

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2019年6月20日 (20.06.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/114486 A1

(51) 国际专利分类号:
C03C 3/078 (2006.01) *C03C 3/097* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/115460

(22) 国际申请日: 2018年11月14日 (14.11.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201711330222.X 2017年12月13日 (13.12.2017) CN

(71) 申请人: 东旭科技集团有限公司 (TUNGHSU TECHNOLOGY GROUP CO., LTD.) [CN/CN]; 中国北京市丰台区科学城海鹰路9号2号楼266室(园区), Beijing 100070 (CN)。东旭集团有限公司 (TUNGHSU GROUP CO., LTD.) [CN/CN]; 中国河北省石家庄市高新区珠江大道369号, Hebei 050000 (CN)。

(72) 发明人: 李青 (LI, Qing); 中国河北省石家庄市高新区珠江大道369号, Hebei 050000 (CN)。张广涛 (ZHANG, Guangtao); 中国河北省石家庄市高新区珠江大道369号, Hebei 050000 (CN)。王俊峰 (WANG, Junfeng); 中国河北省石家庄市高新区珠江大道369号, Hebei 050000 (CN)。王肖义 (WANG, Xiaoyi); 中国河北省石家庄市高新区珠江大道369号, Hebei 050000 (CN)。闫冬成 (YAN, Dongcheng); 中国河北省石家庄市高新区珠江大道369号, Hebei 050000 (CN)。王丽红 (WANG, Lihong); 中国河北省石家庄市高新区珠江大道369号, Hebei 050000 (CN)。郑权 (ZHENG, Quan); 中国河北省石家庄市高新区珠江大道369号, Hebei 050000 (CN)。

(74) 代理人: 北京英创嘉友知识产权代理事务所 (普通合伙) (INNOTRACK INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 中国北京市朝阳区

德胜门外北沙滩1号院31号楼A1108室, Beijing 100083 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: COMPOSITION FOR GLASS, AND ALUMINOSILICATE GLASS, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种玻璃用组合物、铝硅酸盐玻璃及其制备方法和应用

(57) Abstract: A composition for glass, and aluminosilicate glass, preparation method therefor, and use thereof. In molar percentage, in the composition, the total content of SiO₂, B₂O₃, P₂O₅, GeO₂, and TeO₂ is 60-85mol%; the total content of Al₂O₃ and Ga₂O₃ is 3-20mol%; the total content of ZnO and Y₂O₃ is 0.1-5mol%; the total content of alkaline earth metal oxide is 4-30mol%. The glass has a high strain point, a low melting temperature, and a high thermal expansion coefficient, has good toughness, and is suitable for large-scale industrial production.

(57) 摘要: 一种玻璃用组合物、铝硅酸盐玻璃及其制备方法和应用, 以摩尔百分比计, 该组合物中, SiO₂、B₂O₃、P₂O₅、GeO₂和TeO₂的总含量为60-85mol%; Al₂O₃和Ga₂O₃的总含量为3-20mol%; ZnO和Y₂O₃的总含量为0.1-5mol%; 碱土金属氧化物的总含量为4-30mol%。该玻璃具有较高的应变点、较低的熔化温度、较高的热膨胀系数, 并同时兼具良好的韧性, 适合进行大规模工业生产。



WO 2019/114486 A1

一种玻璃用组合物、铝硅酸盐玻璃及其制备方法和应用

技术领域

本公开涉及玻璃制造领域，具体地，涉及一种玻璃组合物、铝硅酸盐玻璃及其制备方法和应用。

背景技术

随着智能手机与平板电脑的普及，开启了移动智能时代。目前包括智能手机与平板电脑的智能设备的性能已与笔记本接近，让人们凭借无线通信的方便性无时无刻不在执行及享受较高层次的商务及娱乐活动。在这样的趋势下，对显示器性能的要求也在不断提高，尤其是对移动智能设备的画面质量、在户外的可视性能要求也正在提升，同时，为了减轻手持式设备的使用负担，使产品的重量变轻、厚度变薄成为大势所趋。在这种发展潮流的引导下，显示面板正在向轻薄化、超高清显示的方向发展，面板制程工艺向更高处理温度发展；同时单片玻璃经过工艺处理，厚度达到0.25mm、0.2mm、0.1mm 甚至更薄。但是随着玻璃基板厚度大幅减小，显示面板成盒后的机械强度大幅降低，抗跌落冲击性能受到严重挑战，面板制程中 Bending 测试失效问题时有发生。因此，提高基板玻璃材料断裂韧性降低玻璃材料脆性是料方研究过程中的重要课题之一。

另一方面，柔性显示器件的基板衬底材料可由玻璃、有机聚合物、金属等材料制得，现有材料的性能各有优劣，目前还没有获得兼具高强度和高韧性的材料。有机聚合物柔性衬底具有成本低易制造等优点，但在耐热性方面存在较大不足，例如优化的聚酰亚胺 (Polyimide, 简称 PI) 具有超过

400℃的高温耐受性，但是仍无法满足低温多晶硅（LTPS）工艺中 600℃高温制程的要求。与柔性材料如聚合物与金属箔相比，厚度<0.1mm 的超薄玻璃是一种配方高度优化的玻璃材料，其阻隔水汽和氧气的性能优异，具有优良的耐化性和机械性能，还具有较低的热膨胀和较高的热稳定性。它最大的优势在于镀膜技术的成熟性和兼容性。目前主流有源矩阵液晶显示器（AMLCD）、有源矩阵有机发光二极管面板（AMOLED）均在玻璃基板上制作薄膜晶体管（TFT），相关技术、设备和产业链已非常成熟，兼容性非常理想，必将大大降低生产成本，虽然柔性玻璃基板存在无法折叠的问题，但并非所有应用场景均需要折叠器件。非折叠柔性光电器件仍有大量应用需求。

值得注意的是，超薄玻璃是一种脆性材料，降低其脆性、扩大其优势仍是在料方层面需要突破的问题；另一方面，提供耐热性高的柔性玻璃基板有利于 LTPS 等技术顺利实施，例如，应变点超过 600℃、640℃，甚至 680℃。在柔性封装盖板材料方面，低脆性超薄柔性无碱玻璃盖板在强度、气密性等方面远胜聚合物材料，但是同样存在玻璃材料无法避免的脆性问题，因此在料方层面降低脆性、提高柔韧性是需要解决的重要课题之一。

发明内容

本公开的目的是提供一种用于制备铝硅酸盐玻璃的组合物，一种铝硅酸盐玻璃及其制备方法和应用。

为了实现上述目的，本公开的第一个方面提供了一种玻璃用组合物，以摩尔百分比计，该组合物中， SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 GeO_2 和 TeO_2 的总含量为 60-85mol%； Al_2O_3 和 Ga_2O_3 的总含量为 3-20mol%； ZnO 和 Y_2O_3 的总含量为 0.1-5mol%；碱土金属氧化物的总含量为 4-30mol%。

可选地，所述碱土金属氧化物选自 MgO 、 CaO 、 SrO 和 BaO 中的任意

一种或多种。

可选地，以摩尔含量计， B_2O_3 和 P_2O_5 的含量之和大于 0，且 B_2O_3 和 P_2O_5 的含量之和与 B_2O_3 、 P_2O_5 、 GeO_2 和 TeO_2 的含量之和的比值为 0.6-1；

