

WO 2018/192380 A1

(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

2018 年 10 月 25 日 (25.10.2018)



WIPO | PCT



(10) 国际公布号

WO 2018/192380 A1

(51) 国际专利分类号:

C03C 3/087 (2006.01)

(21) 国际申请号:

PCT/CN2018/082339

(22) 国际申请日:

2018 年 4 月 9 日 (09.04.2018)

(25) 申请语言:

中文

(26) 公布语言:

中文

(30) 优先权:

201710252601.5 2017年4月18日 (18.04.2017) 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 100075 (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 050035 (CN)。

(72) 发明人: 张广涛 (ZHANG, Guangtao); 中国河北省石家庄市高新区珠江大道 369 号, Hebei 050035 (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 050035 (CN)。李刚 (LI, Gang); 中国河北省石家庄市高新区珠江大道 369 号, Hebei 050035 (CN)。田鹏 (TIAN, Peng); 中国河北省石家庄市高新区珠江大道 369 号, Hebei 050035 (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 050035 (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 050035 (CN)。郑权 (ZHENG, Quan); 中国河北省石家庄市高新区珠江大道 369 号, Hebei 050035 (CN)。

(74) 代理人: 北京润平知识产权代理有限公司 (RUNPING & PARTNERS); 中国北京市海淀区北四环西路 9 号, 银谷大厦 515 室, Beijing 100190 (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, ALKALI ALUMINOSILICATE GLASS, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATIONS THEREOF

(54) 发明名称: 玻璃用组合物、碱土铝硅酸盐玻璃及其制备方法和应用

(57) Abstract: A composition for glass, alkali aluminosilicate glass, and a preparation method therefor and applications thereof. Based on the total number of moles of each component and the counting of oxides, the composition contains 68-73mol% of SiO₂, 11.5-15mol% of Al₂O₃, 2-6mol% of MgO, 2.5-7.5mol% of CaO, 0-3mol% of SrO, 2-7mol% of BaO, 0-4mol% of ZnO and 0.05-1.5mol% of TiO₂. The glass has a high strain point, a high Young's modulus, a high specific modulus, a high Vickers hardness, high chemical stability, a high refractive index and high glass formation stability, and has a lower forming temperature, a lower melting temperature, a lower thermal expansion coefficient, a lower surface tension, a lower density, and low glass manufacturing difficulty.

(57) 摘要: 一种玻璃用组合物、碱土铝硅酸盐玻璃及其制备方法和应用。以各组分的总摩尔数为基准, 以氧化物计, 该组合物含有 68-73mol% 的 SiO₂、11.5-15mol% 的 Al₂O₃、2-6mol% 的 MgO、2.5-7.5mol% 的 CaO、0-3mol% 的 SrO、2-7mol% 的 BaO、0-4mol% 的 ZnO 和 0.05-1.5mol% 的 TiO₂。玻璃具有较高的应变点、杨氏模量、比模数、维氏硬度、化学稳定性、折射率和玻璃形成稳定性, 具有较低的成型温度、熔化温度、热膨胀系数、表面张力和密度, 且玻璃制造难度低。

玻璃用组合物、碱土铝硅酸盐玻璃及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及玻璃制造领域，具体涉及一种玻璃用组合物、碱土铝硅酸盐玻璃及其
5 制备方法和应用。

