



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102066273 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 04

(21) 申请号 200980124360. X

(22) 申请日 2009. 05. 13

(30) 优先权数据

61/052, 772 2008. 05. 13 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 12. 20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/002952 2009. 05. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/139861 EN 2009. 11. 19

(73) 专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 P·S·丹尼尔森 M·J·德杰纳卡

A·J·埃利森 T·J·基克辛斯基

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 沙永生 周承泽

(51) Int. Cl.

C03C 3/095 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2007191207 A1, 2007. 08. 16,

US 6319867 B1, 2001. 11. 20,

CN 1445187 A, 2003. 10. 01,

CN 1522978 A, 2004. 08. 25,

审查员 赵华英

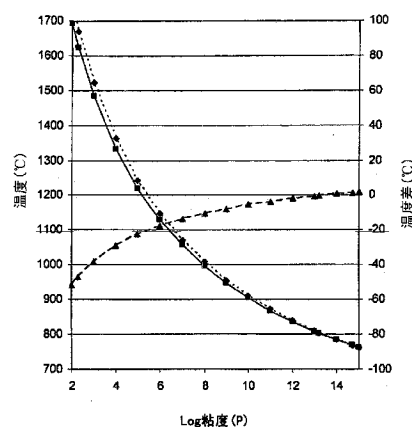
权利要求书1页 说明书21页 附图4页

(54) 发明名称

含稀土元素的玻璃材料和基板以及包括这种基板的器件

(57) 摘要

一种含稀土的玻璃材料,按照以氧化物为基准的摩尔百分数表示,该材料具有包含以下组分的组成:SiO₂:66-75;Al₂O₃:11-17;B₂O₃:0-4;MgO:1-6.5;CaO:2-7;SrO:0-4;BaO:0-4;Y₂O₃:0-4;La₂O₃:0-4;Y₂O₃+La₂O₃:0.1-4。该组成中包含Y₂O₃和/或La₂O₃能降低玻璃的T_{2.3},因此能够制造较高退火点的玻璃。这种玻璃特别能用于低温多晶硅基半导体器件。



1. 一种含稀土的玻璃材料,按照以氧化物为基准的摩尔百分数表示,该材料具有包含以下组分的组成:

SiO_2 :66-75

Al_2O_3 :11-17

B_2O_3 :0-4

MgO :1-6.5

CaO :2-7

SrO :0-4

BaO :0-4

Y_2O_3 :0-4

La_2O_3 :0-4

$\text{Y}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3$:0.1-4

所述玻璃材料具有以下性质:

(i) 应变点等于或大于 750°C ;

(ii) B_2O_3 含量等于 0;

或者

(i) 应变点等于或大于 750°C ;

(ii) 退火点高于 790°C , $T_{2.3}$ 低于 1580°C , $T_{2.3}$ 指具有均匀组成的玻璃粘度为 200 泊时的温度。

2. 如权利要求 1 所述的玻璃材料,其特征在于,所述玻璃材料基本不含 As_2O_3 和 Sb_2O_3 。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的玻璃材料,其特征在于,所述玻璃材料基本不含 BaO 。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的玻璃材料,其特征在于,所述玻璃材料基本不含 B_2O_3 。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的玻璃材料,其特征在于,所述玻璃材料还包含以下组分:

TiO_2 :0-2

ZnO :0-3。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的玻璃材料,其特征在于,所述玻璃材料包含总量为 0-4 摩尔%的 ZnO 和 B_2O_3 。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的玻璃材料,其特征在于,所述玻璃材料的 $[\text{R}'\text{O}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 比值为 0.75-1.8,其中, $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 表示 Al_2O_3 的摩尔百分数, $[\text{R}'\text{O}]$ 表示 $[\text{RO}]+1.5[\text{RE}_2\text{O}_3]$ 的总和, $[\text{RO}]$ 表示 MgO 、 CaO 、 SrO 和 BaO 的摩尔百分数总和, $[\text{RE}_2\text{O}_3]$ 表示稀土氧化物的摩尔百分数的总和。

8. 如权利要求 1 或 2 所述的玻璃材料,其特征在于,所述玻璃材料的退火点高于 790°C 。

9. 一种包括基板的光电器件,所述基板包含如权利要求 1-8 中任一项所述的玻璃材料,所述器件包括在基板表面上形成的多晶硅的薄膜或者由所述薄膜制造的半导体器件。

10. 如权利要求 9 所述的光电器件,其特征在于,所述器件包括一层不同于玻璃材料的材料,该层采用包括在高于 400°C 的步骤的方法形成。

11. 如权利要求 9 所述的光电器件,其特征在于,所述器件包括一层半导体材料,该层采用包括在高于 400°C 的步骤的方法形成。

含稀土元素的玻璃材料和基板以及包括这种基板的器件

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于 2008 年 5 月 13 日提交的题为“含稀土元素的玻璃材料和基板以及包括这种基板的器件 (RARE-EARTH-CONTAINING GLASS MATERIAL AND SUB STRATE AND DEVICE COMPRISING SUCH SUBSTRATE)”的美国临时专利申请序列第 61/052772 号的优先权,以该文献的内容为基础并通过参考全文结合于本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及玻璃材料,包含这种玻璃材料的玻璃基板,包括这种玻璃基板的器件。具体地,本发明涉及含稀土元素的玻璃材料,高精度玻璃基板,以及包括具有半导体材料层如多晶硅层的玻璃基板的器件。本发明能用于例如制造用于 LCD 显示器的玻璃基板,尤其是基于多晶硅技术的那些玻璃基板。

背景技术

[0004] 液晶显示器例如有源矩阵液晶显示器 (AMLCD) 的制造非常复杂,基板玻璃的性质极为重要。首要的是,制造 AMLCD 器件需使用的玻璃基板必须严格控制其物理尺寸。在美国专利 3,338,696 和 3,682,609 (Dockerty) 中所述的下拉板的拉制法,特别是熔合法能够在不需要高成本的后成形精制操作例如精研 (lapping) 和抛光条件下制造可用作基板的玻璃板。不幸的是,熔合法对玻璃性质设置了相当苛刻的限制,要求相对高的液相线粘度。

[0005] 在液晶显示器领域,在某些应用中优选基于多晶硅的薄膜晶体管 (TFT),原因是这种晶体管能够更有效地传输电子。基于多晶硅 (p-Si) 的硅晶体管的特征是其迁移率高于基于无定形硅 (a-Si) 的晶体管。这样能够制造更小和更快的晶体管,最终制造更亮和更快速的显示器。在一些其他应用中,在玻璃基板的表面上形成单晶半导体材料层如硅层甚至是更有利的,因为由单晶硅可制得更高性能的半导体器件部件。

[0006] 基于 p-Si 和单晶硅的晶体管与 a-Si 晶体管相比在制造过程中需要更高的工艺温度。与制造 a-Si 晶体管时采用的 400°C 峰值温度相比,对 p-Si 晶体管,制造工艺中有多个步骤需要 450-750°C 温度,对单晶硅需要的温度甚至更高。在这些温度,大多数 AMLCD 玻璃基板发生被称作“压缩”的过程。压缩也指热稳定性或尺寸变化,是因玻璃材料的假想温度变化导致的玻璃基板不可逆的尺寸变化 (收缩)。“假想温度”是一个用来表示玻璃结构状态的概念。据说从高温快速冷却的玻璃具有较高的假想温度,原因是较高“凝固”温度降低了密度结构。缓慢冷却或者在其退火点附近保持一定时间的玻璃据说具有较低的假想温度和较高的密度结构。

[0007] 压缩的程度取决于玻璃的制造工艺以及玻璃的粘弹性性质。在由玻璃制造玻璃板产品的浮法工艺中,玻璃板从熔体相对缓慢冷却,因此,将相对低温结构凝固到玻璃中。熔合法与此不同,导致玻璃板从熔体非常快速地骤冷,凝固相对高温结构。结果,采用浮法制造的玻璃与采用熔合法制造的玻璃相比发生压缩程度较低,因为供压缩的驱动力是假想温度和玻璃在压缩过程中经历的工艺温度的差值。因此,希望能够最大程度地减小下拉法制

造的玻璃基板中的压缩程度。

[0008] 有两种方法可以尽可能减小玻璃中的压缩程度。第一种方法是对玻璃进行热预处理,产生类似于经历 p-Si TFT 制造工艺的玻璃的假想温度。但是,这种方法存在一些困难。首先,在 p-Si TFT 制造过程中采用的多个加热步骤在玻璃中产生略不同的假想温度,使得通过这种预处理也不能完全补偿。其次,玻璃的热稳定性与 p-Si TFT 制造厂的详细工艺密切相关,这可能意味着对不同的终端用户有不同的预处理。最后,预处理增加了处理的成本和复杂性。

[0009] 另一种方法是减慢压缩响应的动力学。这可以通过升高玻璃的粘度来实现。因此,如果玻璃的应变点比将经历的工艺温度高得多(例如,如果在应变点比工艺温度高约 50-100℃下保持较短接触时间),压缩程度最小。但是,这种方法面临的挑战是如何以成本有效的方式制造高应变点玻璃,因为高应变点玻璃通常需要较高的熔化温度。

[0010] 因此,仍需要一种具有高应变点,并因此具有良好的尺寸稳定性(即,低压缩)和合理的熔化温度的玻璃材料。期望该玻璃组合物还具有下拉法包括但不限于熔合下拉法所要求的所有性质,这对制造用于液晶显示器的基板非常重要。本发明解决了这种和其它需求。

[0011] 发明概述

[0012] 这里揭示本发明的若干方面。应当理解,这些方面可以彼此重叠,也可以不重叠。因此,一个方面的某个部分可以落入另一个方面的范围,反之亦然。除非在上下文中有相反指示,否则,有差异的各个方面应当视作在范围上彼此重叠。

[0013] 每个方面用诸多实施方式来说明,而实施方式进而可以包括一个或多个具体实施方式。应当理解,这些实施方式可以彼此重叠,也可以不重叠。因此,一个实施方式或其具体实施方式的某个部分可以落入或不落入另一个实施方式或其具体实施方式的范围,反之亦然。除非在上下文中有相反指示,否则,有差异的各个实施方式应当视作在范围上彼此重叠。

[0014] 根据本发明的第一方面,提供一种含稀土元素的玻璃材料,按照氧化物为基准的摩尔百分数表示,该材料具有包含以下组分的组成:

[0015] SiO_2 :66-75

[0016] Al_2O_3 :11-17

[0017] B_2O_3 :0-4

[0018] MgO :1-6.5

[0019] CaO :2-7

[0020] SrO :0-4

[0021] BaO :0-4

[0022] Y_2O_3 :0-4

[0023] La_2O_3 :0-4

[0024] $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3$:0.1-4.

[0025] 在本发明第一方面的一些实施方式中,玻璃材料的组成中包含最多 3 摩尔% RE_2O_3 ,在一些实施方式中,最多为 2 摩尔% RE_2O_3 。

[0026] 在本发明第一方面的一些实施方式中,玻璃材料的组成中 B_2O_3 含量最多为 2 摩

尔%，在一些实施方式中，最多为 1 摩尔%，在一些实施方式中基本为 0 摩尔%。

[0027] 在本发明第一方面的一些实施方式中，所述玻璃材料的组成中基本不含 BaO。

[0028] 在本发明第一方面的一些实施方式中，所述玻璃材料的组成中 BaO 含量为 1-4 摩尔%。

[0029] 在本发明第一方面的一些实施方式中，玻璃材料的组成中 MgO 含量最多为 1-6 摩尔%，在一些实施方式中，为 1-5 摩尔%，在一些实施方式中，为 1-4 摩尔%。

[0030] 在本发明第一方面的一些实施方式中，以氧化物为基准的摩尔百分数表示，所述玻璃材料具有包含以下组分的组成：

[0031] SiO_2 :67-74

[0032] Al_2O_3 :12-17

[0033] B_2O_3 :0-4

[0034] MgO :1-5

[0035] CaO :2-6

[0036] SrO :0-4

[0037] BaO :0-4

[0038] Y_2O_3 :0-4

[0039] La_2O_3 :0-4

[0040] $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3$:0.5-4.

