



(21) 申請案號：103123482

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 08 日

(51) Int. Cl. : C03C3/091 (2006.01)

C03C3/097 (2006.01)

G02F1/13 (2006.01)

H01L51/52 (2006.01)

(30) 優先權：2013/07/11 日本

2013-145271

(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：林昌宏 HAYASHI, MASAHIRO (JP)；三和晋吉 MIWA, SHINKICHI (JP)

(74) 代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 30 頁

(54) 名稱

玻璃

(57) 摘要

本發明的玻璃之特徵係作為玻璃組成，含有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 及 RO (RO 為 MgO、CaO、SrO、BaO 中的 1 種類或 2 種類以上)，且在自液相線溫度至 (自液相線溫度 - 50°C) 之溫度範圍，析出之結晶為 SiO_2 - Al_2O_3 -RO 系結晶、 SiO_2 系結晶、 SiO_2 - Al_2O_3 系結晶中的 2 種類以上。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

玻璃

【技術領域】

[0001] 本發明係關於玻璃，具體上係關於適合於有機 EL (OLED) 顯示器、液晶顯示器之基板的玻璃。進而，關於適合於氧化物 TFT、低溫 p-Si·TFT (LTPS) 驅動態顯示器之基板的玻璃。

【先前技術】

[0002] 從以往作為液晶顯示器等的平板顯示器、硬碟、過濾器、感測器等的基板，玻璃廣被使用。在近年，除以往的液晶顯示器，OLED 顯示器因自發光、高的色再現性、高視野角、高速反應、高精細等的理由，積極被開發且一部份已實用化。又，智慧型手機等的行動機器之液晶顯示器、OLED 顯示器要求小面積且顯示眾多情報，故需要超高精細的畫面。進而因進行動畫顯示，亦需要高速反應。

[0003] 在如此用途，以 OLED 顯示器、或者以 LTPS 驅動之液晶顯示器為宜。OLED 顯示器因電流於構成像素的 OLED 元件流動而發光。因此，作為驅動 TFT 元件，使用低電阻、高電子移動度的材料。該材料除上述 LTPS

以外，以 IGZO（銦、鎵、鋅氧化物）為代表的氧化物 TFT 受到注目。氧化物 TFT 為低電阻、高移動度且可在較低溫形成。以往的 p-Si·TFT、尤其 LTPS，因將非結晶 Si（a-Si）之膜多結晶化時使用的準分子雷射之不安定性，而於大面積的玻璃板形成元件時 TFT 特性易偏差，在 TV 用途等，易產生畫面之顯示不均。另一方面，氧化物 TFT 在大面積的玻璃板形成元件之場合，TFT 特性之均質性優，故作為有力 TFT 形成材料受到注目，且在一部份已實用化。

【發明內容】

〔發明所欲解決之課題〕

[0004] 高精細的顯示器之基板使用的玻璃要求許多特性。尤其，要求以下的（1）～（5）的特性。

[0005] （1）玻璃中的鹼成分多則熱處理中鹼離子擴散至成膜的半導體物質中，導致膜的特性劣化。因此，鹼成分（尤其，Li 成分、Na 成分）之含量低、或者實質上不含有。

（2）在光微影技術蝕刻步驟，使用種種的酸、鹼等的藥液。因此，耐藥品性優。

（3）在成膜、退火等的步驟，玻璃板在數百℃之溫度熱處理。熱處理時，玻璃板熱收縮則變得易產生圖型偏差等。因此，熱收縮難、尤其係應變點高。

（4）熱膨脹係數接近玻璃板上成膜的構件（例如



a-Si、p-Si)。例如熱膨脹係數為 $30\sim 40\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。又，熱膨脹係數為 $40\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下則耐熱衝擊性亦提升。

(5) 為了抑制起因於玻璃板之撓曲的不宜情形，楊氏模量（或比楊氏模量）為高。

[0006] 進而，由製造玻璃板的觀點來看，玻璃要求以下的(6)、(7)的特性。

(6) 為了防止泡、不溶物、脈理等的熔融缺陷，熔融性優。

(7) 為了防止玻璃板中的異物產生，耐去玻化性優。

[0007] 符合上述要求特性(1)~(7)之玻璃系，含有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 及 RO (RO 為 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 中的 1 種類或 2 種類以上) 之玻璃有希望。但該玻璃以溢流下拉法等成形的場合，有成形溫度易變高、成形時玻璃中易產生去玻化異物之問題。尤其，為了使該玻璃之應變點與楊氏模量提高，使 Al_2O_3 與 MgO 之含量增加同時降低 B_2O_3 之含量的必要性變高，但此時上述問題變得易明顯化。

[0008] 本發明為有鑑於上述情況而成者，其技術的課題在於提供適合於以 LTPS、氧化物 TFT 元件驅動之 OLED 顯示器、液晶顯示器的玻璃，具體上即使應變點與楊氏模量高的場合亦提供耐去玻化性高的玻璃。

[用以解決課題之手段]

[0009] 本發明者等經重複種種的實驗之結果，著眼於 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-RO}$ (RO 為 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 中的 1 種類或 2 種類以上) 系玻璃，發現將 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 及 RO 之含量適當化，則應變點、楊氏模量等提升，同時發現作為初相析出 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ 系結晶、 SiO_2 系結晶、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系結晶中 2 種類以上的結晶的場合，玻璃安定化、耐去玻化性顯著提升。亦即，本發明的玻璃之特徵係作為玻璃組成，含有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 及 RO，且在自液相線溫度至 (自液相線溫度 -50°C) 之溫度範圍，析出之結晶為 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ 系結晶、 SiO_2 系結晶、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系結晶中的 2 種類以上。在此，「液相線溫度」為通過標準篩 30 網目 ($500\mu\text{m}$)，將殘餘在 50 網目 ($300\mu\text{m}$) 的玻璃粉末置入鉑皿，於溫度梯度爐中維持 24 小時後，取出鉑皿，以顯微鏡觀察，為玻璃內部確認到去玻化 (結晶異物) 的最高溫度。「~系結晶」係指以明示成分所構成之結晶。

[0010] 本發明的玻璃以 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ 系結晶為 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系結晶為佳。

[0011] 本發明的玻璃以 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ 系結晶為鈣長石、 SiO_2 系結晶為方石英、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系結晶為莫來石為佳。

[0012] 本發明的玻璃以液相線溫度比 1250°C 低為佳。

[0013] 本發明的玻璃以玻璃組成中的



$\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 之含量為 0.5 質量%以下為佳。如此則變得易防止熱處理中鹼離子擴散至成膜的半導體物質中，膜的特性劣化之事態。在此，「 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 」為 Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O 之合計量。