背景技术

随着光电行业的快速发展，对各种显示器件的需求正在不断增长，比如有源矩阵液
晶显示（AMLCD）、有机发光二极管（OLED）以及应用低温多晶硅技术的有源矩阵液
10 晶显示（LTPS TFT-LCD）器件，这些显示器件都基于使用薄膜半导体材料生产薄膜晶
体管(TFT)技术。主流的硅基 TFT 可分为非晶硅(a-Si)TFT、多晶硅(p-Si)TFT 和单晶硅
(SCS) TFT，其中非晶硅(a-Si)TFT 为现在主流 TFT-LCD 应用的技术，非晶硅(a-Si)TFT
技术，在生产制程中的处理温度可以在 300-450°C 温度下完成。LTPS 多晶硅(p-Si)TFT
在制程过程中需要在较高温度下多次处理，基板必须在多次高温处理过程中不能发生变
15 形，这就对基板玻璃性能指标提出更高的要求，优选的应变点高于 650°C，更优选的是
高于 670°C、700°C、720°C，以使基板在面板制程中具有尽量小的热收缩。同时玻璃基板
的膨胀系数需要与硅的膨胀系数相近，尽可能减小应力和破坏，因此基板玻璃优选的
线性热膨胀系数在 $28\text{--}40 \times 10^{-7}/\text{°C}$ 之间。为了便于生产，降低生产成本，作为显示器基板
20 用的玻璃应该具有较低的熔化温度和成型温度。

用于平面显示的玻璃基板，需要通过溅射、化学气相沉积（CVD）等技术在底层基
板玻璃表面形成透明导电膜、绝缘膜、半导体（多晶硅、无定形硅等）膜及金属膜，然
后通过光蚀刻（Photo-etching）技术形成各种电路和图形，如果玻璃含有碱金属氧化物
（ Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O ），在热处理过程中碱金属离子扩散进入沉积半导体材料，损害半
25 导体膜特性，因此，玻璃应不含碱金属氧化物，首选的是以 SiO_2 、 Al_2O_3 、碱土金属氧
化物 RO（RO=Mg、Ca、Sr、Ba）等为主成分的碱土铝硅酸盐玻璃。

大多数硅酸盐玻璃的应变点随着玻璃形成体含量的增加和改性剂含量的减少而增
高，但是一方面在熔融澄清温度区会同时造成高温熔化和澄清困难，造成耐火材料侵蚀
加剧，增加能耗和生产成本；另一方面在成型温度区会造成液相线温度升高，析晶等固
30 态缺陷出现的几率大大增加，由此降低玻璃形成稳定性，不利于工业化推广制造，从而
降低玻璃料方的实用性。因此，通过组分改良，使得低温粘度增大的同时还要保证高温

粘度不会出现大的提升、液相线温度得到有效控制、玻璃形成稳定性得以提高才是提高应变点的最佳突破口。

在高铝无碱硅酸盐玻璃体系中，添加氧化硼 B_2O_3 可以带来良好的助熔效果，同时有利于提升玻璃耐化性。但是在低温粘度区， B_2O_3 却使得玻璃应变点显著降低，如何同时提高玻璃基板的耐化性和应变点温度成为长期困扰本领域技术人员的一道难题。
5

在玻璃基板的加工过程中，基板玻璃是水平放置的，玻璃在自重作用下，有一定程度的下垂，下垂的程度与玻璃的密度成正比、与玻璃的弹性模量成反比。随着基板制造向着大尺寸、薄型化方向的发展，制造中玻璃板的下垂必须引起重视。因此应设计组成，使基板玻璃具有尽可能低的密度和尽可能高的弹性模量。另一方面，为了减小玻璃基板
10 在运输、传送、制造、使用过程中的表面擦划伤，基板玻璃应具有尽可能高的维氏硬度。

随着智能手机与平板电脑的普及，开启了智能移动的时代。以往的手机局限在通讯功能，但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，使得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，对显示器性能要求也不断提高，尤其是对移动智能设备的画面质量、在户外的
15 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，重量变轻、厚度变薄成为不可避免的大趋势。在这种发展潮流引导下，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。使玻璃变薄的方式目前主要是化学减薄，具体的说，使用氢氟酸或氢氟酸缓冲液对玻璃基板进行腐蚀，其薄化原理如下：

20 主要化学反应： $4HF + SiO_2 = SiF_4 + 2H_2O$

次要化学反应： $RO + 2H^+ = R^{2+} + H_2O$ (R 代表碱土金属等)

