



(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 201920033 A

(43) 公開日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 01 日

(21) 申請案號：107140683

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 05 月 09 日

(51) Int. Cl. :

**C03C3/097 (2006.01)****C03B17/00 (2006.01)****B32B17/00 (2006.01)**

(30) 優先權：2013/05/09

美國

61/821,426

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

美國

(72) 發明人：艾利森亞當詹姆斯 ELLISON, ADAM JAMES (US)；馬羅約翰可里斯多福

MAURO, JOHN CHRISTOPHER (US)；文卡塔拉曼納特桑

VENKATARAMAN, NATESAN (US)

(74) 代理人：李世章

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：1 共 26 頁

(54) 名稱

不含鹼之磷硼矽酸鹽玻璃

ALKALI-FREE PHOSPHOBOROSILICATE GLASS

(57) 摘要

茲提供無鹼磷硼鋁矽酸鹽玻璃。所述玻璃包括網絡形成劑  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ ，及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  與  $\text{P}_2\text{O}_5$  中之至少一種。在某些實施例中，該玻璃可具有小於約 78 GPa 之楊氏模數，及/或在自約 20°C 至約 300°C 的溫度範圍內平均小於約  $38 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  之熱膨脹係數。該玻璃可用來作為電子裝置的覆蓋玻璃，或作為玻璃積層的外包覆層。

Alkali-free phosphoroaluminosilicate glasses are provided. The glasses include the network formers  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , and at least one of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$ . The glass may, in some embodiments, have a Young's modulus of less than about 78 GPa and/or a coefficient of thermal expansion, averaged over a temperature range from about 20°C to about 300°C, of less than about  $38 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ . The glass may be used as a cover glass for electronic devices or as an outer clad layer for a glass laminate.

指定代表圖：

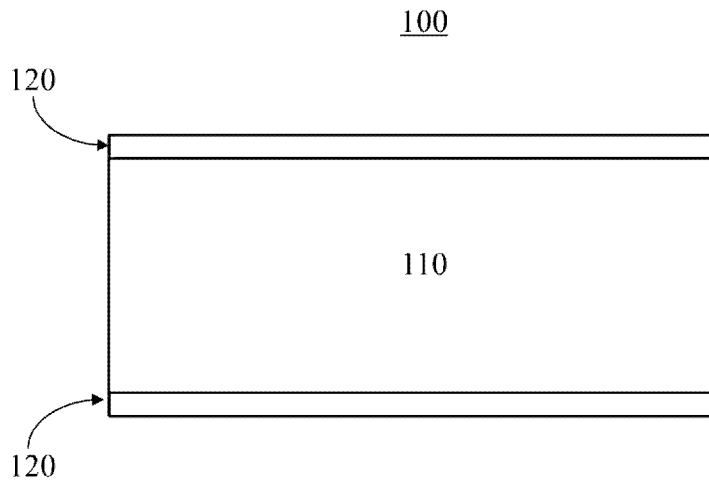
符號簡單說明：

100 . . . 玻璃積層

110 . . . 核心玻璃

120 . . . 包覆玻璃

第 1 圖



## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 不含鹼之磷硼矽酸鹽玻璃

【英文發明名稱】 ALKALI-FREE PHOSPHOBOROSILICATE GLASS

### 【技術領域】

【0001】 本申請案根據專利法主張於2013年5月9日提出申請之美國專利臨時申請案第61/821,426號的權益，本案依賴於該臨時申請案之內容且該臨時申請案全文以引用之方式併入本文中。

【0002】 本揭露內容係有關於不含鹼金屬或鹼金屬氧化物的玻璃。詳言之，本揭露內容係有關於可由諸如狹縫抽拉 (slot-draw) 及熔融抽拉 (fusion-draw) 技術等向下抽拉 (down-draw) 製程所形成的無鹼玻璃。更詳言之，本揭露內容係有關於可被製成用於玻璃積層 (glass laminate) 之包覆層 (clad layer) 的無鹼玻璃。

### 【先前技術】

【0003】 習知技術仍存在許多缺點，本發明目的在於解決這些缺點及/或改良習知技術。

### 【發明內容】

【0004】 茲提供無鹼磷硼鋁矽酸鹽玻璃。所述玻璃包括網絡形成劑 (network former)  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ ，及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  與  $\text{P}_2\text{O}_5$  中之至少一種。在某些實施例中，所述玻璃可具有小於約78 GPa之楊氏模數 (Young's module)，及/或在自約20°C至約300°C的溫度範圍內平均小於約38

$\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 之熱膨脹係數。該玻璃可用來作為電子裝置的覆蓋玻璃，或作為玻璃積層的外包覆層。

【0005】 因此，本揭露內容的一個態樣在於提供一種玻璃，該玻璃包含：自約50莫耳%至約75莫耳%之 $\text{SiO}_2$ ；自大於0莫耳%至約20莫耳%之 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ；自大於0莫耳%至約35莫耳%之 $\text{B}_2\text{O}_3$ ；自大於0莫耳%至約20莫耳%之 $\text{P}_2\text{O}_5$ ；可達約5莫耳%之 $\text{MgO}$ ；可達約10莫耳%之 $\text{CaO}$ ；可達約5莫耳%之 $\text{SrO}$ ；可達約0.5莫耳%之 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ；及可達約0.1莫耳%之 $\text{ZrO}_2$ ，其中該玻璃實質上不含鹼金屬改質劑。

【0006】 本揭露內容的第二態樣在於提供一種玻璃，其包含 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{P}_2\text{O}_5$ 。所述玻璃實質上不含鹼金屬改質劑，並具有下列至少一者：小於約78 GPa之楊氏模數，及在自約 $20^{\circ}\text{C}$ 至約 $300^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內平均小於約 $38 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 之熱膨脹係數。