[0014] 本發明的玻璃，作為玻璃組成，以質量%計，以含有 SiO_2 57~70%、 Al_2O_3 16~25%、 B_2O_3 1~8%、 MgO 0~5%、 CaO 2~13%、 SrO 0~6%、 BaO 0~7%、 ZnO 0~5%、 ZrO_2 0~5%、 TiO_2 0~5%、 P_2O_5 0~5%，莫耳比 $(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO})/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 0.8~1.3，莫耳比 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 0.3~1.0 為佳。在此，「 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ 」係指 MgO 、 CaO 、 SrO 及 BaO 之合計量。

[0015] 本發明的玻璃，作為玻璃組成，以質量%計，以含有 SiO_2 58~70%、 Al_2O_3 16~25%、 B_2O_3 2~7%、 MgO 0~5%、 CaO 3~13%、 SrO 0~6%、 BaO 0~6%、 ZnO 0~5%、 ZrO_2 0~5%、 TiO_2 0~5%、 P_2O_5 0~5%、 SnO_2 0~5%，莫耳比 $(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO})/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 0.8~1.3，莫耳比 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 0.3~1.0，且實質上不含 Li_2O 、 Na_2O 為佳。在此，「實質上不含」係指明示的成分之含量為 0.1%以下（較佳為 0.05%以下）之場合，例如「實質上不含 Li_2O 」係指 Li_2O 之含量為 0.1%以下（較佳為 0.05%以下）之場合。

[0016] 本發明的玻璃，莫耳比 CaO/MgO 以 2~20 為佳。

[0017] 本發明的玻璃以應變點為 700°C 以上為佳。在此，「應變點」為基於 ASTM C336 之方法，測定的值。

[0018] 本發明的玻璃以楊氏模量為 75GPa 以上為佳。「楊氏模量」為基於 JIS R1602 之動態彈性率測定法（共振法）所測定的值。

[0019] 本發明的玻璃以比楊氏模量為 30GPa/(g/cm³) 以上為佳。在此，「比楊氏模量」為楊氏模量除以密度之值。

[0020] 本發明的玻璃為平板形狀，且以用於液晶顯示器為佳。

[0021] 本發明的玻璃為平板形狀，且以用於 OLED 顯示器為佳。

[0022] 本發明的玻璃為平板形狀，且以用於氧化物 TFT 驅動態顯示器為佳。

[實施發明之最佳形態]

[0023] 本發明的玻璃，具有在自液相線溫度至（自液相線溫度 -50 °C）之溫度範圍，析出之結晶為 SiO₂-Al₂O₃-RO 系結晶、SiO₂ 系結晶、SiO₂-Al₂O₃ 系結晶之中 2 種類以上的結晶之性質，較佳為具有析出 3 種類之結晶的性質。又，析出 2 種類之結晶的場合，以析出 SiO₂-Al₂O₃-RO 系結晶與 SiO₂ 系結晶為佳。複數的結晶相與液體成為平衡狀態之領域附近，玻璃安定化，液相線溫度大幅降低。進而，在液相線溫度附近，若為上述結晶複

數析出的玻璃，可易於得到符合上述要求特性（1）～（7）之玻璃。

[0024] 作為 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ 系結晶，以 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系結晶為佳、尤以鈣長石為佳。作為 SiO_2 系結晶以方石英為佳。作為 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系結晶以莫來石為佳。在液相線溫度附近，若為上述結晶複數析出的玻璃，則變得更易得到符合上述要求特性（1）～（7）、尤其（7）之玻璃。

[0025] 本發明的玻璃，作為玻璃組成，以質量%計，以含有 SiO_2 57~70%、 Al_2O_3 16~25%、 B_2O_3 1~8%、 MgO 0~5%、 CaO 2~13%、 SrO 0~6%、 BaO 0~7%、 ZnO 0~5%、 ZrO_2 0~5%、 TiO_2 0~5%、 P_2O_5 0~5%，莫耳比 $(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO})/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 0.8~1.3，莫耳比 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 0.3~1.0 為佳。上述般限定各成分之含量的理由說明如下。又，各成分的說明中，下述%在未特別限定下表示質量%。

[0026] SiO_2 之含量過低則耐藥品性、尤其耐酸性降低，同時應變點降低，且難以低密度化。另一方面， SiO_2 之含量過高則高溫黏度變高、變得易降低熔融性，且 SiO_2 系結晶、尤其方石英析出，液相線黏度變得易降低。 SiO_2 之較佳上限含量為 70%、68%、66%或 65%，尤其 64%，較佳下限含量為 57%、58%、59%或 60%，尤其 61%。最佳含有範圍為 61~64%。

[0027] Al_2O_3 之含量過低則應變點降低、熱收縮值變

大，同時楊氏模量降低、玻璃板變得易撓曲。另一方面， Al_2O_3 之含量過高則耐 BHF（緩衝氫氟酸）性降低、玻璃表面變得易產生白濁，同時耐龜裂抵抗性變得易降低。進而玻璃中析出 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系結晶、尤其莫來石，液相線黏度變得易降低。 Al_2O_3 之較佳上限含量為 25%、23%、22% 或 21%，尤其 20%，較佳下限含量為 16%、17% 或 17.5%，尤其 18%。最佳含有範圍為 18~20%。

[0028] B_2O_3 為用作為熔劑且降低黏性使熔融性改善之成分。 B_2O_3 之含量較佳為 1~8%、2~8%、3~7.5%、3~7% 或 4~7%、尤佳為 5~7%。 B_2O_3 之含量過低則無法充分作用作為熔劑，耐 BHF 性或耐龜裂性變得易降低。又液相線溫度變得易上升。另一方面， B_2O_3 之含量過高則應變點、耐熱性、耐酸性變得易降低。尤其， B_2O_3 之含量為 7% 以上則該傾向變得顯著。又， B_2O_3 之含量過高則楊氏模量降低、玻璃板之撓曲量易變大。

[0029] 考量應變點與熔融性之平衡，質量比 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ 較佳為 1~5、1.5~4.5 或 2~4、尤佳為 2.5~3.5。

[0030] MgO 為不降低應變點而降低高溫黏性，改善熔融性之成分。又， MgO 在 RO 中具有最降低密度之效果，但導入過量則 SiO_2 系結晶、尤其方石英析出，液相線黏度變得易降低。進而， MgO 為易與 BHF 或氟酸反應形成生成物之成分。該反應生成物有固著於玻璃板表面之元件上、附著於玻璃板而使元件或玻璃板白濁之虞。因