化学减薄工艺及玻璃基板减薄后的表面质量与基础玻璃组成有一定关系，现有
TFT-LCD 基板玻璃在化学减薄过程中频繁出现“凹坑”、“凹凸点”等不良缺点，增加了生产成本。具有高的化学稳定性的玻璃在减薄后具有更好的表面质量，因此研发高化学稳定性
25 的 TFT-LCD 基板玻璃，可以减少二次抛光等生产成本，提升产品品质和良品率，对于大型工业化生产有较大益处。

随着轻薄化趋势的发展，在 G5 代、G6 代、G7 代、G8 代等更高世代玻璃基板生产中，水平放置的玻璃基板由于自重产生的下垂、翘曲成了重要研究课题。对玻璃基板生产者而言，玻璃板材成型后要经过退火、切割、加工、检验、清洗等多种环节，大尺寸
30 玻璃基板的下垂将影响在加工点之间运送玻璃的箱体中装入、取出和分隔的能力。对面

板制造商来讲，类似的问题同样存在。较大的垂度或翘曲会导致碎片率提高以及 CF 制程工艺报警，严重影响产品良率。如果在两端支撑基板两边时，玻璃基板的最大下垂量 (S) 可以下述公式 (I) 表示：

$$S = k * \left(\frac{l^4}{t^4} \right) * \left(\frac{\rho}{E} \right)$$

公式 (I)

5 k 为常数， ρ 为密度， E 为弹性模量， l 为支撑间隔， t 为玻璃基板厚度。其中， (ρ/E) 为比模数的倒数。比模数是指材料弹性模量与密度的比值，亦称为“比弹性模量”或“比刚度”，是结构设计对材料的重要要求之一。比模数较高说明相同刚度下材料重量更轻，或相同质量下刚度更大。由上式可见，当 l 、 t 一定时， ρ 变小 E 加大后可以降低下垂量，因此应该使基板玻璃具尽量低的密度和尽量高的弹性模量，即具有尽量大的比模数。减薄后的玻璃由于厚度的急剧减小而出现机械强度降低，更容易变形。降低密度、增大比模数及强度，降低玻璃脆性成为玻璃生产者需要重点考虑的因素。

10 同时，在不显著增加制造成本的前提下，适当提高玻璃基板的折射率，有利于 OLED 照明或显示器件的光取出效率。

15 为了得到无泡的无碱玻璃，利用澄清气体，从玻璃熔液中驱逐玻璃反应时产生的气体，另外在均质化熔化时，需要再次利用产生的澄清气体，增大泡层径，使其上浮，由此取出参与的微小泡。

20 可是，用作平板显示器用玻璃基板的玻璃熔液的粘度高，需用较高的温度熔化。在此种的玻璃基板中，通常在 1300-1500°C 引起玻璃化反应，在 1500°C 以上的高温下脱泡、均质化。因此，在澄清剂中，广泛使用能够在宽的温度范围（1300-1700°C 范围）产生澄清气体的 As_2O_3 。但是， As_2O_3 的毒性非常强，在玻璃的制造工序或废玻璃的处理时，有可能污染环境和带来健康的问题，其使用正在受到限制。有工作者曾尝试用锑澄清来替代砷澄清。然而，锑本身存在引起环境和健康方面的问题。虽然 Sb_2O_3 的毒性不像 As_2O_3 那样高，但是 Sb_2O_3 仍然是有毒的。而且与砷相比，锑产生澄清气体的温度较低，除去此种玻璃气泡的有效性较低。

25

发明内容

本发明的目的是为了克服现有技术存在的述问题，提供一种玻璃用组合物、碱土铝硅酸盐玻璃及其制备方法和应用。

为了实现上述目的，第一方面，本发明提供了一种玻璃用组合物，以各组分的总

摩尔数为基准，以氧化物计，该组合物含有 68-73mol%的 SiO₂、11.5-15mol%的 Al₂O₃、2-6mol%的 MgO、2.5-7.5mol%的 CaO、0-3mol%的 SrO、2-7mol%的 BaO、0-4mol%的 ZnO 和 0.05-1.5mol%的 TiO₂。

