



(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 201219332 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：100129090

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 15 日

(51)Int. Cl. : **C03C3/04 (2006.01)**

(30)優先權：2010/08/17 日本

2010-182068

(71)申請人：日本電氣硝子股份有限公司 (日本) NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：川口貴弘 KAWAGUCHI, TAKAHIRO (JP)；三和晉吉 MIWA, SHINKICHI (JP)

(74)代理人：詹銘文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 22 頁

(54)名稱

無鹼玻璃

ALKALI FREE GLASS

(57)摘要

本發明的無鹼玻璃的特徵在於：實質上不含鹼金屬氧化物，應變點高於 680°C，30°C ~ 380°C 的溫度範圍的平均熱膨脹係數為 $40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C} \sim 55 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，且液相溫度低於 1200°C。另外，本發明的無鹼玻璃的特徵在於：以重量百分比計，含有 55% ~ 70% 的 SiO_2 、10% ~ 20% 的 Al_2O_3 、0.1% ~ 4.5% 的 B_2O_3 、0% ~ 1% 的 MgO 、5% ~ 15% 的 CaO 、0.5% ~ 5% 的 SrO 、5% ~ 15% 的 BaO 作為玻璃組成。



(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 201219332 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：100129090

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 15 日

(51)Int. Cl. : **C03C3/04 (2006.01)**

(30)優先權：2010/08/17 日本

2010-182068

(71)申請人：日本電氣硝子股份有限公司 (日本) NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：川口貴弘 KAWAGUCHI, TAKAHIRO (JP)；三和晉吉 MIWA, SHINKICHI (JP)

(74)代理人：詹銘文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 22 頁

(54)名稱

無鹼玻璃

ALKALI FREE GLASS

(57)摘要

本發明的無鹼玻璃的特徵在於：實質上不含鹼金屬氧化物，應變點高於 680°C，30°C ~ 380°C 的溫度範圍的平均熱膨脹係數為 $40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ~ $55 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，且液相溫度低於 1200°C。另外，本發明的無鹼玻璃的特徵在於：以重量百分比計，含有 55% ~ 70% 的 SiO₂、10% ~ 20% 的 Al₂O₃、0.1% ~ 4.5% 的 B₂O₃、0% ~ 1% 的 MgO、5% ~ 15% 的 CaO、0.5% ~ 5% 的 SrO、5% ~ 15% 的 BaO 作為玻璃組成。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種無鹼玻璃，特別是有關於一種適合於有機電激發光（electroluminescence, EL）顯示器的無鹼玻璃。

【先前技術】

有機 EL 顯示器等電子裝置為薄型且動畫顯示優異，電力消耗亦少，因此用於行動電話的顯示器等用途。

有機 EL 顯示器的基板是廣泛使用玻璃板。對該用途的玻璃板主要要求以下特性。

(1) 為了防止鹼離子在熱處理步驟所成膜的半導體物質中擴散的情況，而實質上不含鹼金屬氧化物。

(2) 為使玻璃板低廉化，要求生產性優異。特別是要求耐失透性或熔融性優異。

(3) 於多晶矽薄膜電晶體（poly silicon thin film transistor, p-Si-TFT）的製造步驟中，為減少熱收縮，要求應變點高。

對(3)進行詳細說明。於 p-Si-TFT 的製造步驟中存在 400°C ~ 600°C 的熱處理步驟，該熱處理步驟中在玻璃板上產生稱為熱收縮的微小的尺寸變化。若熱收縮大，則 TFT 的畫素間距產生偏移，成為顯示不良的原因。隨著顯示器的高精細化，即便是數 ppm 左右的尺寸收縮，亦有變得顯示不良的擔憂，故而要求低熱收縮的玻璃板。此外，玻璃板受到的熱處理溫度越高，尺寸收縮變得越大。

作為減少玻璃板的熱收縮的方法，有當將玻璃板成形後，於徐冷點附近進行退火處理的方法。但是，由於退火處理需要長時間，故而導致玻璃板的製造成本高漲。

其他方法有提高玻璃板的應變點的方法。應變點是成為耐熱性的指標的特性。應變點越高，p-Si-TFT 的製造步驟中越難以產生熱收縮。例如，專利文獻 1 中揭示有高應變點的玻璃板。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本專利特表 2009-525942 號公報