此，MgO 之含量較佳為 0~5%、更佳為 0.01~4%、再佳為 0.03~3%、最佳為 0.05~2.5%。

[0031] CaO 與 MgO 同樣地，為不降低應變點而降低高溫黏性，使熔融性顯著改善之成分。CaO 之含量過高則 SiO₂-Al₂O₃-RO 系結晶、尤其鈣長石析出，液相線黏度變得易降低，同時耐 BHF 性降低，而有反應生成物固著於玻璃板表面之元件上、附著於玻璃板而使元件或玻璃板白濁之虞。CaO 之較佳上限含量為 12%、11%或 10.5%、尤其 10%，較佳下限含量為 2%、3%或 3.5%、尤其 4%。最佳含有範圍為 4~10%。

[0032] 藉由調整莫耳比 CaO/Al₂O₃ 於特定範圍，液相線溫度附近的溫度中，2 種類以上的結晶變得易析出。莫耳比 CaO/Al₂O₃ 變小，則 SiO₂-Al₂O₃ 系結晶變得易析出。另一方面，莫耳比 CaO/Al₂O₃ 變大，則 SiO₂-Al₂O₃-CaO 系結晶變得易析出。莫耳比 CaO/Al₂O₃ 之較佳上限值為 1.0、0.9、0.85、0.8、0.78 或 0.76、尤其 0.75，較佳下限值為 0.3、0.4、0.5、0.55、0.58、0.60、0.62 或 0.64、尤其 0.65。

[0033] 藉由使莫耳比 CaO/MgO 調整至特定範圍，則液相線溫度附近的溫度中，2 種類以上的結晶變得易析出。莫耳比 CaO/MgO 變小，則 SiO₂ 系結晶變得易析出。另一方面，莫耳比 CaO/MgO 為變大，則 SiO₂-Al₂O₃-CaO 系結晶變得易析出。莫耳比 CaO/MgO 之較佳上限值為 20、17、14、12、10 或 8、尤其 6，較佳下限值為 2、

2.5、2.8、3.1、3.3、3.5 或 3.8、尤其 4。

[0034] SrO 為使耐藥品性、耐去玻化性提高的成分，但在 RO 全體中，其比例過高則變得易降低熔融性，同時密度、熱膨脹係數變得易上升。因此，SrO 之含量較佳為 0~6% 或 0~5%、尤佳為 0~4.5%。

[0035] BaO 為提高耐藥品性、耐去玻化性之成分，但其含量過高則密度變得易上升。又，BaO 在 RO 中缺乏提高熔融性之效果。玻璃組成中含有 SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃ 及 RO 之玻璃一般難熔融，故由價廉、且大量供給高品質的玻璃板觀點來看，使熔融性提高，降低因泡、異物等造成的不良率變得非常重要。因此，BaO 之含量較佳為 0~7%、0~6% 或 0.1~5%、尤佳為 0.5~4%。又，在玻璃組成中含有 SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃ 及 RO 之玻璃，降低 SiO₂ 之含量則熔融性有效地提升，但降低 SiO₂ 之含量則耐酸性變得易降低，同時密度、熱膨脹係數變得易上升。

[0036] MgO、SrO、BaO 與 CaO 相比，有提高耐龜裂性的性質。因此，MgO+SrO+BaO 之含量（MgO、SrO 及 BaO 之合計量）較佳為 2% 以上或 3% 以上、尤佳為超過 3%。但 MgO+SrO+BaO 之含量過高則密度、熱膨脹係數變得易上升。因此，MgO+SrO+BaO 之含量較佳為 9% 以下或 8% 以下。

[0037] RO 之內、混合 2 種類以上導入則液相線溫度大幅降低，玻璃中結晶異物變得難以生成，熔融性、成形性改善。但 MgO+CaO+SrO+BaO 之含量過高則密度上



昇，變得難以得到玻璃板之輕量化。因此， $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ 之含量較佳為未達 15% 或未達 14%、尤佳為未達 13%。

[0038] 莫耳比 $(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO})/\text{Al}_2\text{O}_3$ 調整至特定範圍，則在液相線溫度附近，2 種類以上的結晶變得易析出。莫耳比 $(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO})/\text{Al}_2\text{O}_3$ 變小，則 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系結晶變得易析出。另一方面，莫耳比 $(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO})/\text{Al}_2\text{O}_3$ 變大，則 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ 系結晶、 SiO_2 系結晶變得易析出。莫耳比 $(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO})/\text{Al}_2\text{O}_3$ 之較佳上限值為 1.3、1.25、1.2、1.15 或 1.10、尤其 1.08，較佳下限值為 0.8、0.85、0.88、0.91、0.93、0.95 或 0.96、尤其 0.97。

[0039] 為使 RO 的混合比最適化，質量比 $\text{CaO}/(\text{MgO}+\text{SrO}+\text{BaO})$ 較佳為 0.7 以上、0.8 以上或 0.9 以上、尤佳為 1 以上，質量比 CaO/MgO 較佳為 2 以上、3 以上或 4 以上、尤佳為 5 以上。

[0040] ZnO 為改善熔融性、耐 BHF 性之成分，但其含量過高則玻璃變得易去玻化、應變點降低，而變得難確保耐熱性。因此， ZnO 之含量較佳為 0~5%、尤佳為 0~1%。

[0041] ZrO_2 為使化學耐久性提高之成分，但其導入量變多則 ZrSiO_4 之去玻化不溶物變得易產生。 ZrO_2 之較佳下限含量為 1%、0.5%、0.3% 或 0.2%、尤其 0.1%，由化學耐久性之觀點以導入 0.005% 以上為佳。最佳含有範

圍為 0.005~0.1%。又， ZrO_2 可由原料導入或藉由耐火物之溶出而導入。

[0042] TiO_2 有降低高溫黏性使熔融性提高，且提高化學耐久性之效果，但導入量過量則紫外線透過率變得易降低。 TiO_2 之含量較佳為 3%以下、1%以下、0.5%以下、0.1%以下或 0.05%以下、尤佳為 0.03%以下。又， TiO_2 導入極少量（例如 0.001%以上），則可得到抑制紫外線造成的著色之效果。

[0043] P_2O_5 為提高應變點的成分，同時抑制 $SiO_2-Al_2O_3-RO$ 系結晶、尤其鈣長石的析出，使 2 種類以上的結晶析出的有效成分。但含多量 P_2O_5 則玻璃變得易分相。 P_2O_5 之含量較佳為 0~5%、0~3%、0~2%或 0~1%、尤佳為 0~0.5%。