以摩尔含量计， Al_2O_3 的含量与 Al_2O_3 和 Ga_2O_3 的含量之和的比值为 0.7-1；

以摩尔含量计， MgO 和 BaO 的含量之和与 MgO 、 CaO 、 SrO 和 BaO 的含量之和的比值大于 0.5。

可选地，以摩尔含量计， B_2O_3 和 P_2O_5 的含量之和与 B_2O_3 、 P_2O_5 、 GeO_2 和 TeO_2 的含量之和的比值为 0.68-0.92。

可选地，以摩尔百分比计， SiO_2 的含量在 40 mol% 以上；

优选地，以摩尔百分比计， B_2O_3 的含量为 0-20mol%；

优选地，以摩尔百分比计， P_2O_5 的含量为 0-17mol%；

优选地，以摩尔百分比计， GeO_2 的含量为 0-4mol%；

优选地，以摩尔百分比计， TeO_2 的含量为 0-5mol%；

优选地，以摩尔百分比计， Al_2O_3 的含量为 3-18mol%；

优选地，以摩尔百分比计， Ga_2O_3 的含量为 0-4mol%；

优选地，以摩尔百分比计， ZnO 的含量为 0-2.5mol%；

优选地，以摩尔百分比计， Y_2O_3 的含量为 0-3mol%。

可选地，以摩尔百分比计， Al_2O_3 和 Ga_2O_3 的总含量为 5-17mol%。

可选地，按照摩尔百分比计，根据式 (I) 计算获得的脆性因子 D 值为 -5 至 40，

式 (I)： $D = P_1 \times (B_2O_3 + P_2O_5 + 0.5 \times GeO_2 + 0.5 \times Te_2O_3) + P_2 \times (1.5 \times Y_2O_3 + ZnO) + P_3 \times (MgO + BaO) + P_4 \times (1.5 \times CaO + SrO) + P_5 \times (Al_2O_3 + Ga_2O_3) + P_6 \times SiO_2$ ；

在式 (I) 中， P_1 的取值为 -2 至 0， P_2 的取值为 -5 至 -2， P_3 的取值为 -2 至 -1， P_4 的取值为 0 至 1.5， P_5 的取值为 1.5 至 3， P_6 的取值为 0 至 0.5。

其中， SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 GeO_2 、 Te_2O_3 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 ZnO 、 Y_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 均表示组合物中该组分的摩尔百分比；

优选地，D 的取值为-2.1 至 32；进一步优选地，D 的取值为 2 至 19。

本公开的第二个方面提供一种制备铝硅酸盐玻璃的方法，其中，该方法包括将本公开第一个方面所述的玻璃用组合物依次进行熔融、成型、退火和机械加工处理。

可选地，所述方法还包括对机械加工处理得到的产物进行二次熔融拉薄处理，二次熔融拉薄处理的条件使得制备的玻璃的厚度小于 0.1mm，优选的，在 900-1200℃ 下拉伸成型区域粘度为 $10^{5.5}$ - 10^7 泊。

本公开的第三个方面提供一种利用上述方法制备得到的铝硅酸盐玻璃。

可选地，所述铝硅酸盐玻璃在 50-350℃ 范围内的热膨胀系数小于 $40 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ，应变点温度高于 700℃，粘度为 200 泊时对应的熔化温度 T_m 低于 1550℃，成型温度 T_4 与液相线温度 T_l 之间差值大于 90℃，杨氏模量小于 80GPa；

可选地，所述铝硅酸盐玻璃的断裂韧性 K_{IC} 大于 $1.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ；进一步优选地， K_{IC} 大于 $2.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

可选地，所述铝硅酸盐玻璃的厚度为 0.05mm，曲率半径小于 3.5cm。

本公开的第四个方面提供本公开所述的玻璃用组合物或本公开所述的铝硅酸盐玻璃在制备显示器件和/或太阳能电池中的应用，

优选为在制备平板显示产品的衬底玻璃基板材料和/或屏幕表面保护用玻璃膜层材料、柔性显示产品的衬底玻璃基板材料和/或表面封装玻璃材料和/或屏幕表面保护用玻璃膜层材料、柔性太阳能电池的衬底玻璃基板材料中的应用。

本公开的玻璃用组合物，为一种具有良好断裂韧性的玻璃料方，属于

铝硅酸盐玻璃体系，适用于浮法、溢流法、压延法、下拉法等各种常规玻璃制造方法用于生产厚度 $>0.1\text{mm}$ 的平板玻璃或厚度 $<0.1\text{mm}$ 的柔性玻璃（即一次成型法得到厚度 $<0.1\text{mm}$ 的柔性玻璃），或者适用于二次熔融拉薄的方法用于生产厚度 $<0.1\text{mm}$ 的柔性玻璃。本公开制备得到的玻璃，具有较高的应变点、较低的熔化温度、较高的热膨胀系数，并同时兼具良好的韧性，适合进行大规模工业生产。

根据本公开的一种优选的实施方式，玻璃用组合物中，以摩尔百分比计， SiO_2 的含量在40mol%以上，玻璃用组合物中含有特定含量的 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 GeO_2 、 TeO_2 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 ZnO 、 Y_2O_3 和碱土金属氧化物，利用此玻璃用组合物制备得到的玻璃，断裂韧性 K_{IC} 大于 $1.0\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ，50-350 $^\circ\text{C}$ 范围内的热膨胀系数低于 $40\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ，应变点温度高于700 $^\circ\text{C}$ ，粘度为200泊时对应的熔化温度 T_m 低于1550 $^\circ\text{C}$ ，成型温度 T_4 与液相线温度 T_1 之间差值大于90 $^\circ\text{C}$ ，杨氏模量小于80GPa。产品的脆性低，柔韧性强。制成的产品可以为厚度0.05mm的柔性玻璃，曲率半径小于3.5cm。

本公开的玻璃用组合物或铝硅酸盐玻璃可用于制备显示器件和/或太阳能电池，尤其用于制备平板显示产品的衬底玻璃基板材料和/或屏幕表面保护用玻璃膜层材料、柔性显示产品的衬底玻璃基板材料和/或表面封装玻璃材料和/或屏幕表面保护用玻璃膜层材料、柔性太阳能电池的衬底玻璃基板材料以及用于其他需要低脆性高柔韧性玻璃材料的应用领域。

本公开的其他特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

具体实施方式

以下对本公开的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本公开，并不用于限制本公开。

本公开的第一个方面提供了一种玻璃用组合物，以摩尔百分比计，该组合物中， SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 GeO_2 和 TeO_2 的总含量为60-85mol%； Al_2O_3 和 Ga_2O_3 的总含量为3-20mol%； ZnO 和 Y_2O_3 的总含量为0.1-5mol%；碱土金属氧化物的总含量为4-30mol%。

本公开的玻璃用组合物中， SiO_2 作为构成网络结构的基质，其加入可提高玻璃的耐热性与化学耐久性，并使玻璃不易失透，有助于玻璃化过程。然而过多的 SiO_2 会使得熔融温度升高，脆性增加，从而对生产工艺提出过高要求。

在本公开的玻璃用组合物中， B_2O_3 、 P_2O_5 、 GeO_2 、 TeO_2 作为构成铝硅酸盐玻璃的基质，能单独生成玻璃，其加入可降低玻璃的脆性，同时 B_2O_3 、 P_2O_5 、 GeO_2 、 TeO_2 也是良好的助溶剂，能大幅降低玻璃的熔化温度，有助于玻璃化过程。然而过多的 GeO_2 、 TeO_2 会使得玻璃低温粘度降低，所以，优选的，以摩尔含量计， B_2O_3 和 P_2O_5 的含量之和 >0 ，且 B_2O_3 和 P_2O_5 的含量之和与 B_2O_3 、 P_2O_5 、 GeO_2 和 TeO_2 的含量之和的比值为0.6-1；特别优选的，比值为0.68-0.92。