但是，有機 EL 顯示器包括 2 塊玻璃板、金屬等陰電極、有機發光層、銦錫氧化物 (ITO) 等陽電極、密封材料等。

先前，一直使用環氧樹脂等有機樹脂作為密封材料，有機樹脂系材料由於氧或水分的遮斷性(氣體阻隔性)低，故而存在引起有機發光層的劣化的問題。因此，盛行研究使用玻璃密封材料來提高顯示器內部的氣密性，已於一部分有機 EL 顯示器中實用化。

玻璃密封材料存在熔點越低，熱膨脹係數越高的傾向，通常，該玻璃密封材料的熱膨脹係數為 $60 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C} \sim 80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。另一方面，玻璃板存在應變點越高，熱膨脹係數越低的傾向，通常，該玻璃板的熱膨脹係數為小於 $40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ (參照專利文獻 1)。如上所述，現狀為，成為玻璃密封材料與玻璃板的熱膨脹係數差大的狀態。因此，

對於有機 EL 顯示器用玻璃板，除了要求上述 (1) ~ (3) 以外，亦要求熱膨脹係數與玻璃密封材料的熱膨脹係數匹配。若玻璃密封材料與玻璃板的熱膨脹係數差大，則對密封部分施加的應力變大，密封部分容易應力破壞，變得難以確保顯示器內部的氣密性。為了抑制該應力破壞，亦有於玻璃密封材料中添加大量的低膨脹填料的方法。但是，若過剩添加低膨脹填料，則玻璃密封材料的流動性下降，變得容易產生密封不良。其結果為，變得難以確保顯示器內部的氣密性。因此，雖提高玻璃板的應變點，但難以與玻璃密封材料的熱膨脹係數匹配來確保顯示器內部的氣密性。

【發明內容】

因此，本發明的技術課題在於：藉由發明一種不僅生產性（特別是耐失透性）優異，而且與玻璃密封材料的熱膨脹係數匹配，且應變點高的無鹼玻璃，不僅使玻璃板的製造成本低廉化，而且確保有機 EL 顯示器內部的氣密性，且減少 p-Si-TFT 的製造步驟中的玻璃板的熱收縮。

本發明者反覆進行各種實驗，結果發現，藉由嚴格規定無鹼玻璃的玻璃特性，可解決上述技術課題，從而提出本發明。即，本發明的無鹼玻璃的特徵在於：實質上不含鹼金屬氧化物，應變點高於 680°C，30°C ~ 380°C 的溫度範圍的平均熱膨脹係數為 $40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ~ $60 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，且液相溫度低於 1220°C。此處，所謂「實質上不含鹼金屬氧化物」，是指玻璃組成中的鹼金屬氧化物 (Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O) 的

含量為 1000 ppm (重量) 以下的情況。應變點是指基於 ASTM C336 的方法來測定的值。此外,「30°C~380°C 的溫度範圍的平均熱膨脹係數」可利用膨脹計等來測定。「液相溫度」可藉由將通過標準篩 30 目 (500 μm) 而殘留於 50 目 (300 μm) 的玻璃粉末加入至鉑舟中後,於溫度梯度爐中保持 24 小時,測定結晶所析出的溫度來算出。

第二,本發明的無鹼玻璃的特徵在於:以重量百分比計,包含 55%~70%的 SiO_2 、10%~20%的 Al_2O_3 、0.1%~4.5%的 B_2O_3 、0%~1%的 MgO 、5%~15%的 CaO 、0.5%~5%的 SrO 、5%~15%的 BaO 作為玻璃組成。

第三,本發明的無鹼玻璃的特徵在於:莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 4.5~8。

第四,本發明的無鹼玻璃的特徵在於:莫耳比 CaO/BaO 為 0.5~10。

第五,本發明的無鹼玻璃的特徵在於:更包含 0.001 重量百分比 (wt%) ~1 wt% 的 SnO 。

第六,本發明的無鹼玻璃的特徵在於:10^{2.5} 泊下的溫度為 1660°C 以下。此外,「10^{2.5} 泊下的溫度」可利用鉑球提拉法 (platinum ball pulling up method) 來測定。