[0044] 作為清澄劑，可使用 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 SnO_2 、 SO_3 、 Fe_2O_3 、 CeO_2 、 F_2 、 Cl_2 、 C 、或者 Al 、 Si 等的金屬粉末等。此等之含量以合計量計以 3%以下為佳。

[0045] As_2O_3 、 Sb_2O_3 因係環境負荷化學物質，以盡可能不使用為佳。 As_2O_3 、 Sb_2O_3 之含量為各自未達 0.3%、未達 0.1%、未達 0.09%、未達 0.05%、未達 0.03%、未達 0.01%或未達 0.005%為佳、尤其未達 0.003%為佳。

[0046] SnO_2 具有作為降低玻璃中的泡之清澄劑的作用，同時與 Fe_2O_3 或 FeO 共存時，具有維持較高紫外線透過率之效果。另一方面， SnO_2 之含量過高則玻璃中 SnO_2 之去玻化不溶物變得易產生。 SnO_2 之較佳上限含量為



0.5% 或 0.4%、尤其 0.3%，較佳下限含量為 0.01% 或 0.05%、尤其 0.1%。又，以 Fe_2O_3 換算，相對 Fe_2O_3 或 FeO 之含量為 0.01~0.05%，導入 SnO_2 0.01~0.5%，則可使泡品質與紫外線透過率提高。在此，「 Fe_2O_3 換算」非依據價數而係將全 Fe 量換算為 Fe_2O_3 量之值。

[0047] 鐵為作為雜質由原料混入之成分，但鐵之含量過高則有紫外線透過率降低之虞。紫外線透過率降低則有在製作 TFT 的光微影技術步驟或紫外線造成的液晶的配向步驟產生不宜情形之虞。因此，鐵之較佳上限含量換算為 Fe_2O_3 ，為 0.001%，較佳下限含量換算為 Fe_2O_3 為 0.05%、0.04% 或 0.03%、尤其 0.02%。最佳含有範圍為 0.001%~0.02%。

[0048] Cr_2O_3 為作為雜質從原料混入之成分，但 Cr_2O_3 之含量過高則自玻璃板端面入射光，以散射光進行玻璃板內部的異物檢查的場合，有變得難以產生光透過、異物檢查產生不宜情形之虞。尤其，在基板尺寸為 730mm×920mm 以上的場合，該不宜情形變得易產生。又，玻璃板之板厚小（例如 0.5mm 以下、0.4mm 以下或 0.3mm 以下）則來自玻璃板端面入射之光變少，故限制 Cr_2O_3 之含量意義變大。 Cr_2O_3 之較佳上限含量為 0.001%、0.0008%、0.0006% 或 0.0005%、尤其 0.0003%，較佳下限含量為 0.00001%。最佳含有範圍為 0.00001~0.0003%。

[0049] 含 SnO_2 0.01~0.5% 之場合， Rh_2O_3 之含量過高

則玻璃變得易著色。又， Rh_2O_3 有從鉑的製造容器混入之可能性。 Rh_2O_3 之含量較佳為 0~0.0005%、更佳為 0.00001~0.0001%。

[0050] SO_3 為作為雜質從原料混入之成分，但 SO_3 之含量過高則有熔融或成形中產生稱作再生泡之泡而玻璃中產生缺陷之虞。 SO_3 之較佳上限含量為 0.005%、0.003%或 0.002%、尤其 0.001%，較佳下限含量為 0.0001%。最佳含有範圍為 0.0001%~0.001%。

[0051] 鹼成分、尤其 Li_2O 、 Na_2O 因使玻璃板上形成的各種膜或半導體元件的特性劣化，故以其含量降低至 0.5% 為佳、實質上不含有更佳。

[0052] 上述成分以外亦可導入其他成分。其導入量較佳為 5% 以下或 3% 以下、尤佳為 1% 以下。

[0053] 近年、在 OLED 顯示器、液晶顯示器等之行動用途之平板顯示器，輕量化的要求增高，玻璃板亦追求輕量化。為了符合該要求，以低密度化的玻璃板之輕量化為佳。密度較佳為 $2.52\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、 $2.51\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、 $2.50\text{g}/\text{cm}^3$ 以下或 $2.49\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、尤佳為 $2.48\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。另一方面，密度過低則變得易產生熔融溫度的上昇、液相線黏度的降低，玻璃板之生產性變得易降低。且應變點亦變得易降低。因此，密度較佳為 $2.43\text{g}/\text{cm}^3$ 以上或 $2.44\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、尤佳為 $2.45\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。

[0054] 本發明的玻璃中，熱膨脹係數較佳為 $30\sim 40\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、 $32\sim 39\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、或 $33\sim 38\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、尤佳

為 $34\sim 37\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。如此則變得易整合玻璃板上成膜之構件（例如 a-Si、p-Si）之熱膨脹係數。在此，「熱膨脹係數」係指 $30\sim 380^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍測定的平均熱膨脹係數，例如可以膨脹計測定。

[0055] 在 OLED 顯示器或液晶顯示器等，有使用大面積的玻璃板（例如 $730\times 920\text{mm}$ 以上、 $1100\times 1250\text{mm}$ 以上、或 $1500\times 1500\text{mm}$ 以上），同時使用薄的玻璃板（例如板厚為 0.5mm 以下、 0.4mm 以下、或 0.3mm 以下）之傾向。玻璃板大面積化、薄化則因本身重量造成的撓曲成為大問題。為了降低玻璃板之撓曲，有使玻璃板之比楊氏模量提高之必要。比楊氏模量較佳為 $30\text{GPa}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上、 $30.5\text{GPa}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上、或 $31\text{GPa}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上、尤佳為 $31.5\text{GPa}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上。又，玻璃板大面積化、薄化，則在平板上之熱處理步驟、或者各種的金屬膜、氧化物膜、半導體膜、有機膜等的成膜步驟後，玻璃板之翹曲成為問題。為了使玻璃板之翹曲降低，以提高玻璃板之楊氏模量為有效。楊氏模量較佳為 75GPa 以上、尤佳為 76GPa 以上。

[0056] 現在，在超高精細的行動顯示器使用的 LTPS，該步驟溫度為約 $400\sim 600^{\circ}\text{C}$ 。為了抑制在該步驟溫度之熱收縮，應變點較佳為 680°C 以上或 690°C 以上、尤佳為 700°C 以上。

[0057] 在最近，OLED 顯示器亦可使用於行動或 TV 等的用途。作為該用途之驅動 TFT 元件，上述 LTPS 以

外，氧化物 TFT 受到注目。一直以來，氧化物 TFT 在與 a-Si 同等的 300~400°C 之溫度製程製作，但瞭解在比以往高的熱處理溫度進行退火，則可得到更安定的元件特性。該熱處理溫度為 400~600°C 左右，且即使在該用途仍要求低熱收縮的玻璃板。