【0007】 本揭露內容的第三態樣在於提供一種玻璃積層，其包含核心玻璃及包覆玻璃，包覆玻璃層疊至核心玻璃的外表面上。包覆玻璃層包含 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{P}_2\text{O}_5$ ，且實質上不含鹼金屬改質劑。包覆玻璃具有在自約 $20^{\circ}\text{C}$ 至約 $300^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內平均小於約 $38 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 之第一熱膨脹係數，且核心玻璃具有在自約 $20^{\circ}\text{C}$ 至約 $300^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內平均大於該第一熱膨脹係數之第二熱膨脹係數。

【0008】 本揭露內容的第四態樣在於提供一種製造玻璃的方法。該方法包含下列步驟：提供玻璃熔體 (glass melt)，玻璃熔體包含  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ ，及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  與  $\text{P}_2\text{O}_5$  中之至少一種，其中該玻璃熔體實質上不含鹼金屬改質劑；以及向下抽拉玻璃熔體，以形成玻璃。

【0009】 藉由以下實施方式、附圖和後附申請專利範圍將可明白這些及其它態樣、優點和顯著特徵。

【圖式簡單說明】

【0010】 第1圖為玻璃積層的概要剖面視圖。

【實施方式】

【0011】 於以下描述中，在圖式所繪示的多個視圖中，類似的參考字元標示類似或對應部份。同樣需理解的是，除非另外指明，術語，如「頂 (top)」、「底 (bottom)」、「向外 (outward)」、「向內 (inward)」等是為方便性而使用之字彙，且不應被視為限制性術語。此外，當一群組以包括複數個要素之至少一者及其組合所組成之群組的方式描述時，需瞭解的是，該群組可能包括基本上由任何數量之被引用要素所組成，或由任何數量之被引用要素所組成，而該等被引用要素可單獨存在或相互組合。同樣地，當一群組以由複數個要素之至少一者或其組合所組成之群組的方式描述時，需瞭解的是，該群組可能由任何數量之被引用要素所組成，而該等被引用要素可單獨存在或相互組合。除非另外指明，數值的範圍，當被引用時，包含該範圍之上限值及下限值，也包含其中間的任何範圍。

當用於本文時，除非另外指明，否則不定冠詞「一」、「一個」和相應之定冠詞「該」意指「至少一個」或「一或多個」之意。也應理解在說明書或圖式中所揭露的各種特徵可被用於任何組合及所有組合中。

【0012】 當用於本文時，術語「玻璃物件」與「多個玻璃物件」係以其最廣泛義涵使用，以包括完全或部分由玻璃製成的任何物體。除非另外指明，所有成分均以莫耳百分比(mol%)表示，且熱膨脹係數(CTE)以 $10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 表示。

【0013】 應注意，本文中可以使用用語「實質上(substantially)」和「約」來表示固有程度的不確定性，該固有程度的不確定性可能歸因於任何定量的比較、值、量測或其他表示。本文中也使用這些用語來表示表達的量與所述參考物之間可能的差異程度不會造成所討論標的物之基本功能產生變化。

【0014】 整體參見該等圖式並特別參見第1圖，將可理解該等示例圖式係用於解說特定實施例之用，並非意欲限制本發明或本發明之後附申請專利範圍。該等圖式未必按比例繪製，且該等圖式之某些特徵和某些視圖可能在比例上有所誇大或示意性地概要繪製以求清晰簡潔。

【0015】 本文所述的是玻璃及由該玻璃所製成的玻璃物件，所述玻璃包含網絡形成劑 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 及 $\text{P}_2\text{O}_5$ ，且不含鹼金屬及鹼金屬氧化物，且具有低的(即，當在自約 $20^{\circ}\text{C}$ 至約 $300^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍內測量時小

於約  $40 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ ) 熱膨脹係數 (CTE)。此外，為了進一步降低玻璃的 CTE，也最小化鹼土金屬氧化物的量。在某些實施例中，這些玻璃也具有低的楊氏模數值及剪力模數 (shear modulus) 值，以改良玻璃的本質或原生損害抗性。

【0016】 在某些實施例中，本文所述之玻璃可由諸如狹縫抽拉及熔融抽拉製程等本案所屬技術領域中所熟知的向下抽拉製程所形成。熔融抽拉製程是一種工業技術，其已被用來大規模製造薄玻璃片。相較於其它平面玻璃製造技術 (如浮式製程或狹縫抽拉製程) 而言，熔融抽拉製程可生產具有優良平整性及表面品質的薄玻璃片。因此，對用於液晶顯示器的薄玻璃基板及用於個人電子裝置 (如筆記型電腦、娛樂裝置、桌上型及膝上型電腦等) 的覆蓋玻璃的製造來說，熔融抽拉製程已成為主導性製造技術。

【0017】 熔融抽拉製程涉及使熔化的玻璃流過稱為「等靜壓管 (isopipe)」的槽體，其通常以鋯石 (zircon) 或另一種耐火材料製成。熔化的玻璃自等靜壓管的兩側溢流出等靜壓管的頂部，在等靜壓管的底部會合而形成單一片體，只有最終片體的內側會直接接觸等靜壓管。由於在抽拉製程期間，最終片體的暴露表面均不接觸等靜壓管材料，玻璃的兩外表面皆具有原始品質 (pristine quality) 且不需要後續加工。

【0018】 為了成為可熔融抽拉的，玻璃必須具有夠高的液相線黏滯性 (即，液相線溫度下的熔化玻璃的黏滯性)。

在某些實施例中，本文所述之玻璃具有至少約150千泊(kpoise)的液相線黏滯性。在某些實施例中，這些玻璃具有至少約300 kpoise的液相線黏滯性。

【0019】 可使用單一等靜壓管完成傳統的熔融抽拉，產生均質玻璃產品。更複雜的積層熔融製程使用兩個等靜壓管，以形成包含核心玻璃成分之層疊的片體，所述核心玻璃成分的任一側(或兩側)上被外包覆層包圍。積層熔融的主要優點之一在於當包覆玻璃的熱膨脹係數小於核心玻璃的熱膨脹係數時，CTE差異會在外包覆層中引起壓縮應力。此壓縮應力可增加最終玻璃產品的強度而無需離子交換處理。與離子交換不同的是，可在不使用玻璃中的鹼離子的情況下達成這樣的強化。