第七,本發明的無鹼玻璃的特徵在於:液相溫度下的黏度為 10^{4.8} 泊以上。此外,「液相溫度下的黏度」可利用鉑球提拉法來測定。

第八,本發明的無鹼玻璃的特徵在於:以溢流下拉法 (overflow down-draw method) 成形而成。

第九，本發明的無鹼玻璃的特徵在於：用於有機 EL 裝置，特別是有機 EL 顯示器。

【實施方式】

本發明的實施形態的無鹼玻璃實質上不含鹼金屬氧化物，應變點高於 680°C ， $30^{\circ}\text{C} \sim 380^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍的平均熱膨脹係數為 $40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C} \sim 60 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，且液相溫度低於 1220°C 。以下表示以上述方式限定玻璃特性的原因。

本實施形態的無鹼玻璃中，應變點超過 680°C ，較佳為 690°C 以上，更佳為 700°C 以上，尤佳為 710°C 以上。如此，p-Si-TFT 的製造步驟中，可抑制玻璃基板的熱收縮。

本實施形態的無鹼玻璃中， $30^{\circ}\text{C} \sim 380^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍的平均熱膨脹係數為 $40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C} \sim 60 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C} \sim 55 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ （其中，不包括 $40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ），更佳為 $40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C} \sim 50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，尤佳為 $40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C} \sim 48 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，特佳為 $42 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C} \sim 48 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，最佳為 $42 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C} \sim 46 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。如此，容易與玻璃密封材料的熱膨脹係數匹配。因此，不僅可抑制密封部分的應力破壞，而且可耐受面板製造步驟中的急加熱或急冷等的熱衝擊，可提高面板製造的生產量。另一方面，若 $30^{\circ}\text{C} \sim 380^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍的平均熱膨脹係數低於 $40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，則難以與玻璃密封材料的熱膨脹係數匹配，因此容易在密封部分產生應力破壞。另外，若 $30^{\circ}\text{C} \sim 380^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍的平均熱膨脹係數高於 $60 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，則存在耐熱衝擊性降低，面板製造步驟的生產量下降的顧慮。此外，有機 EL 顯示器中，

金屬構件（電極等）與玻璃密封材料的情況同樣地，高於玻璃板的熱膨脹係數。因此，就防止金屬構件的剝離的觀點而言，將 $30^{\circ}\text{C} \sim 380^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍的平均熱膨脹係數規定於上述範圍的意義亦大。

本實施形態的無鹼玻璃中，液相溫度小於 1220°C ，較佳為 1200°C 以下，更佳為 1190°C 以下，尤佳為 1180°C 以下。如此，容易防止玻璃製造時產生失透結晶而使生產性下降的情況。進而，由於容易以溢流下拉法來成形，故而不僅可提高玻璃板的表面品質，而且可使玻璃板的製造成本低廉化。此外，液相溫度為耐失透性的指標，液相溫度越低，耐失透性越優異。

本實施形態的無鹼玻璃中， $10^{2.5}$ 泊下的溫度為 1660°C 以下，較佳為 1650°C 以下，特佳為 1640°C 以下。若 $10^{2.5}$ 泊下的溫度提高，則玻璃溶解變得困難，玻璃板的製造成本高漲。此外， $10^{2.5}$ 泊下的溫度相當於熔融溫度，該溫度越低，熔融性越優異。

本實施形態的無鹼玻璃中，液相溫度下的黏度為 $10^{4.8}$ 泊以上，較佳為 $10^{5.0}$ 泊以上，更佳為 $10^{5.2}$ 泊以上，特佳為 $10^{5.5}$ 泊以上。如此，成形時難以產生失透，因此容易以溢流下拉法來成形為玻璃板。其結果為，可提高玻璃板的表面品質，另外可使玻璃板的製造成本低廉化。此外，液相黏度是成形性的指標，液相黏度越高，成形性越優異。

本實施形態的無鹼玻璃較佳為以重量百分比計，含有 $55\% \sim 70\%$ 的 SiO_2 、 $10\% \sim 20\%$ 的 Al_2O_3 、 $0.1\% \sim 4.5\%$ 的

B_2O_3 、0%~1%的 MgO 、5%~15%的 CaO 、0.5%~5%的 SrO 、5%~15%的 BaO 作為玻璃組成。以下表示以上述方式限定各成分的含量的原因。此外，各成分的含量的說明中，%的表述是表示重量百分比。

SiO_2 是形成玻璃的骨架的成分。 SiO_2 的含量為 55%~70%，較佳為 55~68%，特佳為 58~65%。若 SiO_2 的含量少於 55%，則難以提高應變點。另外，不僅耐酸性下降，而且密度變得過高。另一方面，若 SiO_2 的含量多於 70%，則除了高溫黏度提高，熔融性下降以外，白矽石（*cristobalite*）等的失透結晶容易析出，液相溫度提高。