[0058] 本發明的玻璃中，從室溫（25°C）以 5°C/分鐘的速度升溫至 500°C，在 500°C 維持 1 小時後，以 5°C/分鐘的速度降溫至室溫時，熱收縮值較佳為 30ppm 以下、25ppm 以下、23ppm 以下、22ppm 以下、21ppm 以下、20ppm 以下、19ppm 以下、18ppm 以下、17ppm 以下或 16ppm 以下、尤佳為 15ppm 以下。如此則在 LTPS 的製造步驟即使受熱處理，像素距不均等的不良情形變得難以產生。又，熱收縮值過小，則玻璃之生產性變得易降低。因此，熱收縮值較佳為 5ppm 以上、尤佳為 8ppm 以上。

[0059] 熱收縮值除提高應變點以外，降低成形時之冷卻速度亦可降低。尤其，以玻璃之徐冷點為 T_a （°C），以在從比 T_a 高 100°C 之溫度至比 T_a 低 100°C 之溫度間的溫度範圍中成形時之平均冷卻速度作為 R （°C/分）時，成形時之冷卻以符合 $\log R \leq 0.00018361T_a^2 - 0.23414T_a + 75.29$ 的關係為佳、符合 $\log R \leq 0.00011821T_a^2 - 0.14847T_a + 47.03$ 的關係更佳、符合 $\log R \leq 0.000054326T_a^2 - 0.064985T_a + 19.56$ 的關係再佳。不符合上述關係式的場合，熱收縮值易變得過大。

[0060] 在溢流下拉法，熔融玻璃流下楔形耐火物



(或者以鉑族金屬被覆的耐火物)之表面，在楔下端匯流成形為板狀。在流涎下拉法，例如從具有狹縫狀的開口部的鉑族金屬製的管線流下緞帶狀的熔融玻璃，冷卻後成形為板狀。接觸成形裝置的熔融玻璃之溫度過高則導致成形裝置的老化，玻璃板之生產性變得易降低。因此，高溫黏度 $10^{5.0} \text{dPa}\cdot\text{s}$ 中溫度較佳為 1300°C 以下、 1280°C 以下、 1270°C 以下、 1260°C 以下、 1250°C 以下或 1240°C 以下、尤佳為 1230°C 以下。在此，「 $10^{5.0} \text{dPa}\cdot\text{s}$ 中溫度」可以例如鉑球拉提法測定。又，高溫黏度 $10^{5.0} \text{dPa}\cdot\text{s}$ 中溫度相當成形時之熔融玻璃之溫度。

[0061] 玻璃組成中含 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 及 RO 之玻璃，一般難熔融。因此，熔融性之提升成為課題。提高熔融性，則減少因泡、異物等造成的不良率，各可大量、且價廉供給高品質的玻璃板。另一方面，在高溫域的玻璃的黏度過高則在熔融步驟變得難以促進脫泡。因此，高溫黏度 $10^{2.5} \text{dPa}\cdot\text{s}$ 中溫度較佳為 1650°C 以下、 1640°C 以下、 1630°C 以下或 1620°C 以下、尤佳為 1610°C 以下。在此，「 $10^{2.5} \text{dPa}\cdot\text{s}$ 中溫度」可以例如鉑球拉提法測定。又，高溫黏度 $10^{2.5} \text{dPa}\cdot\text{s}$ 中溫度相當熔融溫度，該溫度愈低，熔融性愈優。

[0062] 以下拉法等成形之場合，耐去玻化性變得重要。若考量玻璃組成中含有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 及 RO 的玻璃之成形溫度，液相線溫度較佳為未達 1250°C 、 1230°C 以下、 1220°C 以下、 1210°C 以下或 1200°C 以下、尤佳

為 1190°C 以下。又，液相線黏度較佳為 $10^{5.0}$ dPa·s 以上、 $10^{5.2}$ dPa·s 以上、 $10^{5.3}$ dPa·s 以上、 $10^{5.4}$ dPa·s 以上或 $10^{5.5}$ dPa·s 以上、尤佳為 $10^{5.6}$ dPa·s 以上。在此，「液相線黏度」係指液相線溫度中玻璃的黏度，例如可以鉛球拉提法測定。

[0063] 於高精細的顯示器使用的玻璃板成膜透明導電膜、絕緣膜、半導體膜、金屬膜等。進而，以光微影技術蝕刻步驟形成種種的電路、圖型。此等之成膜步驟、光微影技術蝕刻步驟中，玻璃板受到種種的藥液處理。例如在 TFT 型主動式矩陣液晶顯示器，於玻璃板上成膜絕緣膜或透明導電膜，進而非晶矽或多結晶矽之 TFT（薄膜電晶體）藉由光微影技術蝕刻步驟於玻璃板上大量形成。在如此之步驟，受到硫酸、鹽酸、鹼溶液、氟酸、BHF 等的種種的藥液處理。尤其，BHF 雖在絕緣膜之蝕刻廣被使用，但 BHF 侵蝕玻璃板而易使玻璃板的表面白濁，且其反應生成物有阻塞製造步驟中的過濾器、附著於玻璃板上之虞。由上述情形，提高玻璃板之耐藥品性變得重要。

[0064] 本發明的玻璃以溢流下拉法成形而成為佳。溢流下拉法係指從楔形耐火物的兩側溢出熔融玻璃，邊使溢出的熔融玻璃在楔形下端匯流，邊於下方延伸成形而成形玻璃板之方法。在溢流下拉法，成為玻璃板的表面之面不接觸耐火物，以自由表面之狀態成形。因此，可價廉製造未研磨且表面品質良好的玻璃板，大面積化或薄化亦容易。又，溢流下拉法使用的耐火物的材質為可實現所期望



之尺寸或表面精度者，則不特別限定。又，向下方進行延伸成形時，施加力之方法亦不特別限定。例如可採用在具有足夠大的寬度之耐熱性輥接觸玻璃的狀態進行旋轉後延伸之方法或採用複數對耐熱性輥僅接觸玻璃之端面附近而延伸之方法。

[0065] 除溢流下拉法以外，例如亦可以下拉法（流孔下引法、Re-Draw法等）、浮製法等使玻璃板成形。

[0066] 本發明的玻璃中，厚度（板厚），雖不特別限定，但較佳為 0.5mm 以下、0.4mm 以下或 0.35mm 以下、尤佳為 0.3mm 以下。板厚愈小，使裝置輕量化變得容易。另一方面，板厚愈小，玻璃板愈變得易撓曲，但本發明的玻璃因楊氏模量或比楊氏模量高，難產生撓曲造成的不宜情形。又，板厚可以玻璃製造時之流量或板拉取速度等調整。