【0020】 因此，在某些實施例中，本文所述之無鹼玻璃可被用來形成概要地顯示於第1圖中的玻璃積層。玻璃積層100包含核心玻璃110，核心玻璃110被本文所述之無鹼玻璃所形成的包覆玻璃120或「包覆層」包圍。核心玻璃110所具有的CTE大於包覆層120中之無鹼玻璃的CTE。在某些實施例中，核心玻璃可為鹼鋁矽酸鹽玻璃。在一個非限制性實例中，核心玻璃為具有以下成分的鹼鋁矽酸鹽玻璃：66.9莫耳%之 $\text{SiO}_2$ 、10.1莫耳%之 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0.58莫耳%之 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、7.45莫耳%之 $\text{Na}_2\text{O}$ 、8.39莫耳%之 $\text{K}_2\text{O}$ 、5.78莫耳%之 $\text{MgO}$ 、0.58莫耳%之 $\text{CaO}$ 、0.2莫耳%之 $\text{SnO}_2$ 、0.01莫耳%之 $\text{ZrO}_2$ 及0.01莫耳%之 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，並具有 $572^\circ\text{C}$ 之應變點(strain

point)、 $629^{\circ}\text{C}$ 之退火點、 $888^{\circ}\text{C}$ 之軟化點，且 $\text{CTE} = 95.5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。

【0021】當被利用作為層疊之產品中的包覆玻璃時，本文所述的無鹼玻璃成分可對包覆層提供高壓縮應力。無鹼可熔融形成之玻璃的 $\text{CTE}$ 通常在 $30 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 或更低的範圍內。當這樣的玻璃與，例如，具有 $90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 之 $\text{CTE}$ 的鹼鋁矽酸鹽玻璃（如，康寧公司所製造的Gorilla®玻璃）配對時，可使用以下給定的彈性應力公式（elastic stress equation）計算包覆玻璃中之預期的壓縮應力，其中下標1及2分別表示核心玻璃及包覆玻璃：

$$\sigma_2 = \frac{E_1(e_2 - e_1)}{\left(\frac{E_1}{E_2}(1 - \nu_2)\right) + \left(\frac{2t_2}{t_1}(1 - \nu_1)\right)}$$

及

$$\sigma_1 = -\frac{2t_2}{t_1}\sigma_2$$

其中 $E$ 為楊氏模數， $\nu$ 為浦松比(Poisson's Ratio)， $t$ 為玻璃厚度， $\sigma$ 為應力，且 $e_2 - e_1$ 為包覆玻璃與核心玻璃之間的熱膨脹差值。對包覆玻璃及核心玻璃使用相同的彈性模數及浦松比可進一步簡化以上公式。

【0022】為了計算包覆玻璃與核心玻璃之間的熱膨脹差值，可假設應力設定在包覆玻璃與核心玻璃之較軟玻璃的應變點之下。可使用這些假設及以上公式來估算包覆玻璃中的應力。就以具有 $30 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 的 $\text{CTE}$ 之典型顯示器式玻璃作為包覆玻璃及具有 $90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 的 $\text{CTE}$ 之鹼

鋁矽酸鹽核心玻璃，整體厚度在 0.5 mm 至 1.0 mm 的範圍內且包覆玻璃厚度為 10 μm 至 100 μm 而言，估算包覆玻璃的壓縮應力在自約 200 MPa 至約 315 MPa 的範圍內。如可見於下表 2，數個無鹼玻璃樣本具有範圍自約 15 至約  $13 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  之熱膨脹係數。就這些玻璃而言，包覆玻璃層的壓縮應力可在自 240 MPa 至約 400 MPa 的範圍內。

【0023】 本文所述之無鹼玻璃具有特別低的熱膨脹係數。在某些實施例中，CTE 在自約 20°C 至約 300°C 的溫度範圍內平均小於  $38 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 。在其它實施例中，玻璃的 CTE 在自約 20°C 至約 300°C 的溫度範圍內平均小於約  $20 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 。當與具有較高 CTE 的核心玻璃配對時，本文所述的玻璃可在最終層疊玻璃產品的包覆層中提供高水平的壓縮應力。如此可增加玻璃積層產品的強度。藉由在積層的包覆層中使用本文所揭露的玻璃，可達到至少約 100 MPa 的室溫壓縮應力，且在某些實施例中，可達到至少約 400 MPa 的室溫壓縮應力。

【0024】 相較於其它可在市場上購得的熔融抽拉式玻璃而言，無鹼玻璃具有顯著較低的楊氏模數值及剪力模數值。在某些實施例中，楊氏模數小於約 78 十億帕斯卡 (GPa)，在其它實施例中，小於約 70 GPa，且在另外的實施例中，小於約 60 GPa。低彈性模數可提供這些玻璃高度的本質損害抗性。