[0041] 在本发明第一方面的一些实施方式中，所述玻璃材料具有包含以下组分的组成：

[0042] SiO_2 :68-72

[0043] Al_2O_3 :12-16

[0044] B_2O_3 :0-4

[0045] MgO :1-5

[0046] CaO :2-6

[0047] SrO :0.1-2

[0048] BaO :1-4

[0049] Y_2O_3 :0-3

[0050] La_2O_3 :0-4

[0051] $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3$:0.8-4.

[0052] 在本发明第一方面的一些实施方式中，以氧化物为基准的摩尔百分数表示，所述玻璃材料具有包含以下组分的组成：

[0053] SiO_2 :68-72

[0054] Al_2O_3 :13-16

[0055] B_2O_3 :0-4

[0056] MgO :1-5

[0057] CaO :2-6

[0058] SrO :0.1-2

[0059] BaO :1-4

[0060] Y_2O_3 :0-3

[0061] La_2O_3 :0-4

[0062] $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3$:1-4.

[0063] 在本发明第一方面的一些实施方式中,所述玻璃材料具有包含以下组分的组成:

[0064] SiO_2 :68-72

[0065] Al_2O_3 :13-16

[0066] B_2O_3 :0-2

[0067] MgO :1-5

[0068] CaO :2-6

[0069] SrO :0.1-2

[0070] BaO :1-4

[0071] Y_2O_3 :0-3

[0072] La_2O_3 :0-4

[0073] $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3$:1-4.

[0074] 在本发明第一方面的一些实施方式中,所述玻璃材料的组成中基本上不含 As_2O_3 和 Sb_2O_3 。

[0075] 在本发明第一方面的一些实施方式中,所述玻璃材料具有还包含以下组分的组成:

[0076] TiO_2 :0-2

[0077] ZnO :0-3.

[0078] 在本发明第一方面的一些实施方式中,所述玻璃材料的组成中 ZnO 和 B_2O_3 的总含量为 0-4 摩尔%。

[0079] 在本发明第一方面的一些实施方式中,所述玻璃材料的组成具有的 $[\text{R}'\text{O}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 比值为 0.75-1.8,在一些实施方式中为 0.75-1.5,在一些实施方式中为 0.9-1.25,在一些实施方式中为 1.0-1.25,其中 $[\text{R}'\text{O}]$ 如下面定义。

[0080] 在本发明第一方面的一些实施方式中,玻璃材料的退火点高于 790°C ,在一些实施方式中,高于 800°C ,在一些实施方式中,高于 805°C ,在一些实施方式中,高于 810°C ,在一些实施方式中,高于 815°C ,在一些实施方式中,高于 820°C ,在一些实施方式中,高于 830°C ,在一些实施方式中,高于 835°C 。

[0081] 在本发明第一方面的一些实施方式中,玻璃材料的 $T_{2.3}$ 低于 1680°C ,在一些实施方式中,玻璃材料的 $T_{2.3}$ 低于 1660°C ,在一些实施方式中,玻璃材料的 $T_{2.3}$ 低于 1640°C ,在一些实施方式中,玻璃材料的 $T_{2.3}$ 低于 1620°C ,在一些实施方式中,玻璃材料的 $T_{2.3}$ 低于 1600°C ,在一些实施方式中,玻璃材料的 $T_{2.3}$ 低于 1580°C 。

[0082] 在本发明第一方面的一些实施方式中,玻璃材料的 $\text{CTE}(0-300^\circ\text{C})$ 小于 $42\times 10^{-7}\text{K}^{-1}$,在一些实施方式中,小于 $40\times 10^{-7}\text{K}^{-1}$,在一些实施方式中,小于 $38\times 10^{-7}\text{K}^{-1}$ 。

[0083] 在本发明第一方面的一些实施方式中,玻璃材料的 $\text{CTE}(0-300^\circ\text{C})$ 大于 $30\times 10^{-7}\text{K}^{-1}$,在一些实施方式中,大于 $32\times 10^{-7}\text{K}^{-1}$,在一些实施方式中,大于 $34\times 10^{-7}\text{K}^{-1}$,在一些实施方式中,大于 $35\times 10^{-7}\text{K}^{-1}$ 。

[0084] 在本发明第一方面的一些实施方式中,玻璃材料的密度小于 $3.2\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$;在一些实施方式中小于 $3.1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$;在一些实施方式中小于 $3.0\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,在一些实施方式中小于

$2.95\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 在一些实施方式中小于 $2.90\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 在一些实施方式中小于 $2.85\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 在一些实施方式中小于 $2.80\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 在一些实施方式中小于 $2.75\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 在其他一些实施方式中小于 $2.70\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 在其他一些实施方式中小于 $2.65\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

[0085] 在本发明第一方面的一些实施方式中, 所述玻璃材料的液相线温度低于 1250°C , 在一些实施方式中, 低于 1230°C , 在一些实施方式中, 低于 1215°C , 在一些实施方式中, 低于 1200°C , 在一些实施方式中, 低于 1190°C , 在一些实施方式中, 低于 1180°C , 在一些实施方式中, 低于 1170°C , 在一些实施方式中, 低于 1150°C , 在一些实施方式中, 低于 1130°C 。

[0086] 在本发明第一方面的一些实施方式中, 所述玻璃材料的液相线粘度大于 60 千泊, 在一些实施方式中大于 80 千泊, 在一些实施方式中大于 100 千泊, 在一些实施方式中大于 120 千泊, 在一些实施方式中大于 140 千泊, 在一些实施方式中大于 160 千泊, 在一些实施方式中大于 180 千泊, 在一些实施方式中大于 200 千泊, 在一些实施方式中大于 300 千泊, 在一些实施方式中大于 400 千泊, 在一些实施方式中大于 500 千泊。

[0087] 根据本发明第二方面, 提供用于 TFT 液晶显示器、光伏或其他光电器件的玻璃基板, 该玻璃基板包含根据本发明第一方面及其各种实施方式的玻璃材料, 已在前面概要描述并将在下面详细描述。

[0088] 在本发明第二方面的一些实施方式中, 采用下拉法如熔合下拉法或者狭缝下拉法制造玻璃基板。

[0089] 在本发明第二方面的一些实施方式中, 玻璃基板采用浮法制造。

[0090] 根据本发明第三方面, 提供一种包括根据本发明第二方面及其各种实施方式的玻璃基板的器件, 已经在前面概要描述, 并将在下面详细描述。

[0091] 在本发明第三方面的一些实施方式中, 所述器件包括在基板表面上形成的多晶或单晶半导体材料如硅的薄膜或者由所述薄膜制造的半导体器件例如二极管、晶体管等。

[0092] 在本发明第三方面的一些实施方式中, 所述器件包括在基板表面上形成的非晶形硅的薄膜或者由所述薄膜制造的半导体器件例如二极管、晶体管等。

[0093] 在本发明第三方面的一些实施方式中, 所述器件包括一层不同于玻璃材料的材料例如半导体材料, 该层采用包括在高于 350°C 温度的一个步骤的方法形成, 在一些实施方式中, 该步骤温度高于 400°C , 在一些实施方式中, 该步骤温度高于 450°C , 在一些实施方式中, 该步骤温度高于 500°C , 在一些实施方式中, 该步骤温度高于 550°C , 在一些实施方式中, 该步骤温度高于 600°C , 在一些实施方式中, 该步骤温度高于 650°C , 在一些实施方式中, 该步骤温度高于 700°C , 在一些实施方式中, 该步骤温度高于 750°C 。

[0094] 在本发明第三方面的一些实施方式中, 所述器件在基板表面上包括一层不同于玻璃材料的材料例如半导体材料, 该层采用包括一个温度高于玻璃材料的应变点但低于玻璃软化点的步骤的方法形成。

[0095] 根据本发明第四方面, 提供一种制造根据本发明第一方面及其各种实施方式的玻璃材料的方法, 本发明的第一方面及其各种实施方式已经在前面概要描述, 并将在下面详细描述, 该方法包括:

[0096] (i) 提供一种包含源材料的批料混合物, 该混合物熔融后转化为具有相应于该玻璃材料的组成的玻璃熔体;

[0097] (ii) 将批料混合物熔融获得流体玻璃;

[0098] (iii) 通过下拉法由该流体玻璃形成玻璃板。

[0099] 在根据本发明第四方面的方法的一些实施方式中,在步骤 (iii) 中,下拉法包括熔合法。

[0100] 在根据本发明第四方面的方法的一些实施方式中,在步骤 (iii) 之后但是在最终使用玻璃板之前进行以下步骤:没有对刚成形的玻璃进行高于 $T(\text{退火})-150^{\circ}\text{C}$ 的温度的热处理;在一些实施方式中,没有对刚成形的玻璃进行高于或约等于玻璃退火点的温度的热处理。

[0101] 在根据本发明第四方面的方法的一些实施方式中,在步骤 (iii) 之后但是在最终使用玻璃板之前,没有对刚成形的玻璃板进行高于 300°C 温度的热处理。

[0102] 本发明的各方面的一些实施方式具有以下一个或多个优点:第一,玻璃材料因其高退火点可用于高温材料处理,使它们能够用于多晶和/或单晶硅应用。第二,与同样玻璃组成但不含 Y_2O_3 和 La_2O_3 的材料相比,该玻璃材料由于存在 Y_2O_3 和/或 La_2O_3 ,具有 200 泊温度(下面以 $T_{2.3}$ 表示)的玻璃材料的温度以及高温粘度降低,拓宽熔融工艺窗。第三,通过下拉法例如熔合下拉法,由本发明一些实施方式的玻璃材料无需抛光就能制造玻璃板。最后同样重要的是,玻璃的高退火点(因此较高的低温粘度)允许在制造玻璃板的熔合拉制法中采用较高的玻璃拉制速率,提高了制造工艺和设备的生产率。

[0103] 在以下的详细描述中提出了本发明的附加特征和优点,其中的部分特征和优点对本领域的技术人员而言由所述内容而容易理解,或通过示出的描述和其权利要求书以及附图中所述实施本发明而被认可。

[0104] 应理解前面的一般性描述和以下的详细描述都只是对本发明的示例,用来提供理解本发明的性质和特性的总体评述或结构。

[0105] 包括的附图提供了对本发明的进一步的理解,附图被结合在本说明书中并构成说明书的一部分。

[0106] 附图简要说明

[0107] 附图中:

[0108] 图 1 显示在玻璃组成中添加 1 摩尔% Y_2O_3 对玻璃粘度的影响。

[0109] 图 2 是 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 材料体系的相图。

[0110] 图 3 是 $\text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 材料体系的相图。

[0111] 图 4 是 $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 材料体系的相图。

[0112] 发明详述

[0113] 除非另有说明,否则,本说明书和权利要求书所用的所有数值,例如表示成分的摩尔百分数、尺寸和某些物理特性的值应理解为在所有情况下均被术语“约”修饰。还应理解,本发明说明书和权利要求书所用的精确数值构成本发明的附加实施方式。已尽力保证实施例所揭示数值的准确度。然而,任何测定的数值必然含有鉴于各种测定技术的标准偏差所造成的某些误差。

[0114] 本发明说明书和权利要求书所用的不定冠词“一个”或“一种”指至少“一个(种)”,不应被局限为“仅一个(种)”,除非明文做出相反指示。因此,例如,提到“半导体材料”包括具有两种或更多种这类材料的实施方式,除非文本中有另外的明确表示。

[0115] 如本文所用,除非有具体的相反表示,否则,组分的“摩尔%”或“摩尔百分数”基

于包含该组分的组合物或制品的总摩尔数。除非另外指出,否则,如本文所用,所有百分数都是摩尔基的。

[0116] 如本文所用,为方便描述,R0 总体表示 MgO 、 CaO 、 SrO 和 BaO 。 RE_2O_3 总体表示稀土氧化物(包括但不限于 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 和 Lu_2O_3)。玻璃组合物中氧化物 X0 的摩尔百分数表示为 [X0],但是以下例外,[R' O] 表示 $[\text{R0}] + 1.5x[\text{RE}_2\text{O}_3]$ 的总和。