[0067] 本發明的玻璃中，使 β -OH 值降低，則可提高應變點。 β -OH 值較佳為 0.5/mm 以下、0.45/mm 以下或 0.4/mm 以下、尤佳為 0.35/mm 以下。 β -OH 值過大，則應變點變得易降低。又， β -OH 值過小，則變得易降低熔融性。因此， β -OH 值較佳為 0.01/mm 以上、尤佳為 0.05/mm 以上。

[0068] 使 β -OH 值降低的方法，可舉例如以下的方法。（1）選擇含水量低的原料。（2）玻璃中添加使 β -OH 值降低的成分（Cl、SO₃等）。（3）使爐內環境中的水分量降低。（4）在熔融玻璃中進行 N₂ 通氣。（5）採

用小型熔融爐。(6)使熔融玻璃之流量增多。(7)採用電氣熔融法。

[0069] 在此，「 β -OH 值」係指使用 FT-IR，測定玻璃之透過率，以下述式求出的值。

$$\beta\text{-OH 值} = (1/X) \log (T_1/T_2)$$

X：玻璃厚 (mm)

T_1 ：參考波長 3846cm^{-1} 中之透過率 (%)

T_2 ：羟基吸收波長 3600cm^{-1} 附近中最小之透過率 (%)

[0070] 本發明的玻璃宜用於 OLED 顯示器之基板。OLED 一般為市售，但強烈期望因大量生產而使花費降低。本發明的玻璃因生產性優異、且大面積化或薄化容易，的確可符合如此要求。

【實施方式】

〔實施例 1〕

[0071] 以下基於實施例詳細說明本發明。又，以下的實施例僅為例示。本發明不限於以下的實施例。

[0072] 表 1~3 為本發明的實施例 (試料 No.1~30)。

[0073]



[表1]

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	
玻璃組成 (wt%)	SiO ₂	61.7	61.7	61.6	61.6	61.7	62.7	62.7	63.6	63.6	
	Al ₂ O ₃	20	20	20	20	20	19	19	18	18	
	B ₂ O ₃	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
	MgO	2	2	0.1	0.1	4	1	2	4	0.1	0.1
	CaO	8	8	8	8	6	8	6	4	8	6
	SrO	-	2	4	2	-	1	2	2	2	4
	BaO	2	-	-	2	2	2	2	2	2	2
	SnO ₂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	ZrO ₂	0.015	0.020	0.025	0.030	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
	TiO ₂	0.010	0.010	0.010	0.005	0.005	0.010	0.005	0.005	0.010	0.020
	Fe ₂ O ₃	0.012	0.015	0.010	0.005	0.007	0.005	0.006	0.007	0.009	0.010
	Cr ₂ O ₃	0.0001	0.0002	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0002	0.0001
Rh ₂ O ₃	0.00005	0.00005	0.00003	0.00005	0.00005	0.00005	0.00006	0.00005	0.00010	0.00005	
SO ₃	0.0002	0.0001	0.0001	0.0002	0.0002	0.0001	0.0001	0.0003	0.0003	0.0002	
莫耳比	RO/Al ₂ O ₃	1.05	1.08	0.94	0.90	1.12	1.02	1.01	1.09	1.02	0.93
	CaO/Al ₂ O ₃	0.73	0.73	0.73	0.73	0.55	0.77	0.57	0.38	0.81	0.61
	CaO/MgO	2.88	2.88	57.5	57.5	1.08	5.75	2.16	0.76	28.8	21.6
密度(g/cm ³)	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47	2.46	2.47	2.47	2.46	2.47	
熱膨脹係數[30-380°C] (×10 ⁻⁷ /°C)	35	36	35	36	34	35	34	33	36	34	
楊氏模量(GPa)	79	80	77	77	81	78	78	80	76	75	
比楊氏模量 (GPa/g·cm ⁻³)	32.0	32.4	31.1	31.0	32.8	31.5	31.7	32.4	30.7	30.3	
應變點(°C)	709	708	721	720	707	709	708	705	715	716	
軟化點(°C)	998	993	1021	1019	988	1007	1006	997	1021	1030	
高溫黏度 中溫度 (°C)	10 ^{2.5} dPa·s	1563	1558	1564	1626	1539	1592	1595	1576	1678	1670
	10 ^{5.0} dPa·s	1194	1189	1203	1223	1178	1209	1210	1199	1235	1250
液相線溫度(°C)	1199	1195	1212	1223	1207	1187	1198	1224	1191	1192	
初相	Ano Cri Mul	Ano Cri	Cri Mul	Ano Mul	Cri Mul	Ano Cri	Cri Mul	Cri Mul	Ano Cri	Cri Mul	
液相線黏度 log η (dPa·s)	5.0	4.9	4.9	5.0	4.7	5.2	5.1	4.8	5.4	5.6	
耐藥品性	HCl	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	BHF	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

[0074]

[表2]

