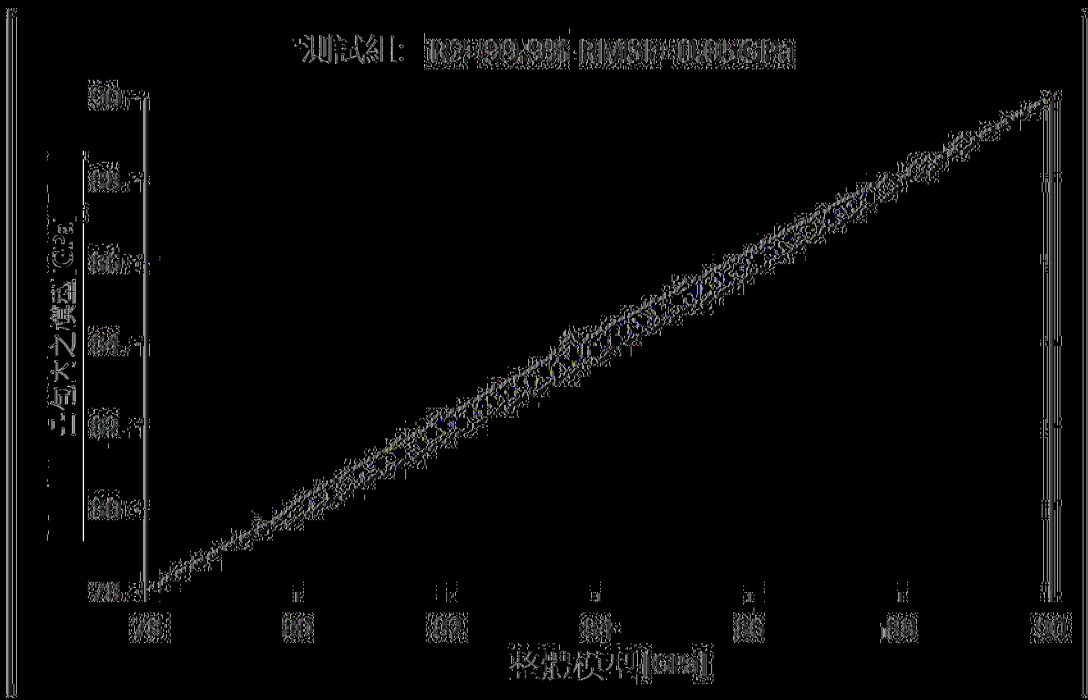
第3圖



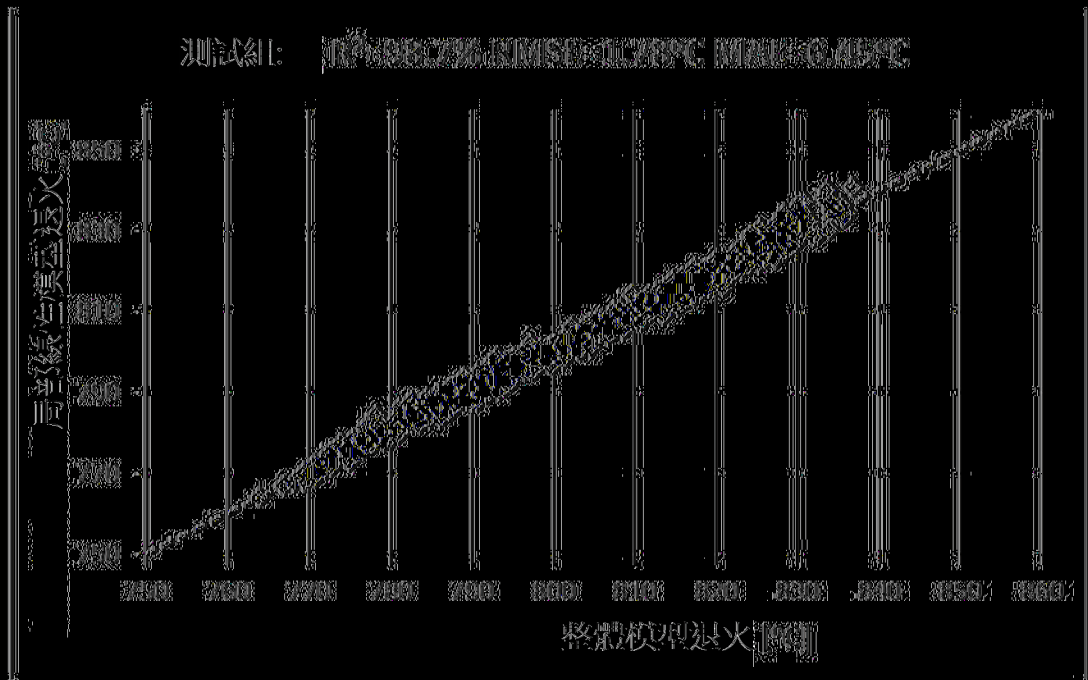
第4圖



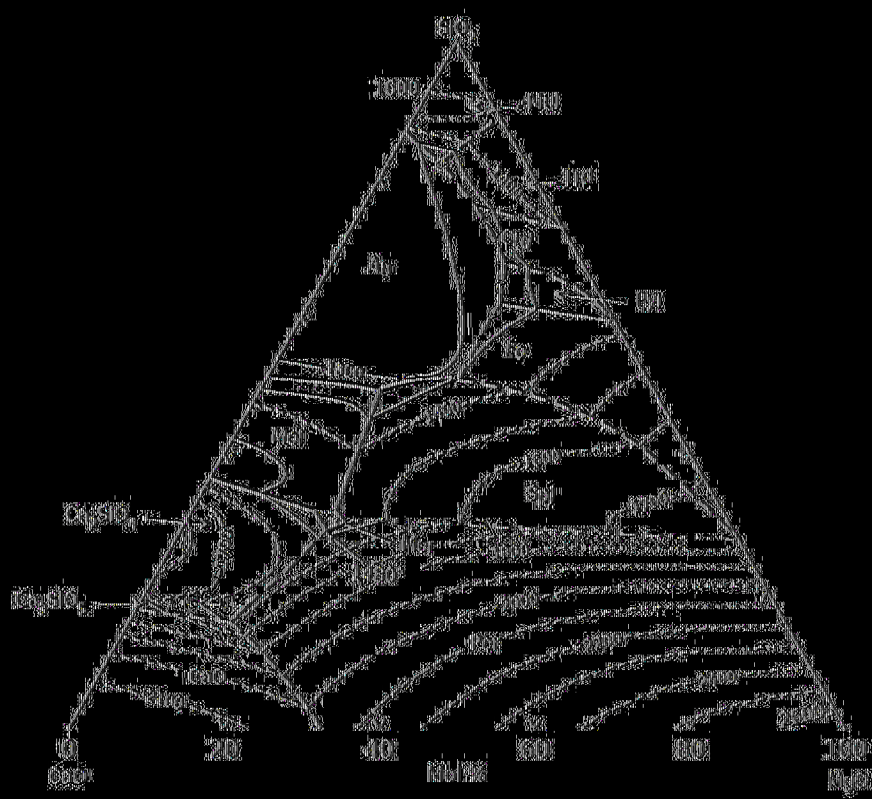
第5圖



第6圖



第7圖



第8圖