本公开的发明人在研究中进一步发现，以摩尔百分比计， SiO_2 的含量在40mol%以上时，能够进一步提高制备得到的玻璃的机械性能、耐化学腐蚀性能。因此，为了进一步提高制备得到的玻璃的综合性能并降低脆性，优选情况下，以摩尔百分比计， SiO_2 的含量在40mol%以上， SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 GeO_2 和 TeO_2 的总含量为65-80mol%。特别优选的， SiO_2 的含量在44mol%以上且小于72mol%。

本发明的玻璃用组合物中， Al_2O_3 的加入可加速离子交换的进程及深度，但是其争夺游离氧的能力很强，大量引入 Al_2O_3 会降低玻璃结构的开放程度，使玻璃趋于刚性，增加玻璃的脆性，同时会导致玻璃易失透、热膨胀系数减小而难以与周边材料匹配、高温表面张力及高温粘度过大，加大

玻璃生产工艺难度等。 Ga_2O_3 与 Al_2O_3 的部分作用相似，能够大幅提高化学强化过程中离子交换速率，能够有效的提高玻璃应变点而使熔化温度较慢升高，同时可有效改善玻璃抗冲击强度和韧性。但由于半径比效应，过多的 Ga_2O_3 会导致其作为网络形成体的比例下降、作为网络外体的比例上升，减弱上述优点，同时会导致液相线温度过高提升。故 Al_2O_3 和 Ga_2O_3 的添加含量及添加比例受到了特殊的限定。综合考虑，以摩尔百分比计， Al_2O_3 和 Ga_2O_3 的总含量在 3-20mol% 范围内，优选为 5-17mol%，进一步优选地，以摩尔百分比计， Al_2O_3 的含量与 Al_2O_3 和 Ga_2O_3 的含量之和的比值为 0.7-1。

本发明的玻璃用组合物中， MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 均属于碱土金属氧化物，它们的加入可有效降低玻璃的高温粘度从而提高玻璃的熔融性及成形性，并可提高玻璃的应变点，且 MgO 、 BaO 具有降低玻璃脆性的特点。其含量过多会使密度增加，裂纹、失透、分相的发生率均提高。因此，综合考虑，以各组分的总摩尔数为基准，含有 4-30mol% 的碱土金属氧化物，其中所述碱金属氧化物选自 MgO 、 CaO 、 SrO 和 BaO 中的任意一种或多种。优选地，以摩尔含量计， MgO 和 BaO 的含量之和与 MgO 、 CaO 、 SrO 和 BaO 的含量之和的比值大于 0.5。

本发明的玻璃用组合物中，稀土氧化物 Y_2O_3 在提高玻璃的某些性能方面具有其独特的能力，例如玻璃的抗弯强度、应变点等性能随稀土氧化物的加入而大幅上升，促使玻璃脆性降低，断裂韧性大幅增加，且能降低高温粘度，为玻璃大型工业制造带来巨大便利。 ZnO 能够有效降低玻璃的析晶上限温度；在软化点以下有提升强度、硬度、增加玻璃的耐化学性、降低脆性值、降低玻璃热膨胀系数的作用。但是过多的 Y_2O_3 会促使非桥氧减少，减弱上述优势；过多的 ZnO 含量会使玻璃的应变点大幅度降低。因此，综合考虑多种因素，以组合物的摩尔含量为基准， ZnO 和 Y_2O_3 的含量之和在 0.1-5mol% 范围内。

本发明的玻璃用组合物中，根据玻璃制备工艺的不同，组合物还可以含有作为玻璃熔融时的澄清剂，所述澄清剂优选为硫酸盐、硝酸盐、氧化锡、氧化亚锡中的至少一种；以各组分的总摩尔数为基准，澄清剂的含量不大于 1mol%。对于澄清剂的具体选择没有特别的限定，可以为本领域常用的各种选择，例如硫酸盐可以为硫酸钡，硝酸盐可以为硝酸钡。

当所述玻璃组合物种含有硫酸钡和/或硝酸钡和/或硝酸锶作为澄清剂时，硫酸钡、硝酸钡的含量以氧化钡含量计、硝酸锶含量以氧化锶计。此时，所述 RO 的含量还包括澄清剂中按照氧化钡含量计和/或按氧化锶含量计的硫酸钡、硝酸钡和硝酸锶。

优选地，以摩尔百分比计， B_2O_3 的含量为 0-20mol%；

优选地，以摩尔百分比计， P_2O_5 的含量为 0-17mol%；

优选地，以摩尔百分比计， GeO_2 的含量为 0-4mol%；

优选地，以摩尔百分比计， TeO_2 的含量为 0-5mol%；

优选地，以摩尔百分比计， Al_2O_3 的含量为 3-18mol%；

优选地，以摩尔百分比计， Ga_2O_3 的含量为 0-4mol%；

优选地，以摩尔百分比计， ZnO 的含量为 0-2.5mol%；

优选地，以摩尔百分比计， Y_2O_3 的含量为 0-3mol%。

在本公开的进一步优选的实施方式中：

优选地，以摩尔百分比计， B_2O_3 的含量为 2-20mol%；

优选地，以摩尔百分比计， P_2O_5 的含量为 0-14mol%；

优选地，以摩尔百分比计， GeO_2 的含量为 0.1-4mol%；

优选地，以摩尔百分比计， TeO_2 的含量为 0.1-1mol%；

优选地，以摩尔百分比计， Al_2O_3 的含量为 3-14mol%；

优选地，以摩尔百分比计， Ga_2O_3 的含量为 0-3mol%；

优选地，以摩尔百分比计， ZnO 的含量为 0.5-1.4mol%；

优选地，以摩尔百分比计， Y_2O_3 的含量为0.4-3mol%。

在本公开的一种优选的实施方式中，按照摩尔百分比计，按照摩尔百分比计，根据式(I)计算获得的D值为-5至40，

式(I): $D=P1 \times (B_2O_3 + P_2O_5 + 0.5 \times GeO_2 + 0.5 \times Te_2O_3) + P2 \times (1.5 \times Y_2O_3 + ZnO) + P3 \times (MgO + BaO) + P4 \times (1.5 \times CaO + SrO) + P5 \times (Al_2O_3 + Ga_2O_3) + P6 \times SiO_2$;

在式(I)中，P1的取值为-2至0，P2的取值为-5至-2，P3的取值为-2至-1，P4的取值为0至1.5，P5的取值为1.5至3，P6的取值为0至0.5；

其中， SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 GeO_2 、 Te_2O_3 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 ZnO 、 Y_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 均表示组合物中该组分的摩尔百分比；

优选地，D的取值为-2.1至32；进一步优选地，D的取值为2至19。更进一步优选地， P_1 为-0.5， P_2 为-3， P_3 为-1.5， P_4 为1， P_5 为2， P_6 为0.25。

本发明的玻璃用组合物中，利用其制备铝硅酸盐玻璃时，之所以能够使得玻璃具有前述优良的综合性能，主要归功于组合物中各组分之间的相互配合，尤其是 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 GeO_2 、 TeO_2 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 ZnO 、 Y_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 之间的配合作用，更尤其是特定含量的各组分之间的相互配合。