【0025】 在某些實施例中，這些無鹼玻璃具有小於800°C的應變點。

【0026】 在某些實施例中，本文所述的玻璃基本上由以下元素組成或包含以下元素：自約50莫耳%至約75莫耳%之 $\text{SiO}_2$ （即， $50 \text{ 莫耳} \% \leq \text{SiO}_2 \leq 75 \text{ 莫耳} \%$ ）；自大於0莫耳%至約20莫耳%之 $\text{Al}_2\text{O}_3$ （即， $0 \text{ 莫耳} \% < \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 20 \text{ 莫耳} \%$ ）；自大於0莫耳%至約35莫耳%之 $\text{B}_2\text{O}_3$ （即， $0 \text{ 莫耳} \% < \text{B}_2\text{O}_3 \leq 35 \text{ 莫耳} \%$ ）；自大於0莫耳%至約20莫耳%之 $\text{P}_2\text{O}_5$ （即， $0 \text{ 莫耳} \% < \text{P}_2\text{O}_5 \leq 20 \text{ 莫耳} \%$ ）；可達約5莫耳%之 $\text{MgO}$ （即， $0 \text{ 莫耳} \% \leq \text{MgO} \leq 5 \text{ 莫耳} \%$ ）；可達約10莫耳%之 $\text{CaO}$ （即， $0 \text{ 莫耳} \% \leq \text{CaO} \leq 10 \text{ 莫耳} \%$ ）；可達約5莫耳%之 $\text{SrO}$ （即， $0 \text{ 莫耳} \% \leq \text{SrO} \leq 5 \text{ 莫耳} \%$ ）；可達約0.5莫耳%之 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ （即， $0 \text{ 莫耳} \% \leq \text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0.5 \text{ 莫耳} \%$ ）；可達約0.1莫耳%之 $\text{ZrO}_2$ （即， $0 \text{ 莫耳} \% \leq \text{ZrO}_2 \leq 0.1 \text{ 莫耳} \%$ ）；及（視情況）至少一種澄清劑，如 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$ 或類似物。在某些實施例中，至少一種澄清劑可包括：可達約0.7莫耳%之 $\text{SnO}_2$ （即， $0 \text{ 莫耳} \% \leq \text{SnO}_2 \leq 0.5 \text{ 莫耳} \%$ ）；可達約0.5莫耳%之 $\text{As}_2\text{O}_3$ （即， $0 \text{ 莫耳} \% \leq \text{As}_2\text{O}_3 \leq 0.5 \text{ 莫耳} \%$ ）；及可達約0.5莫耳%之 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ （即， $0 \text{ 莫耳} \% \leq \text{Sb}_2\text{O}_3 \leq 0.5 \text{ 莫耳} \%$ ）。

【0027】 在特定的實施例中，所述玻璃基本上由以下元素組成或包含以下元素：自約55莫耳%至約72莫耳%之 $\text{SiO}_2$ （即， $55 \text{ 莫耳} \% \leq \text{SiO}_2 \leq 75 \text{ 莫耳} \%$ ）；自大於0

莫耳%至約16莫耳%之 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (即,  $0 \text{ 莫耳}\% < \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 16 \text{ 莫耳}\%$ ); 自約8莫耳%至約35莫耳%之 $\text{B}_2\text{O}_3$  (即,  $8 \text{ 莫耳}\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 35 \text{ 莫耳}\%$ ); 自約3莫耳%至約20莫耳%之 $\text{P}_2\text{O}_5$  (即,  $3 \text{ 莫耳}\% \leq \text{P}_2\text{O}_5 \leq 20 \text{ 莫耳}\%$ ); 可達約5莫耳%之 $\text{MgO}$  (即,  $0 \text{ 莫耳}\% \leq \text{MgO} \leq 5 \text{ 莫耳}\%$ ); 可達約0.2莫耳%之 $\text{CaO}$  (即,  $0 \text{ 莫耳}\% \leq \text{CaO} \leq 0.2 \text{ 莫耳}\%$ ); 可達約0.2莫耳%之 $\text{SrO}$  (即,  $0 \text{ 莫耳}\% \leq \text{SrO} \leq 0.2 \text{ 莫耳}\%$ ); 可達約0.1莫耳%之 $\text{ZrO}_2$  (即,  $0 \text{ 莫耳}\% \leq \text{ZrO}_2 \leq 0.1 \text{ 莫耳}\%$ )。所述玻璃可進一步包括至少一種澄清劑, 如 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$ 或類似物。在某些實施例中, 所述至少一種澄清劑可包括: 可達約0.2莫耳%之 $\text{SnO}_2$  (即,  $0 \text{ 莫耳}\% \leq \text{SnO}_2 \leq 0.2 \text{ 莫耳}\%$ )。

【0028】 在某些實施例中, 本文所述之玻璃中的 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 及 $\text{SrO}$ 的總量小於或等於約5莫耳%, 在其它實施例中, 小於或等於約0.2莫耳%, 且在特定實施例, 所述玻璃實質上不含鹼土金屬改質劑。

【0029】 這些玻璃的成分之非限制性實例列示於表1a至1d。表1a至1d中之樣本1至20的特性列示於表2。這些玻璃的各個氧化物組分都有功能。氧化矽( $\text{SiO}_2$ )是主要的玻璃成形氧化物, 並形成供熔化的玻璃所用之網絡骨幹。純 $\text{SiO}_2$ 具有低CTE, 且不含鹼金屬。然而, 因純 $\text{SiO}_2$ 的高熔化溫度之故, 其不相容於熔融抽拉製程。黏滯性曲線也過高而無法與積層結構中的任何核心玻璃匹配。在某

些實施例中，本文所述之玻璃中的  $\text{SiO}_2$  含量範圍自約 50 莫耳% 至約 75 莫耳%。在其它實施例中， $\text{SiO}_2$  濃度範圍自約 55 莫耳% 至約 72 莫耳%。

【0030】除了氧化矽之外，本文所述之玻璃可包括三種網絡形成劑 —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  及  $\text{P}_2\text{O}_5$  — 以達成穩定的玻璃形成、低 CTE、低楊氏模數、低剪力模數，並促進熔化及成形。藉由混合適當濃度的所有這四種網絡形成劑，有可能在最小化對諸如鹼金屬氧化物或鹼土金屬氧化物等網絡改質劑（其可能升高 CTE 及模數）之需求的同時，達成穩定的大批玻璃形成（bulk glass formation）。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  可像  $\text{SiO}_2$  一樣有助於玻璃網絡的剛性。氧化鋁可以四倍配位（fourfold coordination）或五倍配位的方式出現在玻璃中。在某些實施例中，本文所述之玻璃包含自約 2 莫耳% 至約 20 莫耳% 之  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，且在特定的實施例中，包含自約 2 莫耳% 至約 16 莫耳% 之  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