		No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16	No.17	No.18	No.19	No.20
玻璃組成 (wt%)	SiO ₂	63.7	62.7	62.7	63.2	62.7	62.7	62.4	63.2	62.7	62.7
	Al ₂ O ₃	18	20	19	19	19	19	19	18	19	18.5
	B ₂ O ₃	6	6	6	5.5	6	6	6	6	6	6.5
	MgO	2	2	1	1	1	1	0.3	1	1	1
	CaO	4	8	8	8	6	7	7	8	7.5	7
	SrO	4	-	2	2	3	2	3	1	2	2
	BaO	2	1	1	1	2	2	2	2.5	1.5	2
	SnO ₂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	ZrO ₂	0.015	0.020	0.025	0.030	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
	TiO ₂	0.010	0.010	0.010	0.005	0.005	0.010	0.005	0.005	0.010	0.020
	Fe ₂ O ₃	0.012	0.015	0.010	0.005	0.007	0.005	0.006	0.007	0.009	0.010
	Cr ₂ O ₃	0.0001	0.0002	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0002	0.0001
	Rh ₂ O ₃	0.00005	0.00005	0.00003	0.00005	0.00005	0.00005	0.00006	0.00005	0.00010	0.00005
SO ₃	0.0002	0.0001	0.0001	0.0002	0.0002	0.0001	0.0001	0.0003	0.0003	0.0002	
莫耳比	RO/Al ₂ O ₃	0.98	1.01	1.04	1.04	0.93	0.98	0.98	1.10	1.01	1.00
	CaO/Al ₂ O ₃	0.40	0.73	0.77	0.77	0.57	0.67	0.67	0.81	0.72	0.69
	CaO/MgO	1.44	2.88	5.75	5.75	4.31	5.03	16.77	5.75	5.39	5.03
密度(g/cm ³)		2.47	2.45	2.46	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47	2.46
熱膨脹係數(30-380°C) (×10 ⁻⁷ /°C)		33	34	36	36	34	35	35	36	35	35
楊氏模量(GPa)		77	79	78	78	77	77	76	77	78	76
比楊氏模量 (GPa/g·cm ⁻³)		31.1	32.4	31.5	31.6	31.2	31.2	30.6	31.1	31.5	31.0
應變點(°C)		707	711	710	714	711	710	719	705	714	706
軟化點(°C)		1018	1001	1005	1012	1017	1011	1025	1005	1012	1008
高溫黏度 中溫度 (°C)	10 ²⁵ dPa·s	1629	1565	1613	1623	1620	1602	1662	1597	1603	1652
	10 ²⁰ dPa·s	1232	1197	1209	1216	1226	1217	1241	1212	1214	1218
液相線溫度(°C)		1212	1214	1183	1193	1230	1179	1210	1179	1178	1165
初相		Cri Mul	Cri Mul	Ano Cri	Ano Cri	Cri Mul	Ano Cri Mul	Ano Mul	Ano Cri	Ano Cri	Ano Cri
液相線黏度 log η(dPa·s)		5.2	4.8	5.3	5.2	5.0	5.4	5.3	5.3	5.4	5.5
耐藥品性	HCl	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	BHF	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0075]



[表3]

		No.21	No.22	No.23	No.24	No.25	No.26	No.27	No.28	No.29	No.30
玻璃組成 (wt%)	SiO ₂	62.05	62.2	62.7	62.2	62.7	63.2	63.7	63.2	62.7	62.7
	Al ₂ O ₃	19.5	19	19	19	19	19	19	18	18.5	18
	B ₂ O ₃	5.95	6	6	6.5	6	5.5	5	6	6	6
	MgO	1.5	1.5	1	1	1	1	1	0.5	0.5	1
	CaO	6.9	7	7	7	7	7	7	8	8	8
	SrO	1.9	2	2	2	3	2	2	3	3	3
	BaO	1.9	2	2	2	1	2	2	1	1	1
	SnO ₂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	ZrO ₂	0.015	0.020	0.025	0.030	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
	TiO ₂	0.010	0.010	0.010	0.005	0.005	0.010	0.005	0.005	0.010	0.020
	Fe ₂ O ₃	0.012	0.015	0.010	0.005	0.007	0.005	0.006	0.007	0.009	0.010
	Cr ₂ O ₃	0.0001	0.0002	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0002	0.0001
	Rh ₂ O ₃	0.00005	0.00005	0.00003	0.00005	0.00005	0.00005	0.00006	0.00005	0.00010	0.00005
SO ₃	0.0002	0.0001	0.0001	0.0002	0.0002	0.0001	0.0001	0.0003	0.0003	0.0002	
莫耳比	RO/Al ₂ O ₃	1.00	1.04	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	1.08	1.05	1.15
	CaO/Al ₂ O ₃	0.64	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.81	0.79	0.81
	CaO/MgO	3.31	3.35	5.03	5.03	5.03	5.03	5.03	11.50	11.50	5.75
密度(g/cm ³)		2.47	2.48	2.47	2.46	2.47	2.47	2.48	2.47	2.47	2.48
熱膨脹係數[30-380°C] (× 10 ⁻⁷ /°C)		35	36	35	35	35	35	35	36	37	37
楊氏模量(GPa)		78	78	77	76	76	77	78	76	77	77
比楊氏模量 (GPa/g·cm ⁻³)		31.6	31.4	31.2	31.0	30.9	31.3	31.4	31.0	31.1	31.2
應變點(°C)		709	706	712	703	707	716	719	707	708	702
軟化點(°C)		1004	1002	1013	1007	1008	1017	1020	1008	1007	998
高溫黏度 中溫度 (°C)	10 ^{2.5} dPa·s	1585	1590	1605	1601	1596	1627	1619	1602	1594	1588
	10 ^{5.0} dPa·s	1204	1205	1219	1213	1211	1224	1230	1216	1210	1203
液相線溫度(°C)		1187	1178	1165	1163	1172	1191	1204	1195	1190	1168
初相		Cri Mul	Ano Cri	Ano Cri Mul	Ano Cri Mul	Ano Cri Mul	Ano Cri Mul	Ano Cri Mul	Ano Cri	Ano Cri	Ano Cri
液相線黏度 log η(dPa·s)		5.2	5.3	5.6	5.5	5.4	5.3	5.3	5.2	5.2	5.4
耐藥品性	HCl	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	BHF	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0076] 如下製作各試料。首先如表中的玻璃組成，將調和玻璃原料的玻璃配合料置入鉑坩堝，在 1600°C 進行 24 小時熔融。玻璃配合料溶解時，使用鉑攪拌器進行攪拌，進行均質化。接著，使熔融玻璃流出至碳板上，成形為板狀。對得到的各試料，評估密度、熱膨脹係數、楊氏模量、比楊氏模量、應變點、軟化點、高溫黏度 10^{2.5}dPa·s 中溫度、高溫黏度 10^{5.0}dPa·s 中溫度、液相線溫度、初相、液相線黏度 logηTL、耐藥品性。

[0077] 密度為以習知的阿基米德法測定的值。

[0078] 熱膨脹係數為 30~380℃ 之溫度範圍中，以膨脹計測定的平均熱膨脹係數。

[0079] 楊氏模量為基於 JIS R1602 之動態彈性率測定法（共振法）測定的值，比楊氏模量將楊氏模量除以密度的值。

[0080] 應變點、軟化點為基於 ASTM C336 之方法，纖維伸長法測定的值。

[0081] 高溫黏度 $10^{2.5}$ dPa·s、 $10^{5.0}$ dPa·s 中溫度為以鉑球拉提法測定的值。

[0082] 接著，將各試料粉碎，使通過標準篩 30 網目（500 μ m）殘留於 50 網目（300 μ m）之玻璃粉末置入鉑皿，於溫度梯度爐中維持 24 小時後，取出鉑皿，以顯微鏡觀察，以玻璃內部確認到去玻化（結晶異物）的最高溫度作為液相線溫度。而，以自液相線溫度至（自液相線溫度-50℃）之溫度範圍析出的結晶作為初相進行評估。表中「Ano」係指鈣長石，「Cri」係指方石英，「Mul」係指莫來石。進而，將液相線溫度中玻璃的黏度以鉑球拉提法測定，將其作為液相線黏度。