优选地，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计，SiO₂+Al₂O₃>80mol%。

5 优选地，以各组分的总摩尔数为基准，所述组合物中各组分的含量按摩尔百分比计算满足 I 值大于 0，进一步优选为 0.5-50，更进一步优选为 0.59-33.85，再进一步优选为 0.59-21.6，再更进一步优选为 2-13.5，其中，I 值由下式计算得出：

$$I = [SiO_2 \times P_1 + Al_2O_3 \times P_2 + BaO \times P_3 + (MgO + ZnO) \times P_4 + (CaO + SrO) \times P_5 + TiO_2] \times 100,$$

其中，P₁=4，P₂=-2，P₃=3.5，P₄=3，P₅=-25，

10 SiO₂、Al₂O₃、MgO、CaO、SrO、BaO、ZnO、TiO₂各自代表该组分占总组成的摩尔百分比。

优选地，以各组分的总摩尔数为基准，以摩尔百分数计，0.8≥(MgO+BaO)/R'O≥0.34，进一步优选地，0.75≥(MgO+BaO)/R'O≥0.45，更进一步优选地，0.7≥(MgO+BaO)/R'O≥0.5，其中，R'O=MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO。

15 优选地，以各组分的总摩尔数为基准，以摩尔百分数计，0.6≤Al₂O₃/R'O≤1；进一步优选地，0.65≤Al₂O₃/R'O≤0.95；更进一步优选地，0.7≤Al₂O₃/R'O≤0.85；再进一步优选地，0.7<Al₂O₃/R'O<0.8，其中，R'O=MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO。

优选地，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计，ZnO 的含量为 0.4-3mol%。

优选地，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计，Al₂O₃的含量为 11.7-12.8mol%。

20 优选地，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计，SiO₂ 的含量为 68-72.2mol%。

优选地，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计，MgO 的含量为 2.35-5mol%。

优选地，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计，CaO 的含量为 3.4-7.3mol%。

优选地，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计，SrO 的含量为 0-2.61mol%。

优选地，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计，BaO 的含量为 2.3-5.8mol%。

25 优选地，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计，TiO₂的含量为 0.05-1.2mol%。

优选地，所述组合物还含有澄清剂，所述澄清剂优选为硫酸盐、硝酸盐、氧化锡、氧化亚锡、氯化物和氟化物中的至少一种；以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计，所述澄清剂的含量为 0.04-0.15mol%。

第二方面，本发明提供了一种制备碱土铝硅酸盐玻璃的方法，该方法包括将本发明所述的玻璃用组合物依次进行熔融处理、成型处理、退火处理和机械加工处理。

第三方面，本发明提供了本发明所述的方法制备得到的碱土铝硅酸盐玻璃。

优选地，所述碱土铝硅酸盐玻璃的密度小于 $2.67\text{g}/\text{cm}^3$ 。

优选地，所述碱土铝硅酸盐玻璃的杨氏模量大于 75GPa 。

优选地，所述碱土铝硅酸盐玻璃的比模数大于 $29\text{ GPa}/(\text{g}/\text{cm}^3)$ 。

5 优选地，所述碱土铝硅酸盐玻璃的折射率 n_D 大于 1.53。

优选地，所述碱土铝硅酸盐玻璃的 $50\text{-}350^\circ\text{C}$ 的热膨胀系数小于 $39\times 10^{-7}/\text{C}$ 。

优选地，所述碱土铝硅酸盐玻璃在粘度为 35000P 时对应的成型温度 T_w 低于 1320°C 。

优选地，所述碱土铝硅酸盐玻璃在粘度为 200P 时对应的熔化温度 T_m 低于 1650°C 。

10 优选地，所述碱土铝硅酸盐玻璃的液相线温度 T_l 低于 1220°C 。

优选地，所述碱土铝硅酸盐玻璃的应变点 T_{st} 在 750°C 以上。

优选地，所述碱土铝硅酸盐玻璃的退火点 T_a 在 790°C 以上。

优选地，所述碱土铝硅酸盐玻璃的玻璃形成稳定性因子 D 小于 1.0，进一步优选为 0.5-0.95，更进一步优选为 0.59-0.84，再进一步优选为 0.62-0.74，其中，D 值由下式计算得到：