Al_2O_3 是形成玻璃的骨架的成分，並且是提高應變點的成分，進而是抑制分相的成分。 Al_2O_3 的含量為 10%~20%，較佳為 12%~20%，特佳為 14%~20%。若 Al_2O_3 的含量少於 10%，則應變點下降，另外玻璃容易分相。另一方面，若 Al_2O_3 的含量多於 20%，則莫來石（*mullite*）或鈣長石（*anorthite*）等的失透結晶容易析出，液相溫度提高。

莫耳比 SiO_2/Al_2O_3 是為了兼顧高應變點及高耐失透性而重要的成分比率。如上所述，兩成分均具有提高應變點的效果，但若相對而言 SiO_2 的量增多，則白矽石等的失透結晶容易析出。另一方面，若相對而言 Al_2O_3 的量增多，則莫來石或鈣長石等鹼土類鋁矽酸鹽系的失透結晶容易析出。因此，莫耳比 SiO_2/Al_2O_3 為 4.5~8，較佳為 4.5~7，更佳為 5.5~7，特佳為 6~7。

B_2O_3 是不僅提高熔融性，而且提高耐失透性的成分。 B_2O_3 的含量為 0.1%~4.5%，較佳為 0.1%~4%，更佳為 0.1%~3.5%，特佳為 0.1%~3%。若 B_2O_3 的含量少於 0.1%，則抑制失透的效果變小，並且液相溫度提高。進而，除了作為熔劑的作用變得不充分以外，耐緩衝氫氟酸（buffered hydrogen fluoride）性（耐 BHF 性）下降。另一方面，若 B_2O_3 的含量多於 4.5%，則不僅應變點下降，而且耐酸性下降。

MgO 是降低高溫黏性，且提高熔融性的成分。MgO 的含量為 0%~1%，較佳為 0%~0.8%，更佳為 0.1%~0.8%，特佳為 0.1%~0.5%。若 MgO 的含量多於 1%，則除了耐失透性容易下降以外，熱膨脹係數變得過低，與玻璃密封材料的熱膨脹係數差變得過大。

CaO 不僅是不會使應變點下降，能降低高溫黏性，且能顯著提高熔融性的成分，而且是有效提高熱膨脹係數的成分。另外，CaO 在鹼土類金屬氧化物中，由於導入原料比較廉價，故而是使原料成本低廉化的成分。CaO 的含量為 5%~15%，較佳為 5%~12%，更佳為 5%~10%，特佳為 5%~8%。若 CaO 的含量少於 5%，則難以享有上述效果。另一方面，若 CaO 的含量多於 15%，則不僅玻璃容易失透，而且熱膨脹係數變得過高。

SrO 是抑制分相，並且提高耐失透性的成分。進而，該 SrO 不僅是不會使應變點下降，能降低高溫黏性，且能提高熔融性的成分，而且是抑制液相溫度上升的成分。SrO

的含量為 0.5%~5%，較佳為 0.5%~4%，特佳為 0.5%~3.5%。若 SrO 的含量少於 0.5%，則難以享有抑制分相的效果或提高耐失透性的效果。另一方面，若 SrO 的含量多於 5%，則矽酸鋇系的失透結晶容易析出，耐失透性容易下降。

BaO 在鹼土類金屬氧化物中，是顯著提高耐失透性的成分。BaO 的含量為 5%~15%，較佳為 5%~14%，更佳為 5%~13%，特佳為 5%~12%。若 BaO 的含量少於 5%，則液相溫度提高，耐失透性下降。另一方面，若 BaO 的含量多於 15%，則除了高溫黏度變得過高，熔融性下降以外，包含 BaO 的失透結晶容易析出，液相溫度提高。

莫耳比 CaO/BaO 是為了兼顧高應變點及高耐失透性，並且使玻璃板的製造成本低廉化而重要的成分比率。莫耳比 CaO/BaO 為 0.5~10，較佳為 1~9，更佳為 1.5~8，尤佳為 1.5~7，特佳為 1.8~6。若莫耳比 CaO/BaO 小於 0.5，則除了高溫黏度變得過高以外，原料成本容易高漲。另一方面，若莫耳比 CaO/BaO 大於 10，則液相溫度提高，耐失透性下降，結果難以成形為玻璃板。