本公开的第二个方面提供了一种制备铝硅酸盐玻璃的方法，该方法包括将本公开所述的玻璃用组合物依次进行熔融、成型、退火和机械加工处理。

本公开的方法中，优选情况下，熔融处理的条件包括：温度低于 $1550^\circ C$ ，时间大于1h。本领域技术人员可以根据实际情况确定具体的熔融温度和熔融时间。

本公开所述的方法中，优选的情况下，退火处理的条件包括：温度高于 $750^\circ C$ ，时间大于0.1h。本领域技术人员可以根据实际情况确定具体的退

火温度和退火时间，此为本领域技术人员所熟知。

本公开的方法中，对于机械加工处理的方式没有特别的限定，可以为本领域常见的各种机械加工方式，例如可以为将退火处理得到的产物进行切割、研磨、抛光等。

本发明的方法中，可以通过浮法、溢流法、下拉法等各种常规玻璃制造方法生产厚度大于 0.1mm 的平板玻璃或厚度小于 0.1mm 的柔性玻璃（即一次成型法得到厚度 $<0.1\text{mm}$ 的柔性玻璃），也可以通过二次熔融拉薄的方法生产厚度小于 0.1mm 的柔性玻璃。因此，该方法还可以包括对机械加工处理得到的产物进行二次熔融拉薄处理，制备得到厚度小于 0.1mm 的柔性玻璃。对于二次熔融拉薄处理的具体方法没有特别的限定，可以为本领域常用的各种方法，例如，二次熔融拉薄处理的方法可以包括：通过浮法、溢流法、下拉法等玻璃制造方法生产厚度小于 1mm 的平板玻璃，将平板玻璃输送到二次拉伸成型装置供料口，以恰当的速率 $V_0\text{mm/min}$ 向内送入拉伸成型炉内，在控制拉伸成型区域粘度约为 $10^{5.5}\text{-}10^7$ 泊范围内、通过拉伸机及滚筒以恰当的速率 $V_1\text{mm/min}$ 进行卷对卷缠绕，从而得到厚度小于 0.1mm 的超薄柔性玻璃板材，所述拉引速率 V_1 大于 V_0 。

本公开的第三方面提供了上述方法制备得到的铝硅酸盐玻璃。

优选情况下，本发明的铝硅酸盐玻璃，断裂韧性 K_{IC} 大于 $1.0\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ，在 $50\text{-}350^\circ\text{C}$ 范围内的热膨胀系数小于 $40\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ，应变点温度高于 700°C ，粘度为 200 泊时对应的熔化温度 T_m 低于 1550°C ，成型温度 T_4 与液相线温度 T_l 之间差值大于 90°C ，杨氏模量小于 80GPa 。

如前所述，不同的工艺可以制造不同厚度的玻璃，通过浮法、溢流法、下拉法等各种常规玻璃制造方法可以生产厚度大于 0.1mm 的平板玻璃或厚度小于 0.1mm 的柔性玻璃，也可以进一步通过二次熔融拉薄的方法可以生产厚度小于 0.1mm 的柔性玻璃。其中，厚度为 0.05mm 的铝硅酸盐玻

璃，曲率半径小于 3.5cm。

本公开的第四个方面提供了本发明所述的玻璃用组合物或铝硅酸盐玻璃在制备显示器件和/或太阳能电池中的应用，所述应用优选为在制备平板显示产品的衬底玻璃基板材料和/或屏幕表面保护用玻璃膜层材料、柔性显示产品的衬底玻璃基板材料和/或表面封装玻璃材料和/或屏幕表面保护用玻璃膜层材料、柔性太阳能电池的衬底玻璃基板材料中的应用及用于其他需要低脆性、高耐热玻璃材料的应用领域。

实施例

以下将通过实施例对本发明进行详细描述。以下实施例中，如无特别说明，所用的各材料均可通过商购获得，如无特别说明，所用的方法为本领域的常规方法。

参照 ASTM E-228 使用卧式膨胀仪测定 50-350°C 的玻璃热膨胀系数，单位为 $10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。

参照 ASTM C-623 测定玻璃杨氏模量，单位为 GPa。

参照 ASTM E-1820 测定玻璃断裂韧性 K_{IC} ，单位为 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

参照 ASTM C-336 使用退火点应变点测试仪测定玻璃应变点，单位为 $^{\circ}\text{C}$ 。

参照 ASTM C-829 使用梯温炉法测定玻璃析晶上限温度，其中，液相线温度 T_1 ，单位为 $^{\circ}\text{C}$ 。

参照 ASTM C-965 使用旋转高温粘度计测定玻璃高温粘温曲线，其中，200P 粘度对应的熔化温度 T_m ，单位为 $^{\circ}\text{C}$ ；40000P 粘度对应的成型温度 T_4 ，单位为 $^{\circ}\text{C}$ 。

根据式(I)计算获得脆性因子 D 值时，取 P_1 为 -0.5， P_2 为 -3， P_3 为 -1.5， P_4 为 1， P_5 为 2， P_6 为 0.25。

实施例 1-32

按照表 1 所示的用量称量各组分，混匀，将混合料倒入铂金坩埚中，然后在 1530℃电阻炉中加热 4 小时，并使用铂金棒搅拌以排出气泡。将熔制好的玻璃液浇注入不锈钢铸铁磨具内，成形为规定的块状玻璃制品，然后将玻璃制品在 760℃退火炉中退火 2 小时，关闭电源随炉冷却到 25℃。将玻璃制品进行切割、研磨、抛光，然后用去离子水清洗干净并烘干，制得厚度为 0.5mm 的玻璃成品。分别对各玻璃成品的各种性能进行测定，结果见表 1-3。