$$D = (T_l - T_a) / (T_m - T_l),$$

其中， T_m 、 T_l 、 T_a 分别代表玻璃粘度为 200P 时对应的熔化温度、玻璃液相线温度、玻璃退火点温度。本领域技术人员应该理解的是，D 值越小，表示玻璃抵抗析晶能力越强，玻璃形成稳定性越高，制造难度越低；D 值越高，表示玻璃抵抗析晶能力越弱，玻璃形成稳定性越低，制造难度越大。

优选地，所述碱土铝硅酸盐玻璃的 1200°C 的表面张力小于 350 mN/m 。

优选地，所述碱土铝硅酸盐玻璃的维氏硬度大于 6.4GPa 。

优选地，每公斤玻璃基板中泡径 $>0.1\text{mm}$ 的气泡数目不可见。

第四方面，本发明提供了本发明所述的玻璃用组合物或碱土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。

本发明的玻璃用组合物，属于碱土铝硅酸盐玻璃体系，为一种环境友好型、性能更完美的高耐热性玻璃基板的组分设计，提供了一种澄清剂即使不使用 As_2O_3 和/或

Sb₂O₃ 也不存在成为表面缺陷的玻璃基板的配方，设计得到了无碱玻璃，利用该配方制得的玻璃基板符合环保要求，不含 As₂O₃、Sb₂O₃ 及其化合物，也不含碱金属、稀土氧化物和 B₂O₃，具有较高的应变点、较高的杨氏模量、较高的比模数、较高的维氏硬度、较高的化学稳定性、较高的折射率、较高的玻璃形成稳定性、较低的成型温度、较低的熔化温度、较低的热膨胀系数、较低的表面张力和较低的密度，符合平板显示行业发展趋势，适合于融合下拉法、浮法等多种成型方式生产制造，制备得到的玻璃可广泛适用于光电显示、照明、光伏器件等行业。

具体地，本发明具有如下有益效果：

(1) 本发明具有环境友好性，不含任何有毒物质，根据一种优选的实施方式，澄清剂使用氧化亚锡 SnO，SnO 是容易得到的物质，且已知无有害性质，单独使用其作为玻璃澄清剂时，有较高的产生澄清气体的温度范围，适合此种玻璃气泡的消除。

(2) 根据本发明的一种优选实施方式，玻璃用组合物中含有特定含量的 SiO₂、Al₂O₃、MgO、CaO、SrO、BaO、ZnO 和 TiO₂，控制 SiO₂+Al₂O₃>80mol%、I 值>0、0.8≥(MgO+BaO)/R' O≥0.34、0.6≤Al₂O₃/R' O≤1，可使制备得到的玻璃同时具有较高的应变点、较高的杨氏模量、较高的比模数、较高的维氏硬度、较高的化学稳定性、较高的玻璃形成稳定性、较低的成型温度、较低的熔化温度和较低的液相线温度等优良特性，具体地，得到的碱土铝硅酸盐玻璃的密度小于 2.67g/cm³，杨氏模量大于 75GPa，比模数大于 29 GPa/(g/cm³)，50-350°C 的热膨胀系数小于 39×10⁻⁷/°C，折射率 n_D 大于 1.53，粘度为 35000P 时对应的成型温度 T_w 低于 1320°C，粘度为 200P 时对应的熔化温度 T_m 低于 1650°C，液相线温度 T_l 低于 1220°C，应变点 T_{st} 在 750°C 以上，退火点 T_a 在 790°C 以上，玻璃形成稳定性因子 D 值小于 1.0，1200°C 的表面张力小于 350 mN/m，维氏硬度大于 6.4GPa，每公斤玻璃基板中泡径>0.1mm 的气泡数目不可见。