[0083] 又，將各試料之兩面進行光學研磨，並在設定為特定的濃度的藥液中，以特定的溫度浸漬特定的時間後，藉由觀察得到的試料的表面，評估耐藥品性。具體上藥液處理後，玻璃表面有嚴重白濁、有龜裂者評估為「x」，稍有白濁、未見龜裂者評估為「 Δ 」，全無變化者評估為「○」。藥液處理之條件，耐酸性為使用 10 質量



%鹽酸，在 80°C、3 小時處理進行評估，耐 BHF 性為使用周知之 130BHF 溶液，在 20°C、30 分鐘處理進行評估。

[0084] 試料 No.1~30，密度為 2.45~2.48g/cm³ 且可達到玻璃板之輕量化。又熱膨脹係數為 33~37×10⁻⁷/°C、應變點為 702°C 以上，可使熱收縮值降低。又楊氏模量為 75GPa 以上、比楊氏模量為 30.3GPa/(g/cm³) 以上，難產生撓曲或變形。且因高溫黏度 10^{2.5}dPa·s 中溫度為 1678°C 以下、高溫黏度 10^{5.0}dPa·s 中溫度為 1250°C 以下、且液相線溫度為 1230°C 以下、液相線黏度為 10^{4.8}dPa·s 以上，熔融性或成形性優異，適合大量生產。耐藥品性亦更優。

[實施例 2]

[0085] 關於表中的試料 No.12，20、23、24 之材質，以溢流下拉法成形 0.5mm 厚的玻璃板後，切為 30mm×160mm 的尺寸。又，以玻璃之徐冷點為 Ta (°C)，以比 Ta 高 100°C 之溫度至比 Ta 低 100°C 的溫度間的溫度範圍中成形時之平均冷卻速度為 R (°C/分) 時，調整成形時之冷卻條件符合 $\log R \leq 0.00011821Ta^2 - 0.14847Ta + 47.03$ 的關係。接著，關於得到的玻璃板，測定從室溫 (25°C) 以 5°C/分鐘的速度升溫至 500°C，在 500°C 維持 1 小時後，以 5°C/分鐘的速度降溫至室溫時的熱收縮值，為 15~20ppm。

[產業上的利用性]

[0086] 本發明的玻璃即使應變點與楊氏模量高的場合，亦能使耐去玻化性顯著提高。因此，本發明的玻璃適用於 OLED 顯示器、液晶顯示器等顯示器之基板，且適用於以 LTPS、氧化物 TFT 驅動態顯示器之基板。

發明摘要

※申請案號：103123482

C03C 3/091 (2006.01)

※申請日：103年07月08日

※IPC分類：C03C 3/097 (2006.01)

G02F 1/13 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

H01L 51/52 (2006.01)

玻璃

【中文】

本發明的玻璃之特徵係作為玻璃組成，含有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 及 RO (RO 為 MgO、CaO、SrO、BaO 中的 1 種類或 2 種類以上)，且在自液相線溫度至 (自液相線溫度 -50°C) 之溫度範圍，析出之結晶為 SiO_2 - Al_2O_3 -RO 系結晶、 SiO_2 系結晶、 SiO_2 - Al_2O_3 系結晶中的 2 種類以上。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

申請專利範圍

1. 一種玻璃，其特徵係作為玻璃組成，含有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 及 RO （ RO 為 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 中的 1 種類或 2 種類以上），且在自液相線溫度（液相線溫度 -50°C ）之溫度範圍，析出之結晶為 SiO_2 - Al_2O_3 - RO 系結晶、 SiO_2 系結晶、 SiO_2 - Al_2O_3 系結晶中的 2 種類以上。

2. 如請求項 1 記載之玻璃，其中， SiO_2 - Al_2O_3 - RO 系結晶為 SiO_2 - Al_2O_3 - CaO 系結晶。

3. 如請求項 1 記載之玻璃，其中， SiO_2 - Al_2O_3 - RO 系結晶為鈣長石， SiO_2 系結晶為方石英， SiO_2 - Al_2O_3 系結晶為莫來石。

4. 如請求項 1~3 中任 1 項記載之玻璃，其中，液相線溫度比 1250°C 低。

5. 如請求項 1~4 中任 1 項記載之玻璃，其中，玻璃組成中的 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 之含有量為 0.5 質量%以下。

6. 如請求項 1~5 中任 1 項記載之玻璃，其中，作為玻璃組成，以質量%計，含有 SiO_2 57~70%、 Al_2O_3 16~25%、 B_2O_3 1~8%、 MgO 0~5%、 CaO 2~13%、 SrO 0~6%、 BaO 0~7%、 ZnO 0~5%、 ZrO_2 0~5%、 TiO_2 0~5%、 P_2O_5 0~5%，莫耳比（ $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ ）/ Al_2O_3 為 0.8~1.3，莫耳比 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 0.3~1.0。

7. 如請求項 1~6 中任 1 項記載之玻璃，其中，作為玻璃組成，以質量%計，含有 SiO_2 58~70%、 Al_2O_3 16~25%、 B_2O_3 2~7%、 MgO 0~5%、 CaO 3~13%、 SrO

0~6%、BaO 0~6%、ZnO 0~5%、ZrO₂ 0~5%、TiO₂ 0~5%、P₂O₅ 0~5%、SnO₂ 0~5%，莫耳比 (MgO+CaO+SrO+BaO)/Al₂O₃ 為 0.8~1.3，莫耳比 CaO/Al₂O₃ 為 0.3~1.0，且實質上不含 Li₂O、Na₂O。

8. 如請求項 1~7 中任 1 項記載之玻璃，其中，莫耳比 CaO/MgO 為 2~20。

9. 如請求項 1~8 中任 1 項記載之玻璃，其中，應變點為 700°C 以上。

10. 如請求項 1~9 中任 1 項記載之玻璃，其中，楊氏模量為 75GPa 以上。

11. 如請求項 1~10 中任 1 項記載之玻璃，其中，比楊氏模量為 30GPa/(g/cm³) 以上。

12. 如請求項 1~11 中任 1 項記載之玻璃，其係平板形狀，且用於液晶顯示器。

13. 如請求項 1~11 中任 1 項記載之玻璃，其係平板形狀，且用於 OLED 顯示器。

14. 如請求項 1~13 中任 1 項記載之玻璃，其係平板形狀，且用於氧化物 TFT 驅動的顯示器。