表 1

组成 (摩尔百分比 mol%)		实施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂		57	44	71	57	53	53	54	54	54
B ₂ O ₃		8	18	4	2	20	8	8	8	8
P ₂ O ₅		5	8	2	11	2	14	9	8	8
GeO ₂		2	2	2	2	2	2	0.1	4	2
TeO ₂		0.8	0.5	0.8	0.5	0.5	0.5	0.5	0.1	1
Al ₂ O ₃		10	10	6	10	5	5	10.9	8.4	9.5
Ga ₂ O ₃		2	2	2	2	2	2	2	2	2
MgO		4	4	3	4	4	4	4	4	4
CaO		3	3	2	3	3	3	3	3	3
SrO		2	2	2	2	2	2	2	2	2
BaO		4	4	3	4	4	4	4	4	4
ZnO		1	1	1	1	1	1	1	1	1
Y ₂ O ₃		1	1	1	1	1	1	1	1	1
澄清剂	SnO ₂	0.1	0	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0
	SnO	0	0	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0
	BaSO ₄ (以 BaO 计)	0	0.5	0	0.2	0.2	0.2	0.1	0	0.5
	Ba(NO ₃) ₂ (以 BaO 计)	0.1	0	0	0	0.1	0.1	0	0.2	0
	Sr(NO ₃) ₂ (以 SrO 计)	0	0	0	0.1	0	0	0.2	0	0
SiO ₂ +B ₂ O ₃ +P ₂ O ₅ +GeO ₂ +TeO ₂		72.8	72.5	79.8	72.5	77.5	77.5	71.6	74.1	73
Al ₂ O ₃ +Ga ₂ O ₃		12	12	8	12	7	7	12.9	10.4	11.5
(B ₂ O ₃ +P ₂ O ₅)/(B ₂ O ₃ +P ₂ O ₅ +GeO ₂ +TeO ₂)		0.82	0.91	0.68	0.84	0.9	0.9	0.97	0.80	0.84
Al ₂ O ₃ /(Al ₂ O ₃ +Ga ₂ O ₃)		0.83	0.83	0.75	0.83	0.71	0.71	0.84	0.81	0.83
ZnO+Y ₂ O ₃		2	2	2	2	2	2	2	2	2
RO		13.1	13.5	10	13.3	13.3	13.3	13.3	13.2	13.5
(MgO+BaO)/RO		0.62	0.63	0.6	0.62	0.62	0.62	0.61	0.62	0.63
热膨胀系数	×10 ⁻⁷ /°C	26.66	32.18	35.78	32.66	37.19	34.39	30.05	35.02	33.07
杨氏模量	Gpa	69.6	66.04	72.99	71.37	56.99	67.17	70.13	73.11	70.53
熔化温度 T _m	°C	1482	1526	1536	1518	1531	1524	1499	1507	1495
成型温度 T ₄	°C	1138	1010	1082	1168	1239	1254	1124	1068	1018
液相线温度 T ₁	°C	1010	900	980	1030	1110	1120	970	950	905
T ₄ -T ₁	°C	128	110	102	138	129	134	154	118	113
应变点	°C	706	730	717	743	723	713	746	730	729
D 值		17.9	7.6	18.6	17.9	2.2	2.2	17.7	12.0	14.0
断裂韧性 K _{IC}		5.06	5.02	3.57	2.85	5.93	5.65	2.87	3.04	2.98

表 2

组成 (摩尔百分比 mol%)		实施例									
		10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
SiO ₂		53	57	53	52	50	54	52	57	48	69
B ₂ O ₃		8	12	8	12	12	9	8	8	7	8
P ₂ O ₅		5	9	8	8	8	8	8	5	3	5
GeO ₂		2	2	2	2.5	2	2	2	2.5	2	2
TeO ₂		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.9	0.8
Al ₂ O ₃		14	3	10	8	10	10	10	10	5	7
Ga ₂ O ₃		2	1	3	2	2	2	2	2	2	2
MgO		4	4	4	4	4	4	4	4	8	1
CaO		3	3	3	3	3	3	3	3	8	1
SrO		2	2	2	2	2	2	2	2	6	1
BaO		4	4	4	4	4	4	4	4	7.9	1
ZnO		1	1	1	0.5	1.4	1	1	1	1	1
Y ₂ O ₃		1	1	1	1	1	0.4	3	1	1	1
澄清剂	SnO ₂	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0.1	0.1	0	0.1	0.1
	SnO	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0	0.1	0	0	0
	BaSO ₄ (以 BaO 计)	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0	0.1	0	0	0
	Ba(NO ₃) ₂ (以 BaO 计)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0.1	0	0.1	0.1
	Sr(NO ₃) ₂ (以 SrO 计)	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0	0.1	0	0	0
SiO ₂ +B ₂ O ₃ +P ₂ O ₅ +GeO ₂ +TeO ₂		68.5	80.5	71.5	75	72.5	73.5	70.5	73	60.9	84.8
Al ₂ O ₃ +Ga ₂ O ₃		16	4	13	10	12	12	12	12	7	9
(B ₂ O ₃ +P ₂ O ₅)/(B ₂ O ₃ +P ₂ O ₅ +GeO ₂ +TeO ₂)		0.84	0.89	0.86	0.87	0.89	0.87	0.86	0.81	0.78	0.82
Al ₂ O ₃ /(Al ₂ O ₃ +Ga ₂ O ₃)		0.88	0.75	0.77	0.8	0.83	0.83	0.83	0.83	0.71	0.78
ZnO+Y ₂ O ₃		2	2	2	1.5	2.4	1.4	4	2	2	2
RO		13.3	13.3	13.3	13.3	13.1	13	13.3	13	30	4.1
(MgO+BaO)/RO		0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.53	0.51
热膨胀系数	×10 ⁻⁷ /°C	28.31	36.15	34.36	32.72	29.87	30.77	35.21	36.68	37.78	38.41
杨氏模量	Gpa	71.5	65.0	69.8	67.5	67.9	68.2	72.8	70.1	74.4	65.2
熔化温度 T _m	°C	1501	1499	1468	1455	1431	1487	1433	1525	1407	1545
成型温度 T ₄	°C	1181	1083	1120	1086	1075	1127	1089	1191	1027	1228
液相线温度 T _l	°C	1030	970	990	960	950	1005	973	1030	860	1070
T ₄ -T _l	°C	151	113	130	126	125	122	116	161	167	158
应变点	°C	768	707	738	706	712	728	739	744	710	765
D 值		24.9	-2.1	17.4	10.6	11.5	18.1	6.2	18.0	6.8	19.9
断裂韧性 K _{IC}		2.26	1.02	2.57	2.45	1.93	2.37	2.65	2.04	2.65	1.43

表3

组成 (摩尔百分比 mol%)		实施例												
		20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
SiO ₂		40	59	57	50	55	55	50	49	56	52	52	49	54
B ₂ O ₃		18	0	18	8	6	8	8	8	12	8	12	12	9
P ₂ O ₅		12	11	0	17	8	8.5	8	5	9	8	8	8	8
GeO ₂		2	2	2	2	0	3	2	2	2	2	2.5	2	2
TeO ₂		0.5	0.5	0.5	0.5	2.5	0	5	0.5	0.5	0.5	1	0.4	0.5
Al ₂ O ₃		10	10	5	5	11	8	9.5	18	5	10	8	10	10
Ga ₂ O ₃		2	2	2	2	2	2	2	2	0	4	2	2	2
MgO		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
CaO		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
SrO		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
BaO		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
ZnO		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	2.5	1
Y ₂ O ₃		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
澄清剂	SnO ₂	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0.1
	SnO	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0.1
	BaSO ₄ (以 BaO 计)	0.5	0.2	0.2	0.2	0.1	0	0.5	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0.1
	Ba(NO ₃) ₂ (以 BaO 计)	0	0	0.1	0.1	0	0.2	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	Sr(NO ₃) ₂ (以 SrO 计)	0	0.1	0	0	0.2	0	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0.1
SiO ₂ +B ₂ O ₃ +P ₂ O ₅ +GeO ₂ +TeO ₂		72.5	72.5	77.5	77.5	71.5	74.5	73	64.5	79.5	70.5	75.5	71.5	73.5
Al ₂ O ₃ +Ga ₂ O ₃		12	12	7	7	13	10	11.5	20	5	14	10	12	12
(B ₂ O ₃ +P ₂ O ₅) /(B ₂ O ₃ +P ₂ O ₅ +GeO ₂ +TeO ₂)		0.92	0.81	0.88	0.91	0.85	0.85	0.7	0.84	0.89	0.86	0.85	0.89	0.87
Al ₂ O ₃ /(Al ₂ O ₃ +Ga ₂ O ₃)		0.83	0.83	0.71	0.71	0.85	0.8	0.83	0.9	1	0.71	0.8	0.83	0.83
ZnO+Y ₂ O ₃		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	3.5	1
RO		13.5	13.3	13.3	13.3	13.3	13.2	13.5	13.3	13.3	13.3	13.3	13.1	13.3
(MgO+BaO)/RO		0.63	0.62	0.62	0.62	0.61	0.62	0.63	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62
热膨胀系数	×10 ⁻⁷ /°C	31.01	37.53	36.54	39.29	32.99	33.27	39.22	35.22	35.26	35.91	38.22	31.67	37.51
杨氏模量	Gpa	70.4	77.7	69.3	71.9	76.8	74.2	74.4	78.1	70.7	74.9	72.5	72.9	72.6
熔化温度 T _m	°C	1436	1521	1548	1460	1478	1495	1438	1460	1492	1454	1453	1424	1495
成型温度 T ₄	°C	1018	1240	1254	1039	1234	1204	1165	1257	1172	1204	1178	1150	1223
液相线温度 T ₁	°C	890	1095	1045	945	1050	1030	960	1070	1030	1020	1000	980	1050
T ₄ -T ₁	°C	128	145	209	94	184	174	205	187	142	184	178	170	173
应变点	°C	734	769	712	707	739	703	719	770	707	720	716	712	707
D 值		4.6	19.4	5.2	-0.1	19.2	11.5	12.0	31.9	-0.3	19.2	11.9	8.0	19.7
断裂韧性 K _{IC}		2.46	2.02	2.57	1.75	1.43	2.55	2.37	1.24	1.48	1.35	2.27	2.46	1.25