(3) 由于本发明的组合物组分中含有较高的 SiO₂ 与 Al₂O₃ 合量，且组分中不含 B₂O₃，保证了高应变点，搭配一定比例的 MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO+TiO₂，可以有效降低熔化温度、提升玻璃形成的稳定性，降低玻璃制造难度，对产线良率提升带来较大空间，同时燃料、电力等生产成本得以降低。

具体实施方式

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、

各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

第一方面，本发明提供了一种玻璃用组合物，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计，该组合物含有 68-73mol% 的 SiO_2 、11.5-15mol% 的 Al_2O_3 、2-6mol% 的 MgO 、
5 2.5-7.5mol% 的 CaO 、0-3mol% 的 SrO 、2-7mol% 的 BaO 、0-4mol% 的 ZnO 和 0.05-1.5mol%
的 TiO_2 。

本发明中，本领域技术人员应该理解的是，“无碱”是指玻璃组合物或玻璃中不含碱金属（即在元素周期表中第 IA 族的六个碱金属元素）。

本发明的组合物中，优选情况下，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计，
10 $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3>80\text{mol\%}$ 。

本发明的组合物中，优选情况下，以组成中各组分的总摩尔数为基准，所述组成中各组分的含量按摩尔百分比计算满足 I 值大于 0，优选为 0.5-50，进一步优选为 0.59-33.85，更进一步优选为 0.59-33.35，再进一步优选为 0.59-21.6，再更进一步优选为 2-13.5，最优选为 3.65-11.65，其中，I 值由下式计算得出：

15 $I=[\text{SiO}_2 \times P_1 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times P_2 + \text{BaO} \times P_3 + (\text{MgO} + \text{ZnO}) \times P_4 + (\text{CaO} + \text{SrO}) \times P_5 + \text{TiO}_2] \times 100$,

其中， $P_1=4$ ， $P_2=-2$ ， $P_3=3.5$ ， $P_4=3$ ， $P_5=-25$ ，

SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO 、 TiO_2 各自代表该组分占总组成的摩尔百分比。

本发明的组合物中，优选情况下，以各组分的总摩尔数为基准，以摩尔百分数计，
20 $0.8 \geq (\text{MgO} + \text{BaO})/\text{R}'\text{O} \geq 0.34$ ，进一步优选地， $0.75 \geq (\text{MgO} + \text{BaO})/\text{R}'\text{O} \geq 0.45$ ，更进一步优选地， $0.7 \geq (\text{MgO} + \text{BaO})/\text{R}'\text{O} \geq 0.5$ ，其中， $\text{R}'\text{O} = \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO}$ 。

本发明的组合物中，优选情况下，以各组分的总摩尔数为基准，以摩尔百分数计，
25 $0.6 \leq \text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}'\text{O} \leq 1$ ；进一步优选地， $0.65 \leq \text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}'\text{O} \leq 0.95$ ；更进一步优选地， $0.7 \leq \text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}'\text{O} \leq 0.85$ ；再进一步优选地， $0.7 < \text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}'\text{O} < 0.8$ ，其中，
 $\text{R}'\text{O} = \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO}$ 。

本发明中， SiO_2 是玻璃形成体，若含量过低，不利于耐化性腐蚀性的增强，会使膨胀系数太高，玻璃容易失透；提高 SiO_2 含量有助于玻璃轻量化、热膨胀系数减小、应变点增高、耐化学性增高，但高温粘度升高，这样不利于熔解，一般的窑炉难以满足。所以 SiO_2 的含量为 68-73%。因此，综合考虑，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计， SiO_2 的含量为 68-73mol%，优选为 68-72.2mol%。
30

本发明中， Al_2O_3 用以提高玻璃结构的强度，若含量低于 11.5mol%，玻璃耐热性难以提升，也容易受到外界水气及化学试剂的侵蚀。高含量的 Al_2O_3 有助于玻璃应变点、机械强度的增高，但过高含量时玻璃容易出现析晶现象，同时会使得玻璃难以熔解，因此，综合考虑，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计， Al_2O_3 的含量为 11.5-15mol%，5 优选为 11.7-12.8mol%。