除了上述成分以外，例如可添加以下成分。此外，就確實享有本實施形態的效果的觀點而言，上述成分以外的其他成分的含量以合計量計，較佳為 10%以下，特佳為 5%以下。

SnO₂ 不僅是在高溫區域具有良好的清澄作用的成分，而且是提高應變點的成分，另外是使高溫黏性下降的成分。SnO₂ 的含量為 0%~1%，較佳為 0.001%~1%，更

佳為 0.01%~0.5%，特佳為 0.05%~0.3%。若 SnO_2 的含量多於 1%，則 SnO_2 的失透結晶容易析出。此外，若 SnO_2 的含量少於 0.001%，則難以享有上述效果。

如上所述， SnO_2 適合作為清澄劑，只要不損及玻璃特性，則可添加 F_2 、 Cl_2 、 SO_3 、C 或者 Al、Si 等金屬粉末直至 5% 為止來作為清澄劑。另外，清澄劑亦可添加 CeO_2 等直至 5% 為止。

作為清澄劑， As_2O_3 、 Sb_2O_3 亦有效。本實施形態的無鹼玻璃並非完全排除該些成分的含有，但就環境的觀點而言，較佳為儘量不使用該些成分。進而，若玻璃中含有大量 As_2O_3 ，則存在曝曬作用 (solarization) 下降的傾向，因此該 As_2O_3 的含量為 1% 以下，較佳為 0.5% 以下，特佳為 0.1% 以下，較理想為實質上不含該 As_2O_3 。此處，所謂「實質上不含 As_2O_3 」，是指玻璃組成中的 As_2O_3 的含量小於 0.05% 的情況。另外， Sb_2O_3 的含量為 2% 以下，較佳為 1% 以下，特佳為 0.5% 以下，較理想為實質上不含該 Sb_2O_3 。此處，所謂「實質上不含 Sb_2O_3 」，是指玻璃組成中的 Sb_2O_3 的含量小於 0.05% 的情況。

Cl 具有促進無鹼玻璃的熔融的效果。因此，若添加 Cl，則不僅可使熔融溫度降低，而且可促進清澄劑的作用。其結果為，不僅可使熔融成本低廉化，而且可實現玻璃製造爐的長壽命化。但是，若 Cl 的含量過多，則應變點下降，因此 Cl 的含量為 3% 以下，較佳為 1% 以下，特佳為 0.5% 以下。此外，Cl 的導入原料可使用氯化鋇等鹼土類金屬氧

化物的氯化物、或者氯化鋁等原料。

ZnO 是提高熔融性的成分，但若含有大量的 ZnO，則玻璃容易失透，並且應變點容易下降。ZnO 的含量為 0%~5%，較佳為 0%~3%，更佳為 0%~0.5%，特佳為 0%~0.3%，較理想為實質上不含該 ZnO。此處，所謂「實質上不含 ZnO」，是指玻璃組成中的 ZnO 的含量為 0.2%以下的情況。

P₂O₅ 是提高應變點的成分，但若含有大量的 P₂O₅，則玻璃容易分相。P₂O₅ 的含量為 0%~1.5%，較佳為 0%~1.2%，特佳為 0%~1%。

TiO₂ 不僅是降低高溫黏性，提高熔融性的成分，並且是抑制曝曬作用的成分，但若含有大量的 TiO₂，則玻璃著色，穿透率容易下降。TiO₂ 的含量為 0%~5%，較佳為 0%~3%，更佳為 0%~1%，特佳為 0%~0.02%。

Y₂O₃、Nb₂O₅、La₂O₃ 具有提高應變點、楊氏模數等的作用。但是，若該些成分的含量分別多於 5%，則密度容易增加。

本實施形態的無鹼玻璃較佳為以溢流下拉法成形而成。溢流下拉法是如下方法：使熔融玻璃自耐熱性的溝槽狀構造物的兩側溢出，一邊使溢出的熔融玻璃於溝槽狀構造物的下端合流，一邊在下方延伸成形而製造玻璃板。溢流下拉法中，成為玻璃板的表面的劈開面是不接觸溝槽狀耐火材料，而以自由表面的狀態成形。因此，可廉價地製造未研磨且表面品質良好的玻璃板。此外，溢流下拉法中