[0117] 如本文所用,T2.3 指具有均匀组成的玻璃粘度为 200 泊 ($20\text{Pa} \cdot \text{s}$) 时的温度。玻璃的液相线粘度在本说明书中表示为 η (液相线)。玻璃的液相线温度表示为 T (液相线)。

[0118] 如本文所用,“在表面上形成”包括尤其是在一个表面上形成与该表面直接接触的器件或材料层的实施方式,以及在表面例如玻璃基板表面上形成不与该表面直接接触的器件或材料层的实施方式。在后一实施方式中,器件或材料层可以以直接与和表面直接邻接的中间层接触的方式形成。

[0119] 本发明涉及的玻璃组合物能够准许在低温多晶硅 (“LTPS”) 应用中的严格设计规则同时能够允许不用重金属澄清剂(例如砷或锑)制造玻璃。目前在全世界的生产中有许多组合物用作用于液晶显示器的基板,其中大多数用于非晶形硅应用。但是,对高性能多晶硅应用,只有很少数量的玻璃能允许 LTPS 处理的升高温度,通常超过 600°C 。在这些条件下,大多数基板发生明显的尺寸变化(通常称作压缩),这是高精度显示器制造工艺极不希望的。为了减小这种尺寸变化,LTPS 基板过去一直采用较慢的冷却速率(例如浮法)或者在多晶硅沉积之前进行二次热处理(例如退火)。这些工艺步骤都能提供玻璃低温结构,该结构接近与 LTPS 工艺温度平衡,因此减小发生尺寸变化的驱动力。与这些工艺步骤相关的问题是因为表面颗粒和在二次热处理中的破损造成的低品质表面(浮法工艺)和低产率。

[0120] 与针对这些工艺的解决方案不同,康宁公司(Corning Incorporated, New York, U. S. A) 开发一种具有约 785°C 高退火点的新颖玻璃组合物。该玻璃组合物设计成在 LTPS 温度范围具有较高粘度,该粘度显著减缓在下游半导体形成过程中的结构松弛,因此减小尺寸变化。较高的低温(即在低于 1000°C 温度范围)粘度补偿了熔合工艺期间因为快速冷却而在刚拉制的玻璃中产生的高温结构,并避免使用高成本的二次热处理,相对于浮法工艺同时保持了优良表面品质。但是,这种组合物需要相对高的工艺温度(熔融和澄清温度,例如,T2.3 约为 1675°C),并使用锑作为澄清剂。而且,下一代 LTPS 方法(或更高温度或更严格的设计规则)可能要求玻璃基板具有甚至更高的高温持久性(sustainability)。因此,本发明在一些实施方式使玻璃进一步提高了低温粘度以提高尺寸稳定性,同时降低工艺和澄清温度,这也能够取消对作为澄清剂的锑的需要(尽管仍存在 Sb_2O_3)。

[0121] 通过添加稀土氧化物尤其是氧化钇和/或氧化镧可以实现这两个特性,它们使粘度曲线明显变陡峭,导致较高的低温粘度和较低的高温粘度。在一些实施方式中,优选该组合物基本不含碱金属。所述玻璃含有稀土氧化物,还含有一定量的氧化硼、氧化锌、氧化钛以及满足玻璃制造所需的其它元素,例如澄清剂,包括但不限于 SnO_2 、 CeO_2 、 Fe_2O_3 、卤化物等。

[0122] 本发明玻璃的一些实施方式中,需要高于 790°C 的高退火点(该温度对应于 $10^{13.2}$ 泊的玻璃粘度)和 T2.3(相应于 200 泊玻璃粘度时的温度)低于 1680°C 。本发明玻璃的一些实施方式优选具有适合于显示器玻璃应用的性质。本发明玻璃的一些实施方式优选具有

适合于其他应用如光伏器件的性质。本发明满足这些标准的玻璃可以采用现有玻璃板成形工艺例如熔合下拉法制造,无需二次热处理即可使用。

[0123] 图 1 显示在传统 LTPS 玻璃组合中追加 1 摩尔%氧化钇对粘度的影响。

[0124] 应理解,提高玻璃的退火点能明显降低玻璃在单独一次热循环(例如玻璃在升高温度下保持一定时间)的尺寸变化。我们观察到在较高退火点和改进的玻璃板压缩性能之间的相关性,并证明本发明一些实施方式的玻璃与前面所述康宁公司为 LTPS 开发的新颖玻璃相比具有更好的压缩性能。

[0125] 较好地,为熔融分批的原料并找出在典型的熔融和 Pt 玻璃递送系统中在合理和经济的时间周期中产生的气态夹带物,玻璃熔体的 T2.3 不能超过约 1680℃。但是,重金属澄清剂例如锑和砷的除去操作施加更严格的限制。在没有这两种澄清剂中的任一种情况下,为了帮助快速熔化和充分澄清,优选 T2.3 低于 1650℃,以帮助加强 Stokes 澄清。

[0126] 除了熔融和澄清性质外,所述玻璃优选在熔合拉制机中具有抗失透性。失透(由均质玻璃形成结晶相)可采用液相线温度量化表示(液相线温度定义为晶体固体开始与熔体达到平衡时的温度),可采用 72 小时梯度舟测量确定。这些测量可按照以下方式进行,将装填碎玻璃的铂舟置于管式炉中,该管式炉长度上有热梯度分布。在这些条件下处理 72 小时之后,观察到开始出现晶体的温度确定为液相线温度,液相线粘度是在相应于该温度时玻璃的粘度。为了适应现有的熔合拉制机,玻璃的液相线温度优选不超过 1250℃,相应的液相线粘度不低于 60,000 泊。

[0127] 玻璃组合中存在稀土氧化物,尤其是 La_2O_3 和 Y_2O_3 ,对本发明的玻璃材料和方法具有以下贡献。具有高到足以达到适当压缩的退火点的不含稀土氧化物的玻璃材料常具有的 T2.3 使得该玻璃材料难以熔融和澄清,尤其是在现有典型的熔融和澄清设备中。控制以满足这些要求的玻璃可能具有不能被接受的液相线温度和/或液相线粘度。但是,发现本发明含稀土氧化物的玻璃能容易地同时满足这三个标准。在典型 LTPS 组合中追加稀土氧化物能够显著降低 T2.3,同时对玻璃的退火点的影响不明显。图 1 证实了这种现象,图 1 比较两个平衡粘度曲线:一个具有 1 摩尔% Y_2O_3 ,另一个不含 Y_2O_3 。图 1 中,曲线 1.2 显示包含 1 摩尔% Y_2O_3 的玻璃温度随 $\log \eta$ 的变化, η 是按泊计的粘度。曲线 1.1 显示具有基本相同组成但不含 Y_2O_3 的玻璃的温度相对于 $\log \eta$ 的变化。曲线 1.1 和 1.2,纵轴在图的左侧。曲线 1.3 显示两种玻璃材料在同样粘度下的温度差异(含 Y_2O_3 -玻璃的温度减去不含 Y_2O_3 -玻璃的温度)。曲线 1.3 的纵轴在该图的右侧。

[0128] 由图 1 可以知道,曲线 1.1 和 1.2 在高于或等于退火点的粘度实际是协变的,而含 Y_2O_3 玻璃的 T2.3 比不含 Y_2O_3 的玻璃低 50℃。除了显著降低不含 Y_2O_3 玻璃的 T2.3 和澄清温度外,含 Y_2O_3 玻璃还具有明显降低的(25℃)液相线温度和相应较高的液相线粘度。此实例清楚地表明,在本发明的玻璃材料中使用稀土氧化物能够使玻璃组合满足上面提出的严格要求。

[0129] 如上面讨论的,本发明涉及改进的玻璃,该玻璃可以用作平板显示器例如 AMLCD 的基板。具体地,玻璃较好地满足对这种基板的各种性质要求。本发明一些实施方式的玻璃材料可以用于其他应用,例如制造光伏器件。玻璃的主要组分是 SiO_2 、 Al_2O_3 、和至少两种碱土金属氧化物即至少 MgO 和 CaO ,以及至少一种稀土氧化物。

[0130] SiO_2 用作为本发明玻璃的基本玻璃形成剂。为了提供具有适合于平板显示器玻璃

如 AMLCD 玻璃的密度和化学耐久性的玻璃, SiO_2 浓度应至少为 66 摩尔%, 并且具有允许采用下拉法(如熔合法)使玻璃成形的液相线温度(液相线粘度)。

[0131] 为能通过下拉法成形, 在一些实施方式中, 玻璃的液相线粘度优选为大于或等于 10000 泊, 在优选实施方式中更优选大于或等于 20,000 泊, 在一些其他实施方式中更优选大于或等于 50,000 泊, 在其他一些实施方式中更优选大于或等于 60,000 泊, 在其他一些实施方式中更优选大于或等于 80,000 泊, 在其他一些实施方式中更优选大于或等于 100,000, 更优选大于或等于 150,000 泊, 最优选大于或等于 200,000 泊。

[0132] 按照上限, SiO_2 浓度应小于或等于 75 摩尔%, 使得能够采用常规的高容积熔融技术例如在耐火熔炉中进行朱尔熔融(Joule melting)使批料熔化。当 SiO_2 浓度大于 75 摩尔%时, T2.3 对在常规熔融和递送系统中进行的常规熔融法而言可能太高。

[0133] 较好地, 在一些实施方式中 SiO_2 浓度为 67-74 摩尔%, 在一些实施方式中更优选 68-72 摩尔%。因为 SiO_2 含量的原因, 本发明的玻璃的 T2.3 为大于或等于 1565°C, 但小于或等于 1680°C。

[0134] 如本领域已知的, SiO_2 通常以粉碎的砂的形式引入, 所述砂由 α -石英构成, 来自松散砂沉积物或者从砂石或石英岩开采。虽然能以低成本购得, 但是可以部分或者全部以其他晶体或非晶形 SiO_2 替代, 对熔化性能的影响很小。因为熔融 SiO_2 是高粘度的并能缓慢溶解于不含碱金属的玻璃中, 因此一般将砂粉碎是有利的, 粉碎的砂中至少 85% 能够通过 100 目的美国筛, 相应于筛网孔尺寸约为 150 微米。在生产中, 通过批料转移过程或者通过空气加工设备使得细粉上升, 为避免健康问题, 最好除去粉碎的砂中的最小尺寸部分。

[0135] Al_2O_3 是本发明玻璃组合物的另一种玻璃形成剂。 Al_2O_3 浓度大于或等于 11 摩尔%, 提供的玻璃具有低液相线温度和相应高的液相线粘度。使用至少 11 摩尔% Al_2O_3 还改进了玻璃的应变点和模量。为了获得适当的熔化性能, Al_2O_3 浓度最大为 17 摩尔%。较好地, 在一些实施方式中 Al_2O_3 浓度为 12-17 摩尔%, 在一些实施方式中优选为 12-16 摩尔%, 在其他一些实施方式中更优选为 13-16 摩尔%。

[0136] B_2O_3 存在时是玻璃形成剂和熔剂, 有助于熔化和降低 T2.3。但是, 大量 B_2O_3 可导致降低应变点(在大于 2.0 摩尔%时, B_2O_3 每增加 1 摩尔%可使应变点降低约 10°C)、模量和化学耐久性。对用于多晶硅基板或单晶硅基板(例如, 通过采用绝缘体上半导体技术(例如玻璃上硅技术)形成的器件, 其包括在玻璃基板原始表面上的单晶半导体如硅的层)的玻璃, 高应变点(例如大于 750°C)是一个重要性质。因此, 在本发明的玻璃中, B_2O_3 保持小于或等于 4 摩尔%, 在一些实施方式中更优选小于 2 摩尔%, 在其他实施方式中更优选基本为零。低 B_2O_3 含量能够使玻璃基板具有高于 780°C 的应变点, 适合于多晶硅和单晶硅的应用。