【0031】氧化硼（ $\text{B}_2\text{O}_3$ ）也是玻璃成形氧化物，其可用來降低黏滯性並因而增進熔化及形成玻璃的能力。 $\text{B}_2\text{O}_3$  可以三倍配位或四倍配位的方式出現在玻璃網絡中。對降低楊氏模數及剪力模數因而增進玻璃的本質損害抗性而言，三倍配位的  $\text{B}_2\text{O}_3$  是最有效的氧化物。因此，本文所述之玻璃包含  $\text{B}_2\text{O}_3$ 。在某些實施例中，所述玻璃可包括可達約 35 莫耳% 之  $\text{B}_2\text{O}_3$ ，且在其它實施例中，可包括自約 8 莫耳% 至約 35 莫耳% 之  $\text{B}_2\text{O}_3$ 。

【0032】 五氧化二磷 ( $P_2O_5$ ) 是併入這些玻璃中的第四種網絡形成劑。 $P_2O_5$  是以準 - 四面體結構 (quasi-tetrahedral structure) 存在於玻璃網絡中；即，其與四個氧原子配位，但該四個氧原子中僅有三個氧原子連接至網絡的其餘部分。第四個氧原子為終端氧，其以雙鍵鍵結至磷陽離子。硼與磷在玻璃網絡中的聯結可導致這些網絡形成劑在四面體配置中的相互穩定性，如與  $SiO_2$  的相互穩定性。像  $B_2O_3$  一樣，將  $P_2O_5$  併入玻璃網絡中可高度有效地降低楊氏模數及剪力模數。在某些實施例中，本文所述之玻璃包含自大於 0 莫耳% 至約 20 莫耳% 之  $P_2O_5$ ，且在其它實施例中，包含自約 3 莫耳% 至約 20 莫耳% 之  $P_2O_5$ 。

【0033】 鹼土金屬氧化物 ( $MgO$ 、 $CaO$  及  $SrO$ ) 也可像  $B_2O_3$  一樣增進玻璃的熔化行為 (melting behavior)。然而，鹼土金屬氧化物也可作用而提高 CTE 及楊氏模數及剪力模數。在某些實施例中，本文所述之玻璃包含可達約 5 莫耳% 之  $MgO$ 、可達約 10 莫耳% 之  $CaO$  及可達約 5 莫耳% 之  $SrO$ ，且在其它實施例中，可達約 5 莫耳% 之  $MgO$ 、可達約 0.2 莫耳% 之  $CaO$  及可達約 0.2 莫耳% 之  $SrO$ 。在某些實施例中， $MgO$ 、 $CaO$  及  $SrO$  的總量小於或等於約 0.2 莫耳%。在其它實施例中，僅存在有痕量污染物水平 (即， $\leq 100$  ppm) 的鹼土金屬氧化物。在另外的實施例中，玻璃實質上不含鹼土金屬氧化物。

【0034】 玻璃也可包括低濃度的至少一種澄清劑，如  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$  或類似物，以在熔化期間協助消除氣態內含物 (gaseous inclusion)。在某些實施例中，玻璃可包含可達約 0.7 莫耳 % 之  $\text{SnO}_2$ 、可達約 0.5 莫耳 % 之  $\text{As}_2\text{O}_3$  及 / 或可達約 0.5 莫耳 % 之  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 。在其它實施例中，至少一種澄清劑可包含可達約 0.2 莫耳 % 之  $\text{SnO}_2$ 。

【0035】 也可藉由在熔爐 (melter) 中使熱玻璃接觸二氧化鋯系耐火材料來導入少量  $\text{ZrO}_2$ ，且因此監控玻璃中之二氧化鋯的含量可能是重要的，以判斷隨著時間之容器耗損速率。在某些實施例中，玻璃可包括可達約 0.1 莫耳 % 之  $\text{ZrO}_2$ 。由於  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  是批次材料中的常見雜質，玻璃可進一步包含低濃度的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。在某些實施例中，玻璃可包括可達約 0.5 莫耳 % 之  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

表 1a 玻璃的範例成分。

分析(莫耳%)	1	2	3	4	5
$\text{SiO}_2$	65.62	64.75	65.63	61.14	54.54
$\text{Al}_2\text{O}_3$	11.91	12.27	15.86	15.96	16.16
$\text{B}_2\text{O}_3$	3.96	6.79	2.90	6.92	7.02
$\text{P}_2\text{O}_5$	6.91	7.12	6.87	9.95	10.19
$\text{MgO}$	2.05	1.62	1.54	1.07	2.16
$\text{CaO}$	5.46	4.28	4.09	2.81	5.70
$\text{SrO}$	4.00	3.11	3.02	2.08	4.15
$\text{SnO}_2$	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07

表 1a 續

分析(莫耳%)	6	7
$\text{SiO}_2$	52.45	63.65

分析(莫耳%)	6	7
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	18.71	15.75
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	10.02	0.04
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	9.91	6.89
<b>MgO</b>	1.57	2.05
<b>CaO</b>	4.17	7.50
<b>SrO</b>	3.08	4.03
<b>SnO<sub>2</sub></b>	0.07	0.06

表 1b 玻璃的範例成分。

批次(莫耳%)	8	9	10	11	12
<b>SiO<sub>2</sub></b>	60.74	62.89	64.45	64.47	66.60
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	14.12	16.10	13.61	15.78	15.90
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6.28	0.04	0.03	0.03	2.86
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	8.61	7.03	8.57	6.72	6.84
<b>MgO</b>	1.81	2.13	2.04	0.10	1.56
<b>CaO</b>	4.87	7.73	7.37	7.05	4.06
<b>SrO</b>	3.49	4.01	3.86	5.77	2.09
<b>SnO<sub>2</sub></b>	0.06	0.05	0.05	0.06	0.06