使用的溝槽狀構造物的構造或材質只要可實現所需的尺寸或表面精度，則並無特別限定。另外，當進行向下方的延伸成形時，施加力的方法亦無特別限定。例如，可採用以使具有充分大的寬度的耐熱性輥與玻璃板接觸的狀態進行旋轉而延伸的方法，亦可採用使多個成對的耐熱性輥僅與玻璃板的端面附近接觸而延伸的方法。

除了溢流下拉法以外，例如亦可利用下拉法（流孔下拉法等）、浮式法等來形成玻璃板。

本實施形態的無鹼玻璃較佳為用於有機 EL 裝置，特佳為用於有機 EL 顯示器。有機 EL 顯示器的面板製造廠中，於由玻璃製造廠所成形的大型玻璃板上製作多個裝置後，將每個裝置分割切斷，實現成本降低（所謂多面取）。特別是於 TV 用途中，裝置自身大型化，為了對該些裝置採用多面取技術，而要求大型的玻璃板。本實施形態的無鹼玻璃由於液相溫度低，並且液相黏度高，故而容易成形為大型的玻璃基板，可滿足上述要求。

[實例]

以下，對本發明的實例進行說明。

表 1、表 2 表示本發明的無鹼玻璃的實例（試料 No.1～No.11）、及比較例（試料 No.12～No.16）。

[表 1]

	實例							
	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8
玻璃組成 (wt%)	SiO ₂	62.4	60.9	61.4	61.4	61.4	61.4	61.4
	Al ₂ O ₃	14.9	16.4	15.9	15.9	15.9	15.9	16.4
	B ₂ O ₃	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	CaO	9.4	9.4	9.4	8.4	7.4	8.4	7.4
	SrO	2.0	2.0	2.0	3.0	4.0	2.0	2.0
	BaO	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	10.0	11.0
	SnO ₂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	7.1	6.3	6.3	6.5	6.6	6.6	6.6
	CaO/BaO	2.9	2.9	2.9	2.6	2.3	2.3	1.8
莫耳比	2.639	2.632	2.642	2.644	2.646	2.644	2.648	2.634
密度[g/cm ³]	44.8	44.9	45.0	44.4	43.5	44.1	43.6	44.1
CTE[×10 ⁻⁷ /°C]	716	712	718	716	719	717	720	720
Ps[°C]	772	768	774	773	777	775	779	777
Ta[°C]	1002	1000	1003	1008	1016	1011	1020	1011
Ts[°C]	1327	1329	1326	1338	1347	1345	1360	1342
10 ⁴ dPa·s[°C]	1498	1503	1496	1512	1522	1520	1536	1515
10 ³ dPa·s[°C]	1607	1615	1604	1621	1633	1628	1648	1623
10 ^{2.5} dPa·s[°C]	1158	1187	1186	1170	1179	1158	1159	1190
TL[°C]	5.4	5.2	5.2	5.5	5.5	5.6	5.8	5.3
Log ₁₀ TL								

[表 2]

	實例				比較例			
	No.9	No.10	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16
玻璃組成 (wt%)	SiO ₂	61.4	61.4	61.4	59.2	64.8	60.9	54.0
	Al ₂ O ₃	16.4	15.9	15.9	15.8	16.6	15.3	17.0
	B ₂ O ₃	2.0	1.4	1.4	1.8	0.2	9.4	0.5
	MgO	-	-	-	3.0	0.2	-	-
	CaO	9.2	8.4	7.9	2.1	13.4	6.6	24.0
	SrO	1.9	2.0	2.5	17.8	4.5	7.1	-
	BaO	8.8	10.0	10.0	-	3.1	-	4.2
	ZnO	-	0.6	0.6	-	-	0.4	-
	SnO ₂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	6.4	6.6	6.6	6.4	4.4	6.6	5.4
莫耳比	2.9	2.3	2.2	0.3	11.9	-	-	15.6
密度[g/cm ³]	2.631	2.660	2.663	-	2.550	-	2.480	2.747
CTE[×10 ⁻⁷ /°C]	44.7	44.6	44.3	42.3	44.2	45.6	38.2	61.5
Ps[°C]	720	721	722	724	689	749	666	714
Ta[°C]	777	778	780	783	737	797	721	751
Ts[°C]	1009	1013	1017	1032	946	1015	959	911
10 ⁴ dPa·s[°C]	1338	1342	1350	1371	1216	1314	1292	1122
10 ³ dPa·s[°C]	1509	1516	1524	1544	1356	1475	1460	1242
10 ^{2.5} dPa·s[°C]	1617	1630	1636	1649	1448	1581	1571	1335
TL[°C]	1196	1184	1183	1248	1228	>1250	>1250	>1250
Log ₁₀ TL	5.2	5.4	5.4	5.0	3.9	-	-	-