[0137] 多晶硅技术和/或单晶硅技术的半导体成膜温度通常高于非晶形硅的成膜温度, 为能用于基于多晶硅技术和/或单晶硅技术的平板 AMLCD 应用, 基板的玻璃的应变点优选大于或等于 750°C(在一些实施方式中更优选大于或等于 755°C, 在其他一些实施方式中更优选大于或等于 760°C), 尤其如果玻璃基板是通过采用快速冷却速率的成形工艺制造时, 快速冷却可能导致相对较高的假想温度。这样的高应变点可能使玻璃基板能够承受这样的高处理温度而没有显著的压缩, 不需要预先的退火步骤。此外, 对 AMLCD 应用, 期望玻璃基板的杨氏模量大于或等于 $10.0 \times 10^6 \text{psi}$ ($6.89 \times 10^4 \text{MPa}$, $1 \text{MPa} = 1 \times 10^6 \text{pascal} = 1 \times 10^{-3} \text{GPa}$)

(在一些实施方式中更优选大于或等于 $10.3 \times 10^6 \text{ psi}$ ($7.10 \times 10^4 \text{ Mpa}$ 或 71.0 GPa) ;在其他一些实施方式中最优选大于或等于 85 GPa 。但是,本发明的玻璃材料通常具有至少为 78 GPa 的高杨氏模量,在一些实施方式中大于 80 GPa ,在其他一些实施方式中大于 82 GPa ,在一些实施方式中大于 85 GPa 。高应变点能有利地帮助防止玻璃板因为制造玻璃后的热处理期间的压缩/收缩导致的变形。高杨氏模量是有利的,因为可以减小货运和加工期间大玻璃板呈现的下垂的程度。因此,本发明一些实施方式的玻璃材料具有的高杨氏模量代表了另一个优点。

[0138] 除了玻璃形成剂 (SiO_2 , Al_2O_3 和 B_2O_3) 外,本发明的玻璃还包含至少两种碱土金属氧化物,即至少 MgO 和 CaO ,以及任选的 SrO 和 / 或 BaO 。如本领域已知,碱土金属通常以其氧化物形式(尤其 MgO)、碳酸盐 (CaO , SrO 和 BaO)、硝酸盐 (CaO , SrO 和 BaO) 和 / 或氢氧化物(所有)形式添加。在 MgO 和 CaO 情况中,可用作来源的天然存在的矿物包括白云石 ($(\text{Ca}_x, \text{Mg}_{1-x})\text{CO}_3$)、菱镁矿 (MgCO_3)、氢氧化镁石 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)、滑石 ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)、橄榄石 (Mg_2SiO_4) 和石灰石 (CaCO_3)。这些天然来源包括铁,因此可用作需要时添加该组分的方式。

[0139] 虽然不希望受到任何操作的特定理论的限制,但是可以相信以下基本不含稀土氧化物的 $\text{RO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃体系中的玻璃化学方面(在以下 A-R 段落中描述)可以应用于本发明的玻璃组合物,已经作必要的修改。

[0140] A. 在 $\text{RO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃体系中,碱土金属氧化物提供含 RO 和 Al_2O_3 的玻璃,该玻璃具有对熔融、澄清、成形和最终用途都很重要的各种性质。例如,玻璃中 MgO 浓度和 $[\text{RO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 比值对玻璃的性能特别是可熔性和澄清有显著影响,所述 $[\text{RO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 比值中 $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 是 Al_2O_3 的摩尔百分数, $[\text{RO}]$ 等于 MgO 、 CaO 、 SrO 和 BaO 摩尔百分数的总和。

[0141] B. 如本领域已知,在铝硅酸盐玻璃中, Al^{3+} 离子寻求被四个氧离子 (O^{2-}) 包围。产生这种现象的一种方式通常称作电荷-平衡相互作用。认为与四个 O^{2-} 结合的硅离子 (Si^{4+}) 对每一 O^{2-} 的结合要求贡献 $1/4 \times (+4)$ 或者 $+1$ 增量电荷。如果这些氧离子中的每一个又与 4 配位的 Al^{3+} 结合,则对 O^{2-} 离子的结合要求另外贡献 $1/4 \times (+3) = +3/4$, 总量为 $+1^{3/4}$ 。剩余 $+1/4$ 可以通过附近 $+2$ 阳离子如碱土金属获得,例如 $1/8 \times (+2) = +1/4$ 。由带正电荷离子贡献的总电荷精确平衡了氧离子的负电荷,铝可以保留 4 配位。发挥这种作用的 $+2$ 阳离子称作电荷平衡阳离子。只要 $[\text{RO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 比值为大于或等于 1,则铝硅酸钙玻璃中几乎所有的铝都与氧 4 配位。参见 M Taylor, GE Brown, 无机玻璃的结构 I. 长石玻璃 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, KAlSi_3O_8 , $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 。Geochim. Cosmochim Acta 43:61-75(1979); P. McMillan, B. Piriou, A Navrotsky, 玻璃沿连接点氧化硅-铝酸钙、氧化硅-铝酸钠和氧化硅-铝酸钾的拉曼光谱研究 (A Raman spectroscopic study of glasses along the joins silica-calcium aluminate, silica-sodium aluminate, and silica-potassium aluminate)。Geochim Cosmochim Acta 46:2021-2037(1982); 和 A Navrotsky, G Peraudeau, P McMillan, JP Coutures, 玻璃和晶体沿连接点氧化硅-铝酸钙和氧化硅-铝酸钠的热化学研究 (A thermochemical study of glasses and crystals along the joins silica-calcium aluminate and silica-sodium aluminate)。Geochim Cosmochim Acta 46:2039-2047(1982)。本领域还已知,通过 $+2$ 阳离子进行电荷平衡的效应与阳离子的大小成反比变化。对这一现象的惯常解释是小的 $+2$ 阳离子使氧离子极化并使氧离子与其他阳离子的结合不稳定。参见 KL Geisinger, GV Gibbs, A Navrotsky, 对网硅酸盐中

的键长度和角变化的分子轨道研究 (A molecular orbital study of bond length and angle variations in framework silicates)。Phys Chem Minerals 11:266-285(1985); 和 A Navrotsky, KL Geisinger, P McMillan, GV Gibbs, 由分子轨道计算的, 玻璃中的四面体框架和熔体推论以及物理性质 (The tetrahedral framework in glasses and melts-inferences from molecular orbital calculations and physical properties)。Phys Chem Minerals 11:284-298(1985)。本发明玻璃中优选的 +2 阳离子按照离子半径的顺序是, MgO、CaO、SrO 和 BaO。Ca²⁺ 离子在稳定 4 配位中的铝方面好于 Mg²⁺ 离子, 但其效应不如 Sr²⁺ 离子。在本发明的玻璃中, Ba²⁺ 和 Sr²⁺ 在电荷平衡的相互作用中将被完全消耗, 然后由 Ca²⁺ 进行作用, 直到达到事实上所有 Al³⁺ 离子都以 4 配位方式被 Ca²⁺, Sr²⁺ 或 Ba²⁺ 稳定的限度。如果 Al³⁺ 离子仍需要电荷平衡, 则 Mg²⁺ 离子将用于这一目的直到剩余的 Al³⁺ 离子都以 4 配位方式稳定。

[0142] C. 没有用于使铝以 4 配位方式稳定的碱土金属离子会趋向于和相邻的硅离子分享氧离子。在这种作用中, 碱土金属称作网状改性阳离子, 因为这些阳离子使得 Si-O-Si 和 Si-O-Al 键的四面体网断裂。本发明玻璃可接受的组成范围要求所有 Sr²⁺ 和 Ba²⁺ 在电荷平衡作用中消耗, 使得能利用作为网状改性阳离子的仅有的碱土金属离子是 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 在使玻璃的网络结构断裂的过程中, 改性阳离子促使升高温度下的粘度降低, 因此促进基本的熔化过程。改性阳离子还降低了气体在玻璃中的溶解度, 因此降低气泡成核和在高温生长的可能性。此外, 所述阳离子进攻批料中的氧化硅颗粒, 使氧化硅颗粒快速结合到均匀熔体中。最后, 并且是对本发明玻璃最重要的, 这些阳离子降低了晶体氧化硅 (如方石英) 的稳定性, 稳定了液体, 因此提高了在冷却时首次出现晶体时的粘度。

[0143] D. 为理解这一最后作用, 即降低晶体氧化硅稳定性的作用, 考虑如图 2 所示的 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 体系的液相线相图是有益的 (用于绘制该图的数据来自 EM Levin, CR Robbins, HF McMurdie, Phase Diagrams for Ceramists. The American Ceramic Society, Inc., Columbus, OH(1964), 第 219 页, 转换为摩尔百分数)。在该图中部的曲线表示组成空间 (composition space) 中的边界, 在该组成空间上与液体达成平衡中的晶体改变了其特性。在该图顶部是方石英, 是 SiO₂ 的一种晶体多形体。在右下侧是多铝红柱石, 大致为 3Al₂O₃ • 2SiO₂, 是一种含有 4、5 和 6 配位形式的铝的铝硅酸盐。在该图中部下方是铝硅酸钙长石 CaAl₂Si₂O₈, 其中 CaO/Al₂O₃ 的比值为 1.0, 所有 Al³⁺ 离子都与氧 4 配位。左下侧的相是钙硅石 Ca₂Si₂O₆, 其中所有 Si⁴⁺ 离子都与氧 4 配位, 所有 Ca²⁺ 离子都与氧 6 配位, 至少一部分氧离子在 Ca²⁺ 和 Si⁴⁺ 离子之间分享。通过三角形中部的垂直线表示 CaO/Al₂O₃ 比值精确为 1.0 的组成。在这些区域, 讨论的晶体与熔融玻璃平衡, 在液体和特定晶体之间的平衡区域被称作晶体的液相线相域。

[0144] E. 在两个液相线相域交叉处, 标示该交叉的曲线称作共析线, 在三个相域交叉处, 三个相域的会聚点称作共晶点。共晶点是三个晶相与液体共存的点。通过定义, 共晶点是特定晶体集合的熔融温度中的局部最小值, 因此存在相对于三个晶相中任一个或组合而言最稳定的组成。参见图 2 有两个共晶点。第一个在方石英、钙长石和多铝红柱石之间 (右侧), 是低至 1345℃ 的简单熔体, 在该点三个晶体相与液体同时达到平衡。第二点在钙硅石、钙长石和方石英之间, 是低至 1170℃ 的简单熔体, 在该点三个晶体相同时与液体达到平衡。

[0145] F. 将钙硅石、方石英和钙长石的晶体集合从室温加热时,液体首次出现在 1170℃,该液体的组成等价于相应共晶点组成。类似地,将钙硅石、方石英和钙长石的晶体集合从室温加热时,液体首次出现在 1345℃,该液体的组成等价于这些相之间的相应共晶点的组成。在这两个共晶点之间,温度单调上升至表示 $[\text{CaO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3] = 1.0$ 的线,其中 $[\text{CaO}]$ 和 $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 分别代表 CaO 和 Al_2O_3 的摩尔百分数。该线表示 $\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系 ($\text{R} = \text{Ca}, \text{Sr}$ 和 Ba) 中的热量最大值。也就是说, $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 的组合物在 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ 的线的富含 Al_2O_3 侧将以 [碱土金属铝硅酸盐]-多铝红柱石-方石英共晶组合物的形式熔化,并热动力学受阻不能在相图的 [碱土金属硅酸盐]-[碱土金属铝硅酸盐]-方石英侧熔化。

[0146] G. 图 3 显示 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系的液相线相图(用于绘制该图的数据来自 EM Levin, CR Robbins, HF McMurdie, Phase Diagrams for Ceramists. The American Ceramic Society, Inc., Columbus, OH(1964), 第 246 页,转换为摩尔百分数)。该体系在各种 $\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系中是独特的,因为铝硅酸镁(堇青石)-多铝红柱石-方石英共晶点组合物的 $[\text{RO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 比值略大于 1。与其他 $\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元体系不同,因此在基于镁的体系中高氧化硅组合物最初的熔化倾向于在 $[\text{RO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3] > 1.00$ 的共晶点发生。相当重要的另一点是,讨论中的共晶的氧化硅浓度明显比任何其他 $\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元体系低得多。因此,发现与其他 $\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元体系相比,在 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系中相对低氧化硅浓度时存在最低液相线温度。