表 1b 續

批次(莫耳%)	13	14	15	16	17
<b>SiO<sub>2</sub></b>	69.41	70.01	70.08	70.52	70.69
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	17.80	17.75	15.62	13.76	11.73
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.04	1.92	1.87	1.85	1.92
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	7.05	6.66	6.87	6.71	6.73
<b>MgO</b>	1.60	1.02	1.57	2.06	2.56
<b>CaO</b>	2.93	1.88	2.85	3.68	4.58
<b>SrO</b>	1.09	0.69	1.06	1.35	1.69
<b>SnO<sub>2</sub></b>	0.06	0.06	0.06	0.07	0.06

表 1c 玻璃的範例成分。

分析(莫耳%)	18	19	20	21	22
<b>SiO<sub>2</sub></b>	69.54	69.83	69.89	70.07	70.01
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	13.66	13.70	4.00	3.84	3.89
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6.82	9.43	16.15	16.15	14.27
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	6.84	6.88	9.83	9.90	11.79
<b>MgO</b>	3.00	0.05	0.03	0.00	0.00

分析(莫耳%)	18	19	20	21	22
<b>CaO</b>	0.05	0.03	0.03	0.00	0.00
<b>SrO</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>SnO<sub>2</sub></b>	0.07	0.08	0.07	0.04	0.04

表 1c 續

分析(莫耳%)	23	24	25	26
<b>SiO<sub>2</sub></b>	69.92	71.91	70.10	66.00
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3.97	2.99	2.95	3.88
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	18.21	16.27	18.05	20.17
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	7.87	8.79	8.86	9.91
<b>MgO</b>	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>CaO</b>	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>SrO</b>	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>SnO<sub>2</sub></b>	0.03	0.03	0.03	0.04

表 1d 玻璃的範例成分。

分析(莫耳%)	27	28	29	30
<b>SiO<sub>2</sub></b>	70.00	65.44	65.59	61.51
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3.92	3.79	1.92	3.79
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	16.06	20.85	22.81	24.78
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	9.88	9.83	9.57	9.83
<b>MgO</b>	0.04	0.02	0.03	0.02
<b>CaO</b>	0.02	0.02	0.02	0.02
<b>SrO</b>	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>SnO<sub>2</sub></b>	0.08	0.05	0.06	0.05

表 1d 續

分析(莫耳%)	31	32	33	34	35
<b>SiO<sub>2</sub></b>	67.86	64.30	62.45	60.33	58.41
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3.80	3.81	3.83	3.83	3.85
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	18.39	22.05	23.76	25.86	27.71
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	9.88	9.78	9.89	9.91	9.95
<b>MgO</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>CaO</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>SrO</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>SnO<sub>2</sub></b>	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07

表 1d 續

分析(莫耳%)	36	37	38	39	40
SiO <sub>2</sub>	56.09	70.61	68.58	65.70	66.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.84	0.06	2.02	3.96	3.99
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.97	14.73	14.38	14.88	14.74
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10.03	14.55	14.97	15.40	15.21
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SrO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO <sub>2</sub>	0.07	0.05	0.06	0.06	0.06

表 1d 續

分析(莫耳%)	41	42	43	44
SiO <sub>2</sub>	69.61	69.75	61.99	62.11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.92	3.93	3.95	3.96
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.82	16.86	30.19	30.36
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9.58	9.39	3.80	3.50
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00
SrO	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO <sub>2</sub>	0.07	0.07	0.07	0.07

表 2 表 1a 至 1d 中所列之玻璃的特性。

	1	2	3	4	5
退火點(°C) :	784.5	759.9	802.5	774.6	718.6
應變點(°C) :	729.9	706.4	746.1	718.3	671.4
軟化點(°C) :	1155	1177.1	1061.8	1180.8	
密度(g/cm <sup>3</sup> ) :	2.424	2.359	2.405	2.311	2.416
CTE (×10 <sup>-7</sup> /°C):	32.7	37.5	26.9		
浦松比 :	0.215	0.224	0.210	0.214	0.216
剪力模數(Mpsi) :	4.163	3.907	4.360	3.833	3.938
楊氏模數(Mpsi) :	10.113	9.568	10.552	9.309	9.580
剪力模數(GPa) :	28.70	26.94	30.06	26.43	27.15
楊氏模數(GPa) :	69.73	65.97	72.75	64.18	66.05
	6	7	8	9	10

表 2 續

	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
退火點(°C)：	815.1	724.5	713	812	793
應變點(°C)：	763.9	672.8	657	758	740
軟化點(°C)：	1047.4	1040	N/A	1050.9	N/A
密度(g/cm <sup>3</sup> )：	2.368	2.497	2.421	2.499	2.474
CTE (x10 <sup>-7</sup> /°C)：		34.4		34.4	35.6
浦松比：	0.225	0.231	0.236	0.218	0.218
剪力模數(Mpsi)：	4.564	3.871	3.946	4.588	4.408
楊氏模數(Mpsi)：	11.181	9.533	9.756	11.171	10.734
剪力模數(GPa)：	31.47	26.69	27.21	31.63	30.39
楊氏模數(GPa)：	77.09	65.73	67.27	77.02	74.01

表 2 續

	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>
退火點(°C)：	826	801	868	843	834
應變點(°C)：	771	734	799	767	760
軟化點(°C)：	1061.8	1078.8	1146	1138.5	1129.5
密度(g/cm <sup>3</sup> )：	2.529	2.385	2.373	2.342	2.346
CTE (x10 <sup>-7</sup> /°C)：	37.1	24.9	18.2	15.1	18.7
浦松比：	0.218	0.216	0.212	0.222	0.219
剪力模數(Mpsi)：	4.485	4.370	4.648	4.530	4.519
楊氏模數(Mpsi)：	10.921	10.627	11.269	11.067	11.015
剪力模數(GPa)：	30.92	30.13	32.05	31.23	31.16
楊氏模數(GPa)：	75.30	73.27	77.70	76.30	75.95