对比例 1-7

按照实施例 1-32 的方法制备玻璃产品，不同的是，混合料成分如表 4 所示和得到的产品的性能测定结果见表 5。

表 4

组成 (摩尔百分比 mol%)		对比例						
		1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂		72	65	50	54	50	63	40
B ₂ O ₃		8	13	2	8	8	12	6
P ₂ O ₅		4	2	8	8	8	5	2
GeO ₂		1	2	2	4	2	2	2
TeO ₂		0.8	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5
Al ₂ O ₃		6	2	20	10	9.5	10	14
Ga ₂ O ₃		1	0	2	2	2	2	1
MgO		1	4	4	4	4	1	8
CaO		1	3	3	3	3	1	8
SrO		2	2	2	2	2	1	8
BaO		0.7	4	4	4	4	0	8
ZnO		1	1	1	0	2	1	1
Y ₂ O ₃		1	1	1	0	4	1	1
澄清剂	SnO ₂	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0.1	0.1
	SnO	0.1	0.1	0.2	0.2	0	0.1	0.1
	BaSO ₄ (以 BaO 计)	0.2	0.2	0	0	0.5	0.1	0.1
	Ba(NO ₃) ₂ (以 BaO 计)	0.1	0.1	0.2	0.2	0	0.1	0.1
	Sr(NO ₃) ₂ (以 SrO 计)	0	0	0	0	0	0.1	0.1
SiO ₂ +B ₂ O ₃ +P ₂ O ₅ +GeO ₂ +TeO ₂		85.8	82.5	62.5	74.5	69	82.5	50.5
Al ₂ O ₃ +Ga ₂ O ₃		7	2	22	12	11.5	12	15
(B ₂ O ₃ +P ₂ O ₅)/(B ₂ O ₃ +P ₂ O ₅ +GeO ₂ +TeO ₂)		0.87	0.86	0.8	0.78	0.84	0.87	0.76
Al ₂ O ₃ /(Al ₂ O ₃ +Ga ₂ O ₃)		0.86	1	0.91	0.83	0.83	0.83	0.93
ZnO+Y ₂ O ₃		2	2	2	0	6	2	2
RO		5	13.3	13.2	13.2	13.5	3.3	32.3
(MgO+BaO)/RO		0.40	0.62	0.62	0.62	0.63	0.36	0.5
热膨胀系数	×10 ⁻⁷ /°C	30.98	46.32	42.97	37.62	38.15	34.97	47.81
杨氏模量	Gpa	69.7	60.9	87.2	73.2	79.1	69.5	85.2
熔化温度 T _m	°C	1620	1575	1755	1557	1524	1643	1479
成型温度 T ₄	°C	1277	1247	1381	1231	1194	1279	1097
液相线温度 T ₁	°C	1250	1190	1410	1150	1160	1200	1220
T ₄ -T ₁	°C	27	57	-29	81	34	79	-123
应变点	°C	671	617	816	715	688	697	671
D 值		18.6	-1.3	37.6	22.6	-3.5	23.9	23.7
断裂韧性 K _{IC}		0.96	0.77	0.82	0.84	0.78	0.73	0.99

将表 1-3 和表 4 中的数据比较可知，利用本公开所提供的方法制备得到的玻璃产品具有明显较低的脆性和明显较高的断裂韧性。本发明的玻璃用组合物或铝硅酸盐玻璃可用于制备显示器件和/或太阳能电池，尤其用于制备平板显示产品的衬底玻璃基板材料和/或屏幕表面保护用玻璃膜层材料、柔性显示产品的衬底玻璃基板材料和/或表面封装玻璃材料和/或屏幕表面保护用玻璃膜层材料、柔性太阳能电池的衬底玻璃基板材料以及用于其他需要低脆性玻璃材料的应用领域。

按照部分实施例及对比例的方法制备玻璃，然后进行二次熔融拉薄处理，其中，二次熔融拉薄处理的方法包括：将切割、研磨、抛光得到的厚度为 0.7mm、宽度为 50mm 的平板玻璃输送到二次拉伸成型装置供料口，以 V_0 mm/min 的速率向内送入拉伸成型炉内，控制拉伸成型区域粘度 P 、通过拉伸机及滚筒以速率 V_1 mm/min 进行卷对卷缠绕，得到厚度为 d_1 、宽度为 d_2 的柔性玻璃。使用曲率半径测试仪对各玻璃成品的最小曲率半径进行测定，部分实施例的条件及对应的最小曲率半径见表 5。

表 5

实施例	速率 V_0 (mm/min)	粘度 P (泊)	速率 V_1 (mm/min)	厚度 d1 (mm)	宽度 d2 (mm)	曲率半径 (cm)
1	5	$10^{6.4}$	269	0.05	13	0.9
2	5	$10^{5.5}$	175	0.05	20	0.4
3	5	$10^{6.8}$	292	0.05	12	1.3
4	5	10^6	389	0.05	9	1.3
5	5	10^6	250	0.05	14	0.8
6	5	10^6	500	0.05	7	1.1
7	5	10^6	700	0.05	5	1.3
8	5	10^6	318	0.05	11	2.1
9	5	10^6	250	0.05	14	1.9
10	5	10^6	389	0.05	9	2.8
11	5	10^6	438	0.05	8	3.2
12	5	10^6	250	0.05	14	2.6
13	5	10^6	318	0.05	11	1.9
14	5	10^6	350	0.05	10	1.7
15	5	10^6	500	0.05	7	2.3
16	5	10^6	250	0.05	14	1.3
17	5	10^6	219	0.05	16	2.4
18	5	10^6	206	0.05	17	1.5
19	5	10^6	389	0.05	9	1.7
20	5	10^6	292	0.05	12	1.1
21	5	10^6	233	0.05	15	2.3
22	5	10^6	194	0.05	18	1.3
23	5	10^6	233	0.05	15	3.4
24	5	10^6	250	0.05	14	3.1
25	5	10^6	438	0.05	8	2.2
26	5	10^6	389	0.05	9	1.8
27	5	$10^{6.6}$	583	0.05	6	3.4
28	5	10^6	875	0.05	4	3.3
29	5	$10^{6.6}$	583	0.05	6	3.2
30	5	$10^{6.3}$	438	0.05	8	3
31	5	$10^{6.3}$	233	0.05	15	2.4
32	5	$10^{6.3}$	175	0.05	20	2.7
对比例	速率 V_0 (mm/min)	粘度 P (泊)	速率 V_1 (mm/min)	厚度 d1 (mm)	宽度 d2 (mm)	曲率半径 (cm)
1	5	$10^{5.6}$	438	0.05	8	16.9
2	5	10^6	1167	0.05	3	15.5
3	5	$10^{5.5}$	700	0.05	5	23.6
4	5	10^6	389	0.05	9	30.7
5	5	10^6	292	0.05	12	41.9
6	5	10^6	219	0.05	16	36.7
7	5	$10^{6.5}$	318	0.05	11	41.1