[0147] H. 为本发明玻璃的目的,早期熔体的组合物的最重要的结果涉及气体溶解度和玻璃中气态内含物的外观。玻璃的溶解度在富铝玻璃中相对较高,在 $\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃体系中随 $[\text{RO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 比值增大至超过 1.00 而快速降低。此外,氧化硅是熔化期间最后溶解的组分,该组分溶解时气体的溶解度显著减小。在富 RO 体系中,在相对较低温度发生氧化硅溶解,因此进一步抑制初始的气体溶解度。这一现象的实际影响是富 RO 玻璃具有较低的初始气体溶解度,并且该溶解度实际随熔融进程增大,而富 Al_2O_3 玻璃具有很高的初始溶解度,但随熔融进程减小。随溶解度下降,迫使气体离开玻璃进入气泡。部分反应的氧化硅颗粒的表面用作这些气泡的有效核化点,并帮助它们保留在玻璃体内。

[0148] I. B_2O_3 不明显参与二元或三元铝硅酸盐晶体中,也不参与 SiO_2 中,结果其主要影响是通过简单稀释从而降低液相线温度。主要结果是,例如对 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系的液相线表面上的指定点,液相线温度将随添加 B_2O_3 而下降。凭经验发现,在高氧化硅液体中, B_2O_3 对液相线温度的影响约为 20℃ / 摩尔%。例如,钙长石-方石英-多铝红柱石共晶(在图 2 的富 Al_2O_3 侧)在用 10 摩尔% B_2O_3 稀释时其温度从 1345℃ 降低至约 1145℃。稀释对液相线温度的影响通常称作凝固点下降。不幸的是, B_2O_3 对应变点具有不利影响,因此应使其浓度最小。

[0149] J. 对 AMLCD 型玻璃组合物的组成进行研究的结果令人惊奇,用 1-3mol% MgO 替代 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系中 CaO ,使钙长石-多铝红柱石-方石英的液相线的位置突然移动到与 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系中堇青石-多铝红柱石-方石英液相线大致相同的位置。结果,添加 MgO 不仅迫使所有最初组分熔化至该相图的富 RO 侧,而且产生局部最低的液相线温度值,该温度值低于对仅基于 MgO -或 CaO -的体系预期的值。前一值是根据上面对 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系的讨论得出。后一值是因为添加适当少量的任一氧化物最初将通过凝固点下降而降低液

相线温度而产生的。因此,虽然人们直观预期因为三元体系即只具有 MgO 或 CaO 的体系中的高温而使液相线温度升高,但是实际上是从约 1-3 摩尔%下降,然后使液相线温度升高。因为用 MgO 替代 CaO 对粘度的影响并不大,所以降低液相线温度的净结果是使液相线粘度增大。高液相线粘度是将熔融玻璃转变为适合于 AMLCD 应用的玻璃板的精确板下拉方法的首要必备条件。

[0150] K. 以前,人们认为 MgO 浓度大于或等于 1 摩尔%会使液相线温度升高(使液相线粘度降低),因此损害高粘度成形工艺,例如下拉法,如熔合工艺。但是,如以上讨论和由以下实施例所说明的,已经发现可以使用较高水平的 MgO,只要如上所述同时对 $[RO]/[Al_2O_3]$ 比值和 SiO_2 浓度进行仔细控制即可。

[0151] L. 因此,总体来说前面的讨论内容表明,在熔融和澄清方面,碱土金属氧化物 MgO 是特别重要的。此外,相对于其他碱土金属氧化物,MgO 的存在导致低的密度和 CTE,较高的化学耐久性、应变点和模量。

[0152] M. 在浓度方面,MgO 应大于或等于 1.0 摩尔%,以获得与上述 MgO 相关的益处。当浓度大于 6.0 摩尔%时,即使控制 $[RO]/[Al_2O_3]$ 比值和 SiO_2 浓度,液相线温度仍升高且液相线粘度下降,从而损害采用高粘度成形方法(如熔合法)将玻璃成形的过程。在一些实施方式中,期望 MgO 浓度为 1.0-5.0 摩尔%。

[0153] N. CaO 对产生低液相线温度(高液相线粘度)、高应变点和模量,以及在平板玻璃应用(尤其是 AMLCD 应用)的最优选范围的 CTE 是必需的。CaO 还对化学耐久性产生积极作用,与其他碱土金属氧化物相比,CaO 是相对价廉的批料。因此,CaO 浓度必需大于或等于 2.0 摩尔%。但是,在高浓度条件,CaO 使粘度和 CTE 增大。因此,本发明玻璃的 CaO 浓度小于或等于 7.0 摩尔%。在一些实施方式中,CaO 浓度优选为 2.0-6.0 摩尔%。

[0154] O. 其余的碱土金属氧化物—SrO 和 BaO—都对低液相线温度(高液相线粘度)产生影响,因此本发明的玻璃通常可含有至少一种这类氧化物。但是,两种氧化物与 MgO 和 CaO 相比都能提高 CTE 和密度并降低模量和应变点。SrO 和 BaO 之间,BaO 对玻璃性质的不利影响程度大于 SrO。在制造对环境友好的“生坯”产品方面,将钡减至最小或者消除钡将是优选的,因为钡是资源保护和恢复法案(RCRA)中列出的一种金属,因此被 US EPA 归为危险类。因此,为了制造环境友好的玻璃,期望将钡保持尽可能低水平。但是,当包含氧化钡(BaO)作为玻璃总体 RO 浓度的一部分时,可以获得同样的澄清特性。即,当 $[RO]/[Al_2O_3]$ 比值 < 1 时,在熔化的后期阶段将形成气泡并保持俘获在玻璃中,而当 $[RO]/[Al_2O_3] \geq 1$ 时,将在早期阶段消除气体,产生的内含物较少。因此,虽然在一些实施方式中期望组合物基本不含钡,但是本发明的最常规实施方式包括钡以及其他稀土金属阳离子。

[0155] P. 使用钡时,钡通常能帮助降低液相线温度,虽然一般会以损害密度和热膨胀系数为代价。如果相对于玻璃中的其他碱土金属特别是钡减少钡浓度,则在仍然含有 > 0.1 摩尔% BaO 时,能够获得在相对窄范围内的性质。在涉及的物理性质和所需澄清性能范围,低浓度钡(即浓度小于或等于 4.0 摩尔%)不会导致不可接受的损失,因此没有必要将钡排除在玻璃之外。

[0156] Q. 总之,虽然本发明玻璃中 BaO 浓度可高达 4.0 摩尔%,但是在一些实施方式中优选小于或等于 3.0 摩尔%,在一些实施方式中更优选小于或等于 0.1 摩尔%,在其他一些实施方式中更优选小于 0.05 摩尔%(本文称作“基本不含钡”)。

[0157] R. 锶没有钡的毒性,因此,含锶但不含钡、砷或铈的 AMLCD 玻璃被称作“特级绿色(环境友好)”。因此,本发明玻璃的 SrO 浓度小于或等于 3.0 摩尔%。在一些实施方式中 SrO 浓度通常大于 BaO 浓度。SrO 和 BaO 的合并浓度大于或等于 0.4 摩尔%,主要提供足够高的液相线粘度,使得能够采用下拉法将玻璃成形。

[0158] 与碱土金属铝硅酸盐不同,稀土金属氧化物如 Y_2O_3 不能形成任何三元 $RE_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ 相,因此该体系的最低液相线值接近图 4 所示三元相的中部。因此,稀土金属氧化物通过抑制如堇青石、钙长石和钡长石的稀土金属铝硅酸盐晶体相的活性,可用来抑制碱土金属铝硅酸盐的液相线温度。此外,稀土金属氧化物如 La_2O_3 和 Y_2O_3 使熔体的粘度曲线与碱土金属氧化物的粘度曲线相比更陡,能同时提高退火点和应变点但是降低 T2.3 温度。这使得能够获得退火点最高为 840°C 同时保持 T2.3 低于 1680°C 的玻璃。稀土金属氧化物还倾向于提高弹性模量以降低玻璃在处理期间的下垂。稀土金属氧化物还会提高密度和膨胀,所以它们的浓度不应过多。人们相信,按照与 $RO-Al_2O_3-SiO_2$ 玻璃体系中的碱土金属氧化物类似的方式在玻璃结构中加入少量稀土氧化物。因此,在不含稀土氧化物的 $RO-Al_2O_3-SiO_2$ 玻璃体系中, $[RO]/Al_2O_3$ 的重要性可扩展到本发明玻璃组合物的 $[R'O]/Al_2O_3$,因此,如前面所述,本发明的玻璃材料中 $[R'O]/Al_2O_3$ 范围很重要。另外,如上面讨论的,如本发明存在少量稀土氧化物并不会改变 Al_2O_3 , B_2O_3 , MgO , CaO , SrO 和 BaO 的作用,使上面的讨论内容对含稀土氧化物玻璃和不含稀土氧化物玻璃都是有益的。

[0159] 除了上面的组分外,本发明的玻璃可包含各种其他氧化物以调节玻璃的各种物理、熔化、澄清和成形特性。其他这类氧化物的例子包括但不限于: TiO_2 , MnO , ZnO , Nb_2O_5 , MoO_3 , Ta_2O_5 , WO_3 和 CeO_2 。这些氧化物的量应小于或等于 2.0 摩尔%,它们的合并总浓度应小于或等于 5.0 摩尔%。本发明的玻璃还包含与批料相关的污染物和/或由制备玻璃所用的熔融、澄清和/或成形设备引入的污染物(如 ZrO_2)。

[0160] 本发明的玻璃通常还包含一些碱金属的污染物,特别是锂(Li)、钠(Na)和钾(K)。但是,对 AMLCD 应用,碱金属含量必须保持小于或者最多等于 0.1 摩尔% R_2O ($R = Li, Na, K$),以避免因碱金属离子从玻璃扩散到薄膜晶体管(TFT)的硅中而对薄膜晶体管(TFT)性能产生不利作用。如本文所用,“基本不含碱金属的玻璃”(也称作“不含碱金属玻璃”)是碱金属总浓度(表示为 R_2O)小于或等于 0.1 摩尔%的玻璃,其中,碱金属总浓度是 Na_2O , K_2O 和 Li_2O 浓度的总和。在一些实施方式中优选碱金属总浓度小于或等于 0.07 摩尔%。

[0161] 本发明的玻璃材料因为其高应变点和相对低的 T2.3 而能特别有利地用于 LCD 玻璃基板,尤其是要求相对高处理温度的那些玻璃基板,例如基于低温多晶硅或单晶硅技术的那些玻璃基板。

[0162] 因此,根据本发明第二方面,提供用于 TFT 液晶显示器、光伏或其他光电器件的玻璃基板,该玻璃基板包含根据上述本发明第一方面及其各种实施方式的玻璃材料。在本发明第二方面的一些实施方式中,采用下拉法如熔合下拉法或者狭缝下拉法,或者浮法制造玻璃基板。

[0163] 根据本发明第三方面,提供一种包括根据上述本发明第二方面及其各种实施方式的玻璃基板的器件。在本发明第三方面的一些实施方式中,所述器件包括在基板表面上形成的多晶或单晶半导体材料如硅的薄膜或者由所述薄膜制造的半导体器件例如二极管、晶体管等。在本发明第三方面的一些实施方式中,所述器件包括在基板表面上形成的非晶形

硅的薄膜或者由所述薄膜制造的半导体器件例如二极管、晶体管等。在本发明第三方面的一些实施方式中,所述器件包括一层不同于玻璃材料材料例如半导体材料,该层采用包括在高于 350℃ 温度的一个步骤的方法形成,在一些实施方式中,该步骤温度高于 400℃,在一些实施方式中,该步骤温度高于 450℃,在一些实施方式中,该步骤温度高于 500℃,在一些实施方式中,该步骤温度高于 550℃,在一些实施方式中,该步骤温度高于 600℃,在一些实施方式中,该步骤温度高于 650℃,在一些实施方式中,该步骤温度高于 700℃,在一些实施方式中,该步骤温度高于 750℃。在本发明第三方面的一些实施方式中,所述器件在基板表面上包括一层不同于玻璃材料材料例如半导体材料,该层采用包括一个温度高于玻璃材料的应变点但低于玻璃软化点的步骤的方法形成。