首先，為了成為表中的玻璃組成，將調合有玻璃原料的玻璃批料加入至鉑坩堝中，於 $1600^{\circ}\text{C} \sim 1650^{\circ}\text{C}$ 下熔融 24 小時。當玻璃批料溶解時，使用鉑攪拌器進行攪拌，進行均質化。繼而，將熔融玻璃流出於碳板上，成形為板狀後，於徐冷點附近的溫度下徐冷 30 分鐘。對所得的各試料評價密度、 $30^{\circ}\text{C} \sim 380^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍的平均熱膨脹係數 CTE、應變點 P_s 、徐冷點 T_a 、軟化點 T_s 、高溫黏度 $10^4 \text{ dPa}\cdot\text{s}$ 下的溫度、高溫黏度 $10^3 \text{ dPa}\cdot\text{s}$ 下的溫度、高溫黏度 $10^{2.5} \text{ dPa}\cdot\text{s}$ 下的溫度、液相溫度 TL、及液相黏度 $\log_{10}\eta_{TL}$ 。

密度是利用眾所周知的阿基米德法來測定的值。

$30^{\circ}\text{C} \sim 380^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍的平均熱膨脹係數 CTE 是利用膨脹計來測定的值。

應變點 P_s 、徐冷點 T_a 、軟化點 T_s 是基於 ASTM C336 的方法來測定的值。

高溫黏度 $10^4 \text{ dPa}\cdot\text{s}$ 、 $10^3 \text{ dPa}\cdot\text{s}$ 、 $10^{2.5} \text{ dPa}\cdot\text{s}$ 下的溫度是利用鉑球提拉法來測定的值。

液相溫度 TL 是將通過標準篩 30 目 ($500 \mu\text{m}$) 而殘留於 50 目 ($300 \mu\text{m}$) 中的玻璃粉末加入至鉑舟中，於溫度梯度爐中保持 24 小時，測定結晶所析出的溫度而得的值。

液相黏度 $\log_{10}\eta_{TL}$ 是利用鉑球提拉法測定液相溫度 TL 下的玻璃的黏度而得的值。

如表 1、表 2 所明示，試料 No.1~No.11 不含鹼金屬氧化物， $30^{\circ}\text{C} \sim 380^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍的平均熱膨脹係數 CTE 為 $40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C} \sim 60 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，應變點高於 680°C ，且液相溫

度為 1220°C 以下。因此，認為試料 No.1~No.11 可適宜用作有機 EL 顯示器的基板。

另一方面，試料 No.12~No.14 由於液相溫度高，耐失透性低，故而成形性差。另外，試料 No.15 由於熱膨脹係數低，難以與玻璃密封材料的熱膨脹係數匹配，故而在密封部分產生應力破壞的顧慮。另外，試料 No.16 由於熱膨脹係數過高，故而耐熱衝擊性低，存在使面板製造步驟的生產量下降的顧慮。

[產業上之可利用性]

本發明的無鹼玻璃可適宜用於液晶顯示器、EL 顯示器等之平板顯示器基板，以及電荷耦合元件（charge couple device, CCD）、等倍近接型固體攝像元件（接觸式影像感測器，contact image sensor, CIS）等影像感測器用的蓋玻璃，太陽電池用的基板及蓋玻璃、有機 EL 照明用基板等，特別適宜用作有機 EL 顯示器用基板。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100129096

※申請日：100.8.15

※IPC 分類：C03C 7/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

無鹼玻璃

ALKALI FREE GLASS

二、中文發明摘要：

本發明的無鹼玻璃的特徵在於：實質上不含鹼金屬氧化物，應變點高於 680°C，30°C~380°C 的溫度範圍的平均熱膨脹係數為 $40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ~ $55 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，且液相溫度低於 1200°C。另外，本發明的無鹼玻璃的特徵在於：以重量百分比計，含有 55%~70% 的 SiO_2 、10%~20% 的 Al_2O_3 、0.1%~4.5% 的 B_2O_3 、0%~1% 的 MgO 、5%~15% 的 CaO 、0.5%~5% 的 SrO 、5%~15% 的 BaO 作為玻璃組成。