表 2 續

	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>
退火點(°C)：	821	796	779	743	611
應變點(°C)：	757	736	707	667	549
軟化點(°C)：					1052.3
密度(g/cm <sup>3</sup> )：	2.354	2.368	2.256		
CTE (x10 <sup>-7</sup> /°C)：	22.5	25.7	15.7	13.7	43.7

	16	17	18	19	20
浦松比:	0.230	0.213	0.203	0.213	0.181
剪力模數(Mpsi):	4.354	4.312	4.044	3.761	3.369
楊氏模數(Mpsi):	10.715	10.463	9.727	9.124	7.955
剪力模數(GPa):	30.02	29.73	27.88	25.93	23.23
楊氏模數(GPa):	73.88	72.14	67.07	62.91	54.85

表 2 續

	21	22	23	24	25
退火點(°C):	634.9	656.4	584.6	625.5	612.9
應變點(°C):	558.1	587.7	492.3	549	531.8
軟化點(°C):	1076.4	985.6	1023	976.2	993.6
密度(g/cm <sup>3</sup> ):	2.202	2.241	2.185	2.196	2.196
CTE (x10 <sup>-7</sup> /°C):	47	34.6	54.4	42.8	43
浦松比:	0.19	0.21	0.22	0.19	0.22
剪力模數(Mpsi):	3.38	3.65	3.12	3.33	3.24
楊氏模數(Mpsi):	8.05	8.81	7.60	7.94	7.92
剪力模數(GPa):	23.27	25.18	21.54	22.98	22.34
楊氏模數(GPa):	55.52	60.74	52.41	54.71	54.59

表 2 續

	26	27	28	29	30
退火點(°C):	589.9	603			
應變點(°C):	508.7	556.3	640.72	643.27	604.16
軟化點(°C):	1069.8	1081	1068.7	996.4	1049.4
密度(g/cm <sup>3</sup> ):	2.191	2.207	2.194	2.202	2.179
CTE (x10 <sup>-7</sup> /°C):	49.9	44.7	47.1	38.2	50.1
浦松比:	0.228	0.197	0.217	0.215	0.231
剪力模數(Mpsi):	3.145	3.363	3.139	3.197	2.965
楊氏模數(Mpsi):	7.746	8.05	7.642	7.769	7.297
剪力模數(GPa):	21.69	23.19	21.64	22.04	20.44
楊氏模數(GPa):	53.41	55.50	52.69	53.57	50.31

表 2 續

	31	32	33	34	35
退火點(°C):					
應變點(°C):	656.64	626.12	596.12	581.75	546.89
軟化點(°C):	1077	1056.1	1046.9	1030.8	1015.7
密度(g/cm <sup>3</sup> ):	2.193	2.184	2.179	2.172	2.167
CTE (x10 <sup>-7</sup> /°C):	45.3	46.9	49.3	51	50.6
浦松比:	0.199	0.213	0.275	0.307	0.319
剪力模數(Mpsi):	3.243	3.024	2.937	2.856	2.795
楊氏模數(Mpsi):	7.779	7.339	7.488	7.465	7.372
剪力模數(GPa):	22.36	20.85	20.25	19.69	19.27
楊氏模數(GPa):	53.63	50.60	51.63	51.47	50.83

表 2 續

	36	37	38	39
退火點(°C):				
應變點(°C):	535.92	724.14	736.31	722.71
軟化點(°C):	1014	1035.3	910.9	1093.9
密度(g/cm <sup>3</sup> ):	2.161	2.327	2.315	2.299
CTE (x10 <sup>-7</sup> /°C):	52.5	44.1	42.1	39.4
浦松比:	0.212	0.171	0.177	0.196
剪力模數(Mpsi):	2.746	4.428	4.334	4.086
楊氏模數(Mpsi):	6.655	10.372	10.201	9.771
剪力模數(GPa):	18.93	30.53	29.88	28.17
楊氏模數(GPa):	45.88	71.51	70.33	67.37

【0036】亦提供製造本文所述之玻璃的方法。所述方法包括：提供玻璃熔體，其包含 SiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 與 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 中之至少一種，其中玻璃熔體實質上不含鹼金屬改質劑；以及向下抽拉玻璃熔體，以形成玻璃。在某些實

施例中，向下抽拉玻璃的步驟包含狹縫抽拉玻璃熔體，且在其它實施例中，包含熔融抽拉玻璃熔體。

【0037】 在某些實施例中，該方法進一步包括：提供核心玻璃熔體，並熔融抽拉核心玻璃熔體，以形成核心玻璃，核心玻璃的熱膨脹係數小於包覆玻璃的熱膨脹係數。接著，熔融抽拉包覆玻璃熔體，以形成包覆玻璃層，從而包圍核心玻璃。包覆玻璃層處在至少約400 MPa的壓縮應力下。

【0038】 由於實質上不含鹼金屬，本文所述的玻璃適用於薄膜電晶體(TFT)顯示器應用。由於鹼離子的存在對薄膜電晶體有害，這些應用要求無鹼介面。因此，離子交換的含鹼玻璃不適合此類應用。利用本文所述之無鹼玻璃作為包覆層的玻璃積層可提供與無鹼介面結合之強化玻璃產品。在某些實施例中，無鹼玻璃也具有高退火點及應變點，以減少熱壓縮(thermal compaction)，減少熱壓縮對於TFT顯示器基板而言是理想的。本文所述之玻璃也可用於多種電子裝置中的色彩濾波器電晶體基板、覆蓋玻璃或觸碰介面。

【0039】 儘管已舉出多個典型實施例以作為說明之用，但上述說明不應視為本發明或後附申請專利範圍之限制。因此，所屬技術領域中熟悉該項技藝者當可在不偏離本發明或後附申請求項之精神與範圍下，作出各種修飾、調整和替代態樣。