[0164] 薄膜半导体技术领域的普通技术人员能理解如何在玻璃基板,例如按照本发明的玻璃基板上制造多晶硅或者其他半导体材料的薄膜,以及由半导体材料薄膜制造半导体器件如晶体管。近来,将本征和掺杂的多晶硅用于大面积电子器件中作为薄膜晶体管中的有源和 / 或掺杂层。虽然可以采用 LPCVD、等离子体增强的化学气相沉积 (PECVD) 或非晶形硅在特定加工方式中的固相结晶 (SPC) 来沉积所述多晶硅,但是这些方法仍要求至少 300℃ 的相对较高温度。这样的温度能使多晶硅沉积在玻璃基板但不能沉积在塑料基板上。因为希望能够在挠性屏上制造数字显示器,因此推动了对多晶硅或多 -Si 沉积在塑料基板上的开发。因此,已发明了相对新颖的称为激光结晶的技术,使前体非晶形硅 (a-Si) 材料在塑料基板上结晶,而无需熔化或损坏塑料。使用短的高强度紫外光激光脉冲将沉积的 a-Si 材料加热至高于硅的熔点,但是不会使整个基板熔化。然后,熔融硅在冷却时结晶。研究人员通过精确控制温度梯度,已经能够生长很大的晶粒,在极端情况可以生长尺寸最大为几百微米的晶粒,但是 10 纳米至 1 微米晶粒尺寸也很常见。然而,要制造大面积的多晶硅上的器件,需要小于器件特征尺寸的晶粒尺寸,以达到器件均一性。

[0165] 多晶硅和 a-Si 之间的一个主要差别是电荷载流子的迁移率可大几个量级,材料还显示在电场和光诱导应力下更大的稳定性。这样能够在玻璃基板上与 a-Si 器件一起形成更复杂的高速度电路,这仍然是其低泄漏特性所需的。当在同样工艺中使用多晶硅和 a-Si 器件时,其称为混杂处理。在需要小像素尺寸例如在投影式显示器的一些情况中,也可以采用完全多晶硅有源层方法。

[0166] 形成单晶半导体材料的方法在例如以下专利文献中揭示:于 2005 年 3 月 31 日公开,题为“玻璃基 SOI 结构 (GLASS-BASED SOI STRUCTURES)”的 W005/029576,其相关部分通过参考其全文结合于本文中。

[0167] 根据本发明第四方面,提供一种制造根据本发明第一方面及其各种实施方式的玻璃材料的方法,本发明的第一方面及其各种实施方式已经在前面概要描述,并将在下面详细描述,所述方法包括以下步骤:

[0168] (i) 提供一种包含源材料的批料混合物,该混合物熔融后转化为具有相应于该玻璃材料的组成的玻璃熔体;

[0169] (ii) 将批料混合物熔融获得流体玻璃;

[0170] (iii) 通过下拉法由该流体玻璃形成玻璃板。

[0171] 在根据本发明第四方面的方法的一些实施方式中,在步骤 (iii) 中,下拉法包括熔合法。

[0172] 在根据本发明第四方面的方法的一些实施方式中,在步骤 (iii) 之后但是在最终使用玻璃板之前进行以下步骤:没有对刚成形的玻璃进行高于 $T(\text{退火})-150^{\circ}\text{C}$ 的温度的热处理;在一些实施方式中,没有对刚成形的玻璃进行高于或约等于玻璃退火点的温度的热处理。

[0173] 在根据本发明第四方面的方法的一些实施方式中,在步骤 (iii) 之后但是在最终使用玻璃板之前,没有对刚成形的玻璃板进行高于 300°C 温度的热处理。这些实施方式利用本发明玻璃材料的高退火点的优点,具有高退火点使玻璃基板能够直接用于高温后续步骤,而不需要额外的退火步骤来减小这类方法使具有明显较低退火点的玻璃基板产生的压缩。

[0174] 由以下实施例进一步说明本发明,这些实施例用于说明,不以任何方式构成对本发明的限制。

实施例

[0175] 表 I-V 列出按照玻璃批料的氧化物基准计算的摩尔百分数表示的玻璃的例子。表 I-V 还列出这些玻璃的各种物理性质,在表中还列出这些性质的单位。实施例 1-56 是在坩锅中熔化的实际玻璃组合物,并测量了这些组合物的性质。表 V 中列出具有预测性质的假设实施例 57-59。发明人相信,根据其积累的经验,预测性质应近似其真实测量性质。

[0176] 因为各组分的总和达到或接近 100,对所有实用目的,可以认为报道的数值代表摩尔百分数。实际的批料组分可能包含任何材料,或氧化物或其他化合物,当这些组分与其他批料组分熔融在一起时将以适当比例转化为所需的氧化物。例如, SrCO_3 和 CaCO_3 可分别提供 SrO 和 CaO 的来源。

[0177] 用于制备表 I 中玻璃的特定批料组分是细砂、氧化铝、硼酸、氧化镁、石灰石、氧化镧、氧化钇、钛酸钡或硝酸钡、碳酸锶或硝酸锶、氧化锌和氧化锡。

[0178] 按照玻璃领域的常规技术测量表 I 列出的玻璃性质。因此,在 $0-300^{\circ}\text{C}$ 温度范围的线性热膨胀系数 (CTE) 按照 $\times 10^{-7}\text{K}^{-1}$ 表示。应变点以 $^{\circ}\text{C}$ 表示。密度通过 Archimedes 法 (ASTM C693) 测量,单位为克/厘米³。采用 Fulcher 等式,代入通过旋转筒粘度计 (ASTM C965-81) 测量的高温粘度数据,计算 T2.3 (定义为玻璃熔体的粘度为 200 泊时的温度),单位为 $^{\circ}\text{C}$ 。采用 ASTM C829-81 的标准梯度舟液相线法,测量玻璃的液相线温度,单位为 $^{\circ}\text{C}$ 。该方法包括将粉碎的玻璃颗粒置于铂舟中,将该舟放入具有梯度温度区的炉中,在适当温度区域加热该舟 24 小时,通过用显微镜检测玻璃内部出现晶体的最高温度的方式进行测定。由液相线温度和 Fulcher 等式的系数确定液相线粘度,单位为泊。采用在 ASTM E1875-00e1 中提出的通用型共振超声波波谱技术确定杨氏模量值,单位为 Mpsi。

[0179] 对本领域的普通技术人员而言,明显可以对本发明进行各种修改和变动而不会偏离本发明的范围和构思。因此,本发明意图覆盖本发明的修改和变动,只要这些修改和变动在所附权利要求及其等同方案的范围之内即可。

[0180]

表 I

实施例编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	73.96	74.46	73.45	74.01	71.31	72.87	73.45	71.32	72.11	71.60	71.10	71.10
Al ₂ O ₃	13.29	13.04	13.56	13.22	14.53	13.89	13.56	14.53	14.21	13.80	14.60	14.60
B ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	1.35	1.33	1.38	1.59	2.75	1.84	1.37	2.75	2.28	3.17	2.77	2.77
CaO	5.76	5.65	5.87	5.38	4.43	5.40	5.87	4.44	4.91	4.70	4.45	4.45
SrO	0.16	0.16	0.16	0.19	0.31	0.20	0.16	0.31	0.26	1.24	0.31	0.31
BaO	3.44	3.37	3.50	3.26	2.99	3.33	3.00	2.99	3.16	3.00	3.00	3.00
Y ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	1.00	0.00	1.42	1.00	1.00
La ₂ O ₃	1.77	1.74	1.81	2.08	2.60	2.40	1.80	2.61	3.00	0.96	2.61	2.61
SnO ₂	0.19	0.19	0.20	0.19	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.07	0.05	0.05
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.51	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZrO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.05	0.05
Fe ₂ O ₃	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02
Na ₂ O	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05
总计	99.97	99.98	99.98	99.98	99.98	100.00	99.99	100.00	100.00	100.07	100.01	100.01
[RE ₂ O ₃]	1.77	1.74	1.81	2.08	3.60	2.40	1.80	3.60	3.00	2.38	3.61	3.61
[RO]	10.70	10.50	10.91	10.42	10.48	10.77	10.41	10.49	10.62	12.11	10.53	10.53
[R'O]	13.36	13.10	13.62	13.53	15.88	14.38	13.11	15.90	15.12	15.68	15.95	15.95
[RO]/[Al ₂ O ₃]	0.81	0.81	0.80	0.79	0.72	0.78	0.77	0.72	0.75	0.88	0.72	0.72
[R'O]/[Al ₂ O ₃]	1.01	1.00	1.00	1.02	1.09	1.04	0.97	1.09	1.06	1.14	1.09	1.09
CTE (x10 ⁻⁷ K ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	37.4	37.8	38.1
应变点 (°C)	790	790	789	787	786	785	784	783	783	782	782	782
退火点 (°C)	841	841	839	838	834	835	834	832	832	834	833	833
软化点 (°C)	1056	1074	1032	1070	1042	1053	1062	1044	1044	1060	1050	1060
Log η (液相线)(泊)	5.64	5.66	5.40	5.81	5.60	5.25	5.59	5.63	5.50	5.34	5.32	5.46
T _{2.3} (°C)	1679	1688	1661	1664	1598	1647	1662	1599	1622	1639	1604	1603
T(液相线)(°C)	1210	1210	1220	1190	1175	1225	1200	1170	1190	1210	1200	1185
20 °C 密度(克/厘米 ³)	2.725	2.719	2.737	2.743			2.728			2.740	2.840	2.840
杨氏模量 (GPa)	85.02	84.44		84.92	88.12	84.92	85.22		85.97	87.50	87.50	88.20

[0181]

表 II

实施例编号	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
SiO ₂	72.98	71.31	71.60	71.60	71.50	73.44	71.62	70.80	70.50	71.10	72.22	71.60
Al ₂ O ₃	13.75	14.53	13.80	13.80	14.37	13.55	13.76	14.50	14.50	13.70	13.28	13.80
B ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.52	0.60	0.00	0.00
MgO	1.65	2.76	3.17	2.93	2.48	1.38	3.15	2.76	2.96	3.15	3.14	3.18
CaO	5.58	4.44	4.70	4.30	4.73	5.87	4.71	4.44	4.83	4.67	4.70	4.70
SrO	0.19	0.31	1.24	1.99	0.29	0.16	1.24	0.31	0.53	1.23	1.24	1.24
BaO	2.90	2.99	3.00	2.90	3.10	2.50	2.99	2.99	2.99	2.98	2.56	3.00
Y ₂ O ₃	0.00	0.00	1.42	1.42	0.00	0.00	1.42	1.74	1.15	1.41	1.37	0.00
La ₂ O ₃	2.16	3.60	0.96	0.96	3.25	1.80	0.96	1.86	1.89	0.95	0.93	2.37
SnO ₂	0.20	0.00	0.07	0.07	0.20	0.20	0.07	0.05	0.05	0.07	0.07	0.07
ZnO	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	1.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZrO ₂	0.00	0.00	0.03	0.03	0.00	0.00	0.03	0.05	0.00	0.03	0.03	0.03
Fe ₂ O ₃	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02
Na ₂ O	0.05	0.05	0.02	0.02	0.05	0.05	0.02	0.05	0.06	0.06	0.02	0.02
总计	99.98	100.00	100.03	100.04	99.97	99.97	99.99	99.57	99.99	99.96	99.58	100.03
[RE ₂ O ₃]	2.16	3.60	2.38	2.38	3.25	1.80	2.37	3.60	3.04	2.36	2.29	2.37
[RO]	10.33	10.50	12.11	12.12	10.59	9.91	12.10	10.50	11.31	12.03	11.65	12.12
[RO]	13.57	15.90	15.68	15.69	15.47	12.62	15.66	15.90	15.87	15.57	15.09	15.68
[RO]/[Al ₂ O ₃]	0.75	0.72	0.88	0.88	0.74	0.73	0.88	0.72	0.78	0.88	0.88	0.88
[RO]/[Al ₂ O ₃]	0.99	1.09	1.14	1.14	1.08	0.93	1.14	1.10	1.09	1.14	1.14	1.14
CTE (x10 ⁻⁷ K ⁻¹)	-	-	37.6	37.8	-	-	37.8	38.1	-	37.1	36.5	38.7
应变点 (°C)	781	780	780	780	779	778	778	778	776	773	772	770
退火点(°C)	831	829	831	832	828	828	830	827	825	825	825	821
软化点(°C)	1066	1038	1050	1058	1031	1055	1054	1040	1040	1050	1049	1050
Log η (液相线)(泊)	5.66	5.52	5.11	5.06	5.65	5.45	5.16	5.47	5.57	5.34	5.13	5.15
T2.3 (°C)	1646	1592	1633	1636	1602	1658	1628	1582	1591	1635	1641	1630
T(液相线)(°C)	1185	1175	1225	1230	1160	1215	1220	1170	1165	1205	1225	1220
20°C密度(克/厘米 ³)	2.756		2.750	2.760	2.850	2.722	2.755	2.850	2.800	2.730		2.790
杨氏模量 (GPa)	86.11	87.23				85.43				87.40		