三、英文發明摘要：

The alkali free glass of this invention is characterized in that: substantially does not include alkali metal oxide, has a strain point higher than 680°C, has an average thermal expansion coefficient 40×10^{-7} to $55 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ in a temperature range of 30 to 380°C, and has a liquid phase temperature lower than 1200°C. Further, the alkali free glass of this

invention is characterized in that: the glass composition includes 55 to 70% of SiO_2 , 10 to 20% of Al_2O_3 , 0.1 to 4.5% of B_2O_3 , 0 to 1% of MgO , 5 to 15% of CaO , 0.5 to 5% of SrO , and 5 to 15% of BaO by weight%.

七、申請專利範圍：

1. 一種無鹼玻璃，其特徵在於：實質上不含鹼金屬氧化物，應變點高於 680°C ， 30°C ～ 380°C 的溫度範圍的平均熱膨脹係數為 $40\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ～ $60\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，且液相溫度低於 1220°C 。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之無鹼玻璃，其中以重量百分比計，含有 55%～70% 的 SiO_2 、10%～20% 的 Al_2O_3 、0.1%～4.5% 的 B_2O_3 、0%～1% 的 MgO 、5%～15% 的 CaO 、0.5%～5% 的 SrO 、5%～15% 的 BaO 來作為玻璃組成。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之無鹼玻璃，其中莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 4.5～8。

4. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述之無鹼玻璃，其中莫耳比 CaO/BaO 為 0.5～10。

5. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述之無鹼玻璃，其中更包含 0.001 wt%～1 wt% 的 SnO 。

6. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述之無鹼玻璃，其中 $10^{2.5}$ 泊下的溫度為 1660°C 以下。

7. 如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項所述之無鹼玻璃，其中液相溫度下的黏度為 $10^{4.8}$ 泊以上。

8. 如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項所述之無鹼玻璃，其中以溢流下拉法成形而成。

9. 如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項所述之無鹼玻璃，其中用於有機電激發光裝置。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

100 1214

度為 1220°C 以下。因此，認為試料 No.1~No.11 可適宜用作有機 EL 顯示器的基板。

另一方面，試料 No.12~No.14 由於液相溫度高，耐失透性低，故而成形性差。另外，試料 No.15 由於熱膨脹係數低，難以與玻璃密封材料的熱膨脹係數匹配，故而在密封部分產生應力破壞的顧慮。另外，試料 No.16 由於熱膨脹係數過高，故而耐熱衝擊性低，存在使面板製造步驟的生產量下降的顧慮。

[產業上之可利用性]

本發明的無鹼玻璃可適宜用於液晶顯示器、EL 顯示器等之平板顯示器基板，以及電荷耦合元件 (charge couple device, CCD)、等倍近接型固體攝像元件 (接觸式影像感測器, contact image sensor, CIS) 等影像感測器用的蓋玻璃，太陽電池用的基板及蓋玻璃、有機 EL 照明用基板等，特別適宜用作有機 EL 顯示器用基板。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

1. 一種無鹼玻璃，其特徵在於：實質上不含鹼金屬氧化物，應變點高於 680°C ， $30^{\circ}\text{C} \sim 380^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍的平均熱膨脹係數為 $40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C} \sim 60 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，且液相溫度低於 1220°C 。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之無鹼玻璃，其中以重量百分比計，含有 55%~70% 的 SiO_2 、10%~20% 的 Al_2O_3 、0.1%~4.5% 的 B_2O_3 、0%~1% 的 MgO 、5%~15% 的 CaO 、0.5%~5% 的 SrO 、5%~15% 的 BaO 來作為玻璃組成。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之無鹼玻璃，其中莫耳比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 4.5~8。

4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之無鹼玻璃，其中莫耳比 CaO/BaO 為 0.5~10。

5. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之無鹼玻璃，其中更包含 0.001 wt%~1 wt% 的 SnO 。

6. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之無鹼玻璃，其中 $10^{2.5}$ 泊下的溫度為 1660°C 以下。

7. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之無鹼玻璃，其中液相溫度下的黏度為 $10^{4.8}$ 泊以上。

8. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之無鹼玻璃，其中以溢流下拉法成形而成。

9. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之無鹼玻璃，其中用於有機電激發光裝置。