由表 5 结果可知，本发明的方法可以制备得到厚度为 0.05mm 的铝硅酸

盐玻璃，其曲率半径小于 3.5cm。

以上详细描述了本公开的优选实施方式，但是，本公开并不限于上述实施方式中的具体细节，在本公开的技术构思范围内，可以对本公开的技术方案进行多种简单变型，这些简单变型均属于本公开的保护范围。

另外需要说明的是，在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征，在不矛盾的情况下，可以通过任何合适的方式进行组合，为了避免不必要的重复，本公开对各种可能的组合方式不再另行说明。

此外，本公开的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合，只要其不违背本公开的思想，其同样应当视为本公开所公开的内容。

权利要求

1、一种玻璃用组合物，其特征在于，以摩尔百分比计，该组合物中， SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 GeO_2 和 TeO_2 的总含量为 60-85mol%； Al_2O_3 和 Ga_2O_3 的总含量为 3-20mol%； ZnO 和 Y_2O_3 的总含量为 0.1-5mol%；碱土金属氧化物的总含量为 4-30mol%。

2、根据权利要求 1 所述的玻璃用组合物，其中，所述碱土金属氧化物选自 MgO 、 CaO 、 SrO 和 BaO 中的任意一种或多种。

3、根据权利要求 2 所述的玻璃用组合物，其中，以摩尔含量计， B_2O_3 和 P_2O_5 的含量之和大于 0，且 B_2O_3 和 P_2O_5 的含量之和与 B_2O_3 、 P_2O_5 、 GeO_2 和 TeO_2 的含量之和的比值为 0.6-1；

以摩尔含量计， Al_2O_3 的含量与 Al_2O_3 和 Ga_2O_3 的含量之和的比值为 0.7-1；

以摩尔含量计， MgO 和 BaO 的含量之和与 MgO 、 CaO 、 SrO 和 BaO 的含量之和的比值大于 0.5。

4、根据权利要求 3 所述的玻璃用组合物，其中，以摩尔含量计， B_2O_3 和 P_2O_5 的含量之和与 B_2O_3 、 P_2O_5 、 GeO_2 和 TeO_2 的含量之和的比值为 0.68-0.92。

5、根据权利要求 1-4 中任意一项所述的玻璃用组合物，其中，以摩尔百分比计， SiO_2 的含量在 40 mol% 以上；

优选地，以摩尔百分比计， B_2O_3 的含量为 0-20mol%；

优选地，以摩尔百分比计， P_2O_5 的含量为 0-17mol%；

优选地，以摩尔百分比计， GeO_2 的含量为 0-4mol%；

优选地，以摩尔百分比计， TeO_2 的含量为 0-5mol%；

优选地，以摩尔百分比计， Al_2O_3 的含量为 3-18mol%；

优选地，以摩尔百分比计， Ga_2O_3 的含量为 0-4mol%；

优选地，以摩尔百分比计， ZnO 的含量为 0-2.5mol%；

优选地，以摩尔百分比计， Y_2O_3 的含量为 0-3mol%。

6、根据权利要求 5 所述的玻璃用组合物，其中，以摩尔百分比计， SiO_2 的含量在 44 mol%以上且小于 72mol%；

优选地，以摩尔百分比计， B_2O_3 的含量为 2-20mol%；

优选地，以摩尔百分比计， P_2O_5 的含量为 0-14mol%；

优选地，以摩尔百分比计， GeO_2 的含量为 0.1-4mol%；

优选地，以摩尔百分比计， TeO_2 的含量为 0.1-1mol%；

优选地，以摩尔百分比计， Al_2O_3 的含量为 3-14mol%；

优选地，以摩尔百分比计， Ga_2O_3 的含量为 0-3mol%；

优选地，以摩尔百分比计， ZnO 的含量为 0.5-1.4mol%；

优选地，以摩尔百分比计， Y_2O_3 的含量为 0.4-3mol%。

7、根据权利要求 1-4 中任意一项所述的玻璃用组合物，其中，以摩尔百分比计， Al_2O_3 和 Ga_2O_3 的总含量为 5-17mol%。

8、根据权利要求 1-4 中任意一项所述的玻璃用组合物，其中，按照摩尔百分比计，根据式 (I) 计算获得的 D 值为-5 至 40，

式 (I)：
$$D = P_1 \times (\text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + 0.5 \times \text{GeO}_2 + 0.5 \times \text{Te}_2\text{O}_3) + P_2 \times (1.5 \times \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}) + P_3 \times (\text{MgO} + \text{BaO}) + P_4 \times (1.5 \times \text{CaO} + \text{SrO}) + P_5 \times (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3) + P_6 \times \text{SiO}_2 ;$$

在式 (I) 中, P_1 的取值为-2 至 0, P_2 的取值为-5 至-2, P_3 的取值为-2 至-1, P_4 的取值为 0 至 1.5, P_5 的取值为 1.5 至 3, P_6 的取值为 0 至 0.5;

其中, SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 GeO_2 、 Te_2O_3 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 ZnO 、 Y_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 均表示组合物中该组分的摩尔百分比;

优选地, D 的取值为-2.1 至 32; 进一步优选地, D 的取值为 2 至 19。

9、一种制备铝硅酸盐玻璃的方法, 其中, 该方法包括将权利要求 1-8 中任意一项所述的玻璃用组合物依次进行熔融、成型、退火和机械加工处理。

10、根据权利要求 9 所述的方法, 其中, 所述方法还包括对机械加工处理得到的产物进行二次熔融拉薄处理, 二次熔融拉薄处理的条件使得制备的玻璃的厚度小于 0.1mm, 优选的, 在 900-1200°C 下拉伸成型区域粘度为 $10^{5.5}$ - 10^7 泊。

11、权利要求 9 或 10 所述方法制备得到的铝硅酸盐玻璃。

12、根据权利要求 11 所述的铝硅酸盐玻璃, 其中, 所述铝硅酸盐玻璃在 50-350°C 范围内的热膨胀系数小于 $40 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$, 应变点温度高于 700°C, 粘度为 200 泊时对应的熔化温度 T_m 低于 1550°C, 成型温度 T_4 与液相线温度 T_l 之间差值大于 90°C, 杨氏模量小于 80GPa;

优选地, 所述铝硅酸盐玻璃的断裂韧性 K_{IC} 大于 $1.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$; 进一步优选地, K_{IC} 大于 $2.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