[0182]

表 III

实施例编号	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
SiO ₂	72.30	71.50	70.92	70.90	70.10	71.04	70.77	70.30	69.75	70.60	71.80	72.00
Al ₂ O ₃	13.40	13.60	14.22	13.60	14.20	14.57	14.11	13.50	13.08	13.60	13.20	13.80
B ₂ O ₃	0.00	0.50	1.10	0.00	1.02	0.99	1.46	0.82	1.99	1.39	0.50	0.50
MgO	3.09	3.22	2.25	3.14	3.29	2.75	2.10	3.81	4.27	3.13	3.55	3.17
CaO	4.58	4.81	4.38	4.65	5.00	4.44	4.38	4.85	5.21	4.63	4.72	4.71
SrO	1.22	1.26	0.59	1.23	0.78	0.31	0.69	0.80	1.43	1.21	1.37	1.24
BaO	2.93	2.63	3.11	2.97	2.91	3.00	3.15	3.31	2.75	2.96	2.84	2.99
Y ₂ O ₃	0.00	1.40	1.00	1.41	1.11	0.00	1.00	0.59	1.00	1.40	0.00	0.00
La ₂ O ₃	2.32	0.95	2.35	0.95	1.41	2.61	2.27	1.55	0.00	0.95	1.78	1.50
SnO ₂	0.07	0.06	0.00	0.07	0.05	0.20	0.00	0.10	0.00	0.07	0.10	0.07
ZnO	0.00	0.00	0.00	1.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZrO ₂	0.03	0.04	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.03
Fe ₂ O ₃	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02
Na ₂ O	0.02	0.02	0.05	0.02	0.06	0.05	0.05	0.02	0.01	0.06	0.06	0.02
总计	99.98	100.01	99.98	100.00	99.94	99.97	99.97	99.66	99.50	100.05	99.97	100.05
[RE ₂ O ₃]	2.32	2.35	3.35	2.36	2.52	2.61	3.26	2.14	1.00	2.35	1.78	1.50
[RO]	11.82	11.92	10.33	11.99	11.98	10.50	10.32	12.77	13.66	11.93	12.48	12.11
[R'O]	15.30	15.44	15.36	15.53	15.76	14.42	15.21	15.98	15.16	15.45	15.15	14.36
[RO]/[Al ₂ O ₃]	0.88	0.88	0.73	0.88	0.84	0.72	0.73	0.95	1.04	0.88	0.95	0.88
[RO]/[Al ₂ O ₃]	1.14	1.14	1.08	1.14	1.11	0.99	1.08	1.18	1.16	1.14	1.15	1.04
CTE (x10 ⁻⁷ K ⁻¹)	38.3	36.9	-	38.3	-	-	-	-	37.1	37.0	36.5	-
应变点(°C)	770	769	768	768	768	767	765	764	763	762	762	762
退火点(°C)	822	820	818	820	818	818	815	814	808	814	815	815
软化点(°C)	1050	1050	1032	1045	1040	1078	1031	1030	1011	1040	1050	1050
Log η (液相线)(泊)	5.11	5.06	5.78	5.02	5.48	5.43	5.68	5.64	5.20	5.37	5.36	5.21
T _{2.3} (°C)	1642	1623	1598	1608	1601	1601	1598	1617	1629	1624	1653	1653
T(液相线)(°C)	1225	1225	1155	1220	1170	1180	1160	1165	1200	1190	1205	1220
20°C密度(克/厘米 ³)	2.780	2.730	2.813	2.770	2.760	2.788	2.806	2.760	2.760	2.730	2.720	2.720
杨氏模量(GPa)										86.20		

[0183]

表 IV

实施例编号	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
SiO ₂	70.90	69.91	69.39	70.80	71.60	69.87	69.80	70.60	69.76	71.60	69.90	70.36
Al ₂ O ₃	13.60	14.07	13.48	13.50	13.70	13.48	13.90	13.40	13.08	13.80	13.50	13.33
B ₂ O ₃	1.00	1.69	3.63	1.00	0.98	3.62	1.53	0.81	2.48	0.70	3.62	3.61
MgO	3.13	3.04	1.62	3.61	3.32	1.13	3.63	3.76	4.28	3.15	1.12	1.14
CaO	4.65	3.62	4.31	4.83	4.42	4.32	5.15	4.80	4.99	4.71	4.30	4.22
SrO	1.23	0.95	1.25	1.40	1.28	1.25	1.03	0.79	1.64	1.24	1.25	1.25
BaO	2.97	3.05	3.40	2.90	2.66	3.40	2.83	3.28	2.75	2.99	3.40	3.32
Y ₂ O ₃	1.41	0.00	1.99	1.25	0.00	2.00	1.07	0.59	1.00	0.00	0.99	2.68
La ₂ O ₃	0.95	3.60	0.76	0.58	1.79	0.76	0.95	1.53	0.00	1.67	1.75	0.00
SnO ₂	0.07	0.00	0.05	0.07	0.10	0.05	0.05	0.10	0.00	0.07	0.05	0.00
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZrO ₂	0.03	0.00	0.05	0.03	0.03	0.05	0.00	0.00	0.00	0.03	0.05	0.00
Fe ₂ O ₃	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01
Na ₂ O	0.02	0.05	0.05	0.06	0.06	0.05	0.06	0.02	0.01	0.02	0.05	0.06
总计	99.97	100.00	99.99	100.05	99.96	99.99	100.01	99.68	100.00	100.00	100.00	100.00
[RE ₂ O ₃]	2.36	3.60	2.75	1.83	1.79	2.75	2.02	2.12	1.00	1.67	2.74	2.68
[RO]	11.98	10.67	10.58	12.74	11.68	10.10	12.64	12.63	13.66	12.09	10.07	9.94
[RO]	15.52	16.07	14.70	15.49	14.37	14.22	15.67	15.80	15.16	14.60	14.19	13.97
[RO]/[Al ₂ O ₃]	0.88	0.76	0.78	0.94	0.85	0.75	0.91	0.94	1.04	0.88	0.75	0.75
[RO]/[Al ₂ O ₃]	1.14	1.14	1.09	1.15	1.05	1.06	1.13	1.18	1.16	1.06	1.05	1.05
CTE (x10 ⁻¹ K ⁻¹)	37.7	39.3	37.0	36.7	36.0	37.1	-	-	36.3	-	37.6	-
应变点(°C)	761	761	761	760	760	760	759	758	757	755	755	754
退火点(°C)	814	805	806	813	814	805	809	808	804	808	800	806
软化点(°C)	1040	1020	1027	1040	1044	1032	1030	1030	1030	1040	1020	1050
Log η (液相线)(泊)	5.24	5.84	5.51	5.41	5.35	5.52	5.15	5.62	5.56	5.12	5.72	5.28
T2.3 (°C)	1616	1569	1606	1621	1661	1605	1607	1607	1633	1644	1602	1609
T(液相线)(°C)	1200	1125	1165	1185	1205	1170	1190	1160	1170	1220	1150	1190
20°C 密度(克/厘米 ³)	2.740			2.700	2.710		2.720	2.760		2.730		
杨氏模量(GPa)		86.37	84.07			83.93					82.80	83.09

[0184]

表 V

实施例编号	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59
SiO ₂	71.30	69.80	69.90	69.90	70.77	70.38	70.99	69.75	71.86	71.03	70.68
Al ₂ O ₃	13.20	13.20	13.50	13.40	13.18	13.33	12.64	13.08	12.57	11.88	11.82
B ₂ O ₃	0.98	1.24	3.61	2.28	2.53	3.61	1.30	2.48	0.00	0.00	0.00
MgO	3.53	4.36	1.13	3.09	2.25	1.13	3.73	4.27	4.69	6.48	6.44
CaO	4.72	5.10	4.30	4.59	4.20	4.23	5.24	5.23	5.76	5.55	5.52
SrO	1.37	1.04	1.25	1.21	1.18	1.25	2.28	1.42	4.00	3.19	3.18
BaO	2.84	3.49	3.40	2.93	3.42	3.33	2.25	2.75	0.00	1.26	1.26
Y ₂ O ₃	0.00	0.39	0.50	1.39	0.00	2.00	1.00	1.00	0.00	0.00	0.00
La ₂ O ₃	1.79	1.03	2.25	0.94	2.41	0.69	0.00	0.00	1.00	0.50	1.00
SnO ₂	0.10	0.10	0.05	0.07	0.00	0.00	0.07	0.00	0.11	0.10	0.10
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZrO ₂	0.03	0.00	0.05	0.03	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ₂ O ₃	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00
Na ₂ O	0.06	0.02	0.05	0.06	0.05	0.05	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00
总计	99.94	99.78	100.01	99.91	100.00	100.00	99.56	100.00	100.00	100.00	100.00
[RE ₂ O ₃]	1.79	1.42	2.75	2.33	2.41	2.69	1.00	1.00	1.00	0.50	1.00
[RO]	12.46	13.99	10.08	11.82	11.05	9.94	13.49	13.67	14.45	16.49	16.40
[R'O]	15.15	16.13	14.20	15.31	14.66	13.96	14.99	15.17	15.95	17.23	17.90
[RO]/[Al ₂ O ₃]	0.94	1.06	0.75	0.88	0.84	0.75	1.07	1.05	1.15	1.39	1.39
[R'O]/[Al ₂ O ₃]	1.15	1.22	1.05	1.14	1.11	1.05	1.19	1.16	1.27	1.45	1.51
CTE (x10 ⁻⁷ K ⁻¹)	36.9	-	38.1	37.1	42.5	-	36.5	36.1	36.1	37.6	38.5
应变点(°C)	754	753	752	751	751	751	750	750	771	751	747
退火点(°C)	807	804	796	804	795	803	804	795	812	801	796
软化点(°C)	1040	1020	1023	1030	1019	1032	1035	1021	1046	1028	1020
Log η (液相线)(泊)	5.43	5.65	5.69	5.35	5.92	5.57	5.14	5.55	4.78	4.99	4.98
T2.3 (°C)	1647	1623	1605	1614	1609	1611	1635	1631	1650	1660	1640
T(液相线)(°C)	1190	1160	1150	1185	1130	1170	1215	1170	1245	1220	1020
20°C密度(克/厘米 ³)	2.720	2.720		2.720					2.63	2.63	2.68
杨氏模量(GPa)			82.30	85.60	83.05	83.29					