【符號說明】

**【 0 0 4 0 】**

1 0 0 玻 璃 積 層

1 1 0 核 心 玻 璃

1 2 0 包 覆 玻 璃

**【生物材料寄存】**

**【 0 0 4 1 】** 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

**【 0 0 4 2 】** 國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無



201920033

**【發明摘要】****【中文發明名稱】** 不含鹼之磷硼矽酸鹽玻璃**【英文發明名稱】** ALKALI-FREE PHOSPHOBOROSILICATE GLASS**【中文】**

茲提供無鹼磷硼鋁矽酸鹽玻璃。所述玻璃包括網絡形成劑  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ ，及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  與  $\text{P}_2\text{O}_5$  中之至少一種。在某些實施例中，該玻璃可具有小於約 78 GPa 之楊氏模數，及 / 或在自約  $20^\circ\text{C}$  至約  $300^\circ\text{C}$  的溫度範圍內平均小於約  $38 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  之熱膨脹係數。該玻璃可用來作為電子裝置的覆蓋玻璃，或作為玻璃積層的外包覆層。

**【英文】**

Alkali-free phosphoboroaluminosilicate glasses are provided. The glasses include the network formers  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , and at least one of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$ . The glass may, in some embodiments, have a Young's modulus of less than about 78 GPa and/or a coefficient of thermal expansion, averaged over a temperature range from about  $20^\circ\text{C}$  to about  $300^\circ\text{C}$ , of less than about  $38 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ . The glass may be used as a cover glass for electronic devices or as an outer clad layer for a glass laminate.

**【指定代表圖】** 第 ( 1 ) 圖。**【代表圖之符號簡單說明】**

1 0 0 玻璃積層

1 1 0 核心玻璃

1 2 0 包覆玻璃

**【特徵化學式】**

無

## 【發明申請專利範圍】

- 【第1項】 一種玻璃，該玻璃包含：自 50 莫耳%至 75 莫耳%之  $\text{SiO}_2$ ；自大於 0 莫耳%至 20 莫耳%之  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ；自大於 0 莫耳%至 35 莫耳%之  $\text{B}_2\text{O}_3$ ；自 10 莫耳%至 20 莫耳%之  $\text{P}_2\text{O}_5$ ；可達 0.5 莫耳%之  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ；以及可達 0.1 莫耳%之  $\text{ZrO}_2$ ，其中該玻璃不含鹼金屬改質劑與鹼土金屬改質劑。
- 【第2項】 如請求項 1 所述之玻璃，其中該玻璃包含：自 55 莫耳%至 72 莫耳%之  $\text{SiO}_2$ ；自大於 0 莫耳%至 16 莫耳%之  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ；自 8 莫耳%至 35 莫耳%之  $\text{B}_2\text{O}_3$ ；自 10 莫耳%至 20 莫耳%之  $\text{P}_2\text{O}_5$ ；可達 0.2 莫耳%之  $\text{SnO}_2$ ；可達 0.1 莫耳%之  $\text{ZrO}_2$ ；並視情況包含至少一種澄清劑。
- 【第3項】 如請求項 1 或 2 所述之玻璃，其中該玻璃進一步包含至少一種澄清劑，該至少一種澄清劑包含  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cl}^-$  及  $\text{F}^-$  中之至少一者。
- 【第4項】 如請求項 1 或 2 所述之玻璃，其中該玻璃具有下列至少一者：小於 78 GPa 之一楊氏模數，及在自 20°C 至 300°C 之一溫度範圍內平均小於  $38 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  之一熱膨脹係數。
- 【第5項】 如請求項 1 或 2 所述之玻璃，其中該玻璃形

成一玻璃積層中之一包覆層，該玻璃積層包含一核心玻璃，其中該核心玻璃具有的一熱膨脹係數大於該包覆層之一熱膨脹係數，且其中該包覆層處在至少 100 MPa 之一壓縮應力下。

【第6項】如請求項 1 或 2 所述之玻璃，其中該玻璃具有小於 800°C 之一應變點。

【第7項】一種製造一玻璃的方法，該方法包含下列步驟：

a. 提供一玻璃熔體，該玻璃熔體包含  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、視情況之  $\text{Al}_2\text{O}_3$  與自 10 莫耳%至 20 莫耳%之  $\text{P}_2\text{O}_5$ ，其中該玻璃熔體不含鹼金屬改質劑與鹼土金屬改質劑；以及

b. 向下抽拉該玻璃熔體，以形成該玻璃，其中該玻璃具有下列至少一者：小於 78 GPa 之一楊氏模數，及在自 20°C 至 300°C 之一溫度範圍內平均小於  $38 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  之一熱膨脹係數。

【第8項】如請求項 7 所述之方法，其中該玻璃熔體係一包覆玻璃熔體，且其中該方法進一步包含下列步驟：

a. 提供一核心玻璃熔體；

b. 熔融抽拉該核心玻璃熔體，以形成一核心玻璃；

以及

c. 熔融抽拉該包覆玻璃熔體，以形成一包圍該核心玻璃的包覆層玻璃，其中該核心玻璃具有的一熱膨脹係數大於該包覆玻璃的熱膨脹係數，且其中該包覆層處在至少 100 MPa 之一壓縮應力下。

【第9項】 一種玻璃，該玻璃包含  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、及自 3 莫耳%至 20 莫耳%之  $\text{P}_2\text{O}_5$ ，其中該玻璃實質上不含鹼金屬改質劑，及其中：

該玻璃包含至少一種澄清劑，該至少一種澄清劑包含  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、及  $\text{Cl}^-$  中之至少一者；

該玻璃實質上不含鹼土金屬改質劑；及

該玻璃具有下列至少一者：小於 78 GPa 之一楊氏模數，及在自 20°C 至 300°C 之一溫度範圍內平均小於  $38 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  之一熱膨脹係數。

【第10項】 如請求項 9 所述之玻璃，其中該玻璃形成一玻璃積層中之一包覆層，該玻璃積層包含一核心玻璃，其中該核心玻璃具有的一熱膨脹係數大於該包覆層之一熱膨脹係數。