13、根据权利要求 11 或 12 所述的铝硅酸盐玻璃, 其中, 所述铝硅酸盐玻璃的厚度为 0.05mm, 曲率半径小于 3.5cm。

14、权利要求 1-8 中任意一项所述的玻璃用组合物或权利要求 11-13 中任意一项所述的铝硅酸盐玻璃在制备显示器件和/或太阳能电池中的应用，

优选为在制备平板显示产品的衬底玻璃基板材料和/或屏幕表面保护用玻璃膜层材料、柔性显示产品的衬底玻璃基板材料和/或表面封装玻璃材料和/或屏幕表面保护用玻璃膜层材料、柔性太阳能电池的衬底玻璃基板材料中的应用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/115460

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C03C 3/078(2006.01)i; C03C 3/097(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C03C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) VEN; CNABS; CNTXT; CNKI: 玻璃, 组合物, 氧化硅, 氧化硼, 氧化磷, 氧化锗, 氧化镓, 氧化锌, 氧化钇, 摩尔, 无碱, SiO ₂ , B ₂ O ₃ , P ₂ O ₅ , GeO ₂ , Ga ₂ O ₃ , ZnO, Y ₂ O ₃ , glass, composite, silicon oxide, phosphorus oxide, boron oxide, germanium oxide, gallium oxide, zinc oxide, yttrium oxide, mole, alkali free		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 108129020 A (TUNGHSU TECHNOLOGY GROUP CO., LTD. ET AL.) 08 June 2018 (2018-06-08) claims 1-14	1-14
X	CN 101092280 A (HENAN ANCAI HI-TECH CO., LTD. ET AL.) 26 December 2007 (2007-12-26) description, page 3, paragraph 4 to page 4, paragraph 5, page 9, paragraph 4 and table 1, embodiment 1	1-5, 7-14
Y	CN 101092280 A (HENAN ANCAI HI-TECH CO., LTD. ET AL.) 26 December 2007 (2007-12-26) description, page 3, paragraph 4 to page 4, paragraph 3, page 9, paragraph 4 and table 1, embodiment 1	6
Y	CN 105859128 A (WUHU DONGXU OPTOELECTRONIC EQUIPMENT TECHNOLOGY CO., LTD.) 17 August 2016 (2016-08-17) description, paragraphs [0041], [0046] and [0053]	6
X	JP 2006036626 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO.) 09 February 2006 (2006-02-09) table 1, and embodiments 1, 2 and 5	1-3, 5, 7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 January 2019		Date of mailing of the international search report 12 February 2019
Name and mailing address of the ISA/CN State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China		Authorized officer
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/115460

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101066836 A (CHINA LUOYANG FLOAT GLASS GROUP CO., LTD.) 07 November 2007 (2007-11-07) entire document	1-14
.....		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/115460

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108129020	A	08 June 2018	None			
CN	101092280	A	26 December 2007	CN	101092280	B	18 January 2012
CN	105859128	A	17 August 2016	CN	105859128	B	27 November 2018
JP	2006036626	A	09 February 2006	JP	4789059	B2	05 October 2011
CN	101066836	A	07 November 2007	CN	101066836	B	08 December 2010

<p>A. 主题的分类 C03C 3/078(2006.01)i; C03C 3/097(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																							
<p>B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C03C 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) VEN;CNABS;CNTXT;CNKI:玻璃, 组合物, 氧化硅, 氧化硼, 氧化磷, 氧化锗, 氧化镓, 氧化锌, 氧化钇, 摩尔, 无碱, SiO2, B2O3, P2O5, GeO2, Ga2O3, ZnO, Y2O3, glass, composite, silicon oxide, phosphorus oxide, boron oxide, germanium oxide, gallium oxide, zinc oxide, yttrium oxide, mole, alkali free</p>																							
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 108129020 A (东旭科技集团有限公司等) 2018年 6月 8日 (2018 - 06 - 08) 权利要求1-14</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 101092280 A (河南安彩高科股份有限公司等) 2007年 12月 26日 (2007 - 12 - 26) 说明书第3页第4段-第4页第5段, 第9页第4段, 表1实施例1</td> <td>1-5、7-14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 101092280 A (河南安彩高科股份有限公司等) 2007年 12月 26日 (2007 - 12 - 26) 说明书第3页第4段-第4页第3段, 第9页第4段, 表1实施例1</td> <td>6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105859128 A (芜湖东旭光电装备技术有限公司等) 2016年 8月 17日 (2016 - 08 - 17) 说明书第[0041]、[0046]、[0053]段</td> <td>6</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2006036626 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO) 2006年 2月 9日 (2006 - 02 - 09) 表1、实施例1、2、5</td> <td>1-3、5、7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101066836 A (中国洛阳浮法玻璃集团有限责任公司) 2007年 11月 7日 (2007 - 11 - 07) 全文</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 108129020 A (东旭科技集团有限公司等) 2018年 6月 8日 (2018 - 06 - 08) 权利要求1-14	1-14	X	CN 101092280 A (河南安彩高科股份有限公司等) 2007年 12月 26日 (2007 - 12 - 26) 说明书第3页第4段-第4页第5段, 第9页第4段, 表1实施例1	1-5、7-14	Y	CN 101092280 A (河南安彩高科股份有限公司等) 2007年 12月 26日 (2007 - 12 - 26) 说明书第3页第4段-第4页第3段, 第9页第4段, 表1实施例1	6	Y	CN 105859128 A (芜湖东旭光电装备技术有限公司等) 2016年 8月 17日 (2016 - 08 - 17) 说明书第[0041]、[0046]、[0053]段	6	X	JP 2006036626 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO) 2006年 2月 9日 (2006 - 02 - 09) 表1、实施例1、2、5	1-3、5、7	A	CN 101066836 A (中国洛阳浮法玻璃集团有限责任公司) 2007年 11月 7日 (2007 - 11 - 07) 全文	1-14
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
PX	CN 108129020 A (东旭科技集团有限公司等) 2018年 6月 8日 (2018 - 06 - 08) 权利要求1-14	1-14																					
X	CN 101092280 A (河南安彩高科股份有限公司等) 2007年 12月 26日 (2007 - 12 - 26) 说明书第3页第4段-第4页第5段, 第9页第4段, 表1实施例1	1-5、7-14																					
Y	CN 101092280 A (河南安彩高科股份有限公司等) 2007年 12月 26日 (2007 - 12 - 26) 说明书第3页第4段-第4页第3段, 第9页第4段, 表1实施例1	6																					
Y	CN 105859128 A (芜湖东旭光电装备技术有限公司等) 2016年 8月 17日 (2016 - 08 - 17) 说明书第[0041]、[0046]、[0053]段	6																					
X	JP 2006036626 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO) 2006年 2月 9日 (2006 - 02 - 09) 表1、实施例1、2、5	1-3、5、7																					
A	CN 101066836 A (中国洛阳浮法玻璃集团有限责任公司) 2007年 11月 7日 (2007 - 11 - 07) 全文	1-14																					
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																							
<p>* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件</p>																							
<p>国际检索实际完成的日期 2019年 1月 23日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期 2019年 2月 12日</p>																					
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员 杨超 电话号码 86-(010)-62084756</p>																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/115460

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	108129020	A	2018年 6月 8日	无			
CN	101092280	A	2007年 12月 26日	CN	101092280	B	2012年 1月 18日
CN	105859128	A	2016年 8月 17日	CN	105859128	B	2018年 11月 27日
JP	2006036626	A	2006年 2月 9日	JP	4789059	B2	2011年 10月 5日
CN	101066836	A	2007年 11月 7日	CN	101066836	B	2010年 12月 8日