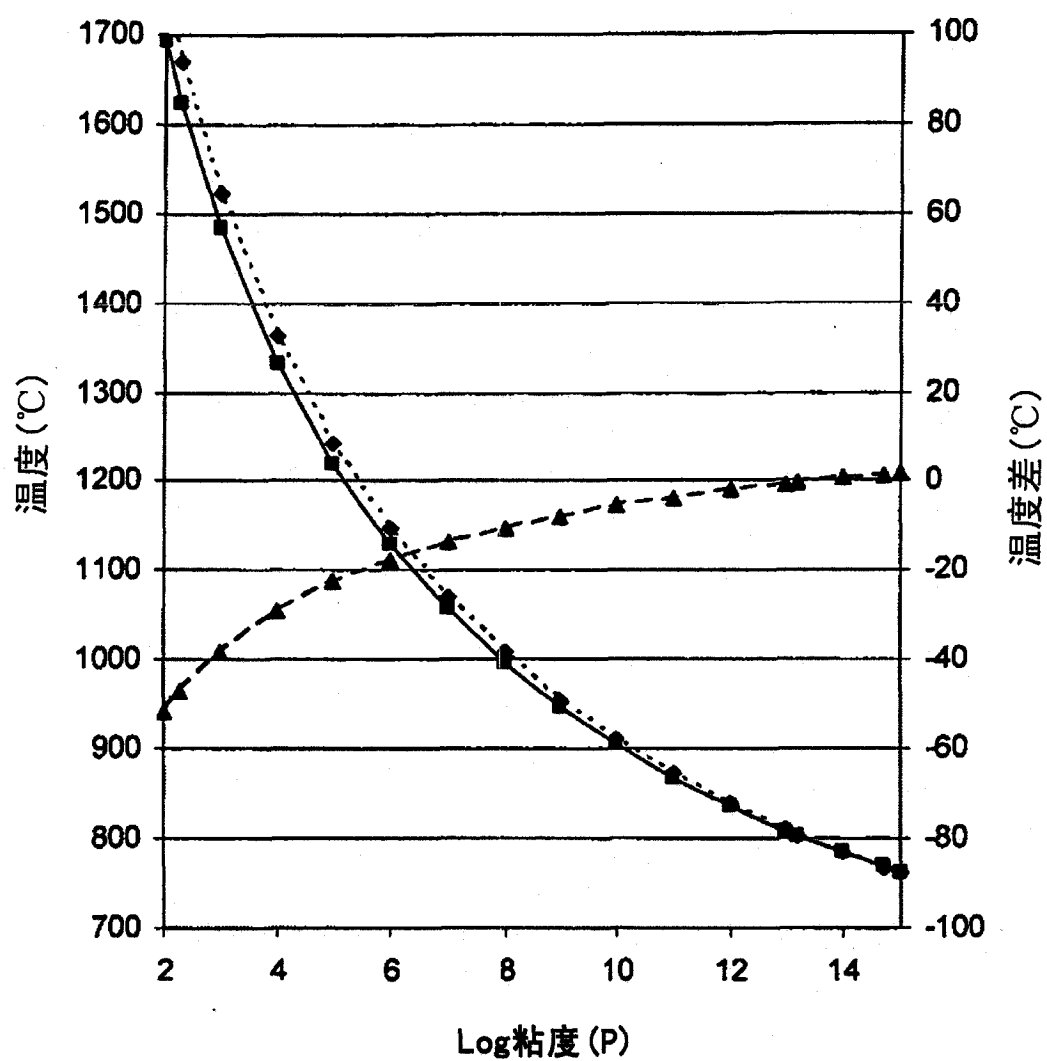


图 1

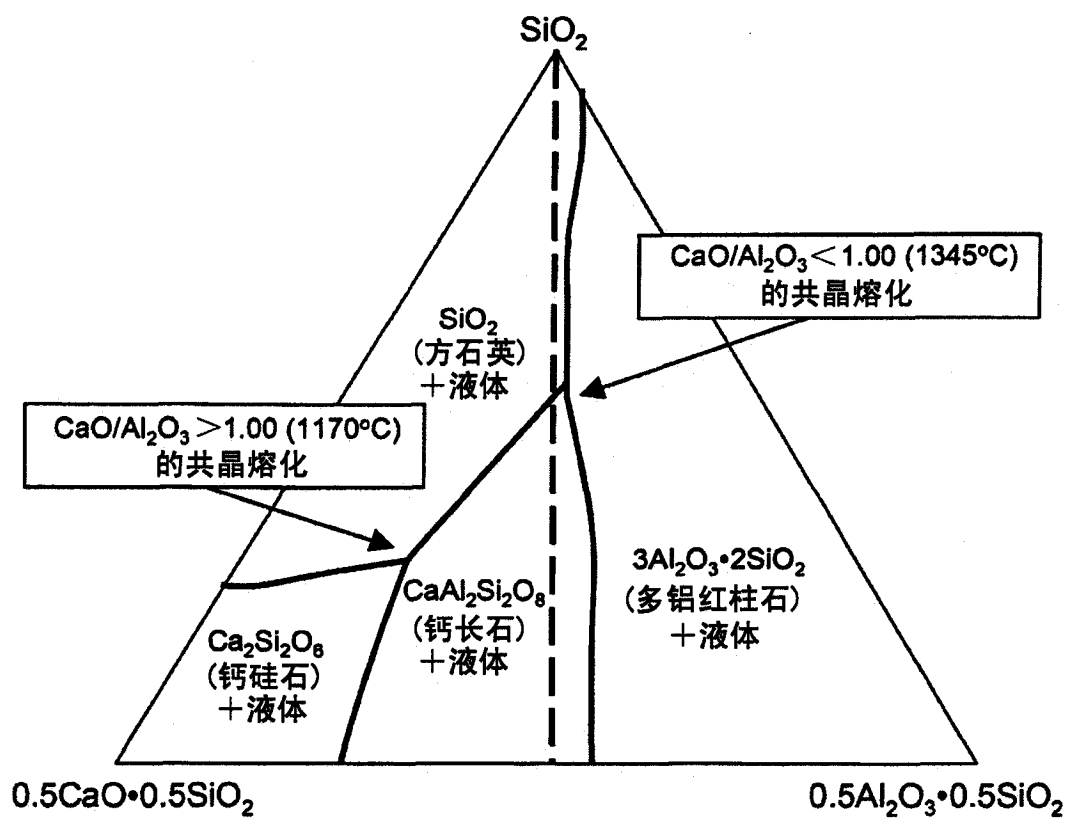


图 2

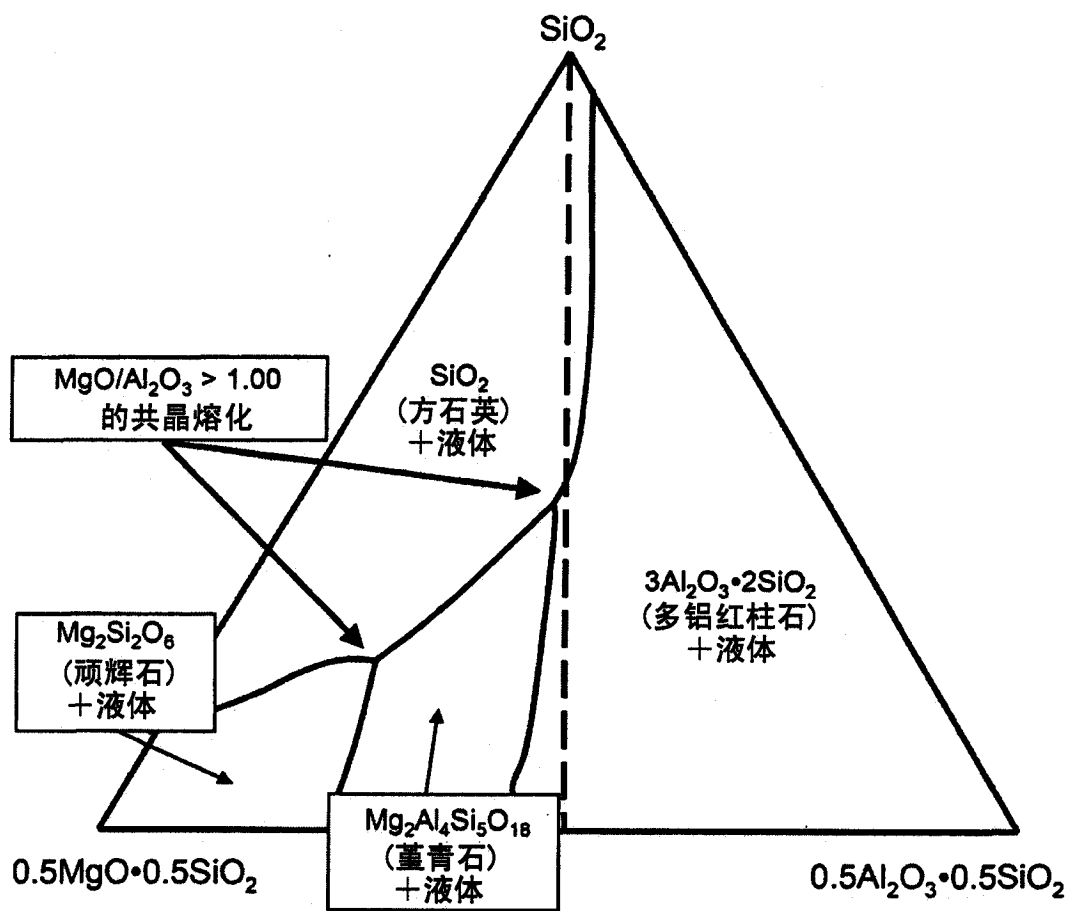


图 3

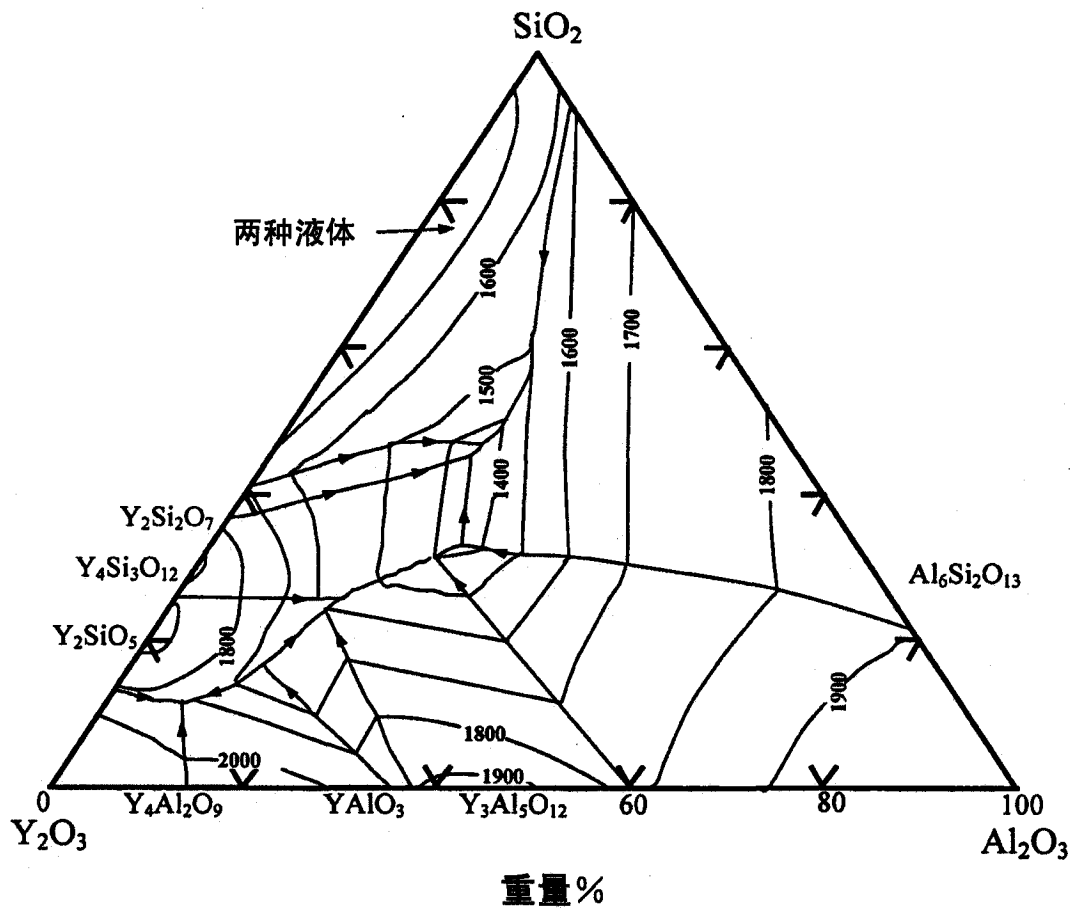


图 4