本发明中， MgO 具有大幅提升玻璃杨氏模量和硬度、降低高温粘度、使玻璃易于熔化的特点。当无碱硅酸盐玻璃中碱土金属含量较少时，引入电场强度较大的网络外体离子 Mg^{2+} ，容易在结构中产生局部积聚作用，使短程有序范围增加。在这种情况下引入较多的中间体氧化物 Al_2O_3 ，以 $[\text{AlO}_4]$ 状态存在时，由于这些多面体带有负电，吸引了部分网络外阳离子，使玻璃的积聚程度、析晶能力下降；当碱土金属含量较多、网络断裂比较严重的情况下，引入 MgO ，可使断裂的硅氧四面体重新连接而使玻璃析晶能力下降。因此在添加 MgO 时要注意与其他组分的配合比例。相对于其他碱土金属氧化物， MgO 的存在会带来较低的膨胀系数和密度，较高的耐化学性、应变点和弹性模量。如果 MgO 大于 6mol%，玻璃耐化性会变差，同时玻璃容易失透，而过低的 MgO 含量10 则对比模数提高不利。因此，综合考虑，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计， MgO 的含量为 2-6mol%，优选为 2.35-5mol%。

本发明中， CaO 用以促进玻璃的熔解和调整玻璃成型性。如果氧化钙含量少于 2.5mol%，不易降低玻璃的粘度，而含量过多时玻璃会容易出现析晶，热膨胀系数也会大幅变大，对后续制程不利。因此，综合考虑，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物20 计， CaO 的含量为 2.5-7.5mol%，优选为 3.4-7.3mol%。

本发明中， SrO 作为助熔剂和防止玻璃出现析晶的成分，如果含量过多，玻璃密度会太高，导致产品的摩尔过重。因此，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计， SrO 的含量为 0-3mol%，优选为 0-2.61mol%。

本发明中， BaO 与 SrO 的作用相似，含量过多，玻璃的密度会变大，且应变点会25 大幅度降低。因此，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计， BaO 的含量为 2-7mol%，优选为 2.3-5.8mol%。

本发明中，二价金属氧化物根据它在元素周期表中地位与对性质影响不同，可以30 分为两类：一类是位于主族的碱土金属氧化物，其离子 R^{2+} 具有 8 个外电子结构；第二类位于周期表副族（如 ZnO 、 CdO 等），其离子 R^{2+} 具有 18 个外层电子结构，在玻璃中两者的结构状态与对玻璃性质影响是不同的。 ZnO 可以降低玻璃高温粘度（如 1500°C），

有利于消除气泡；同时在软化点以下有提升强度、硬度、增加玻璃的耐化学性，降低玻璃热膨胀系数的作用。在无碱玻璃体系中，添加适量 ZnO 有助于抑制析晶，可以降低析晶温度。在理论上，ZnO 在无碱玻璃中，作为网络外体引入玻璃后，高温下一般以[ZnO₄] 的形式存在，较[ZnO₆]玻璃结构更加疏松，与不含 ZnO 的玻璃处于相同的高温状态下比较，含 ZnO 的玻璃粘度更小，原子运动速度更大，无法形成晶核，需要进一步降低温度，才有利于晶核的形成，因而，降低了玻璃的析晶上限温度。ZnO 含量过多会使玻璃的应变点大幅度降低。因此，综合考虑，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计，ZnO 的含量为 0-4 mol%，优选为 0.4-3mol%。

本发明中，TiO₂ 用以促进玻璃的熔解和提高玻璃形成稳定性，并且可以有效提高玻璃折射率、降低膨胀系数。含量过多时上述效果增幅显著降低，同时会降低玻璃形成稳定性。因此，综合考虑，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计，TiO₂ 的含量为 0.05-1.5 mol%，优选为 0.05-1.2mol%。

本发明中，组合物还含有澄清剂，所述澄清剂优选为硫酸盐、硝酸盐、氧化锡、氧化亚锡、氯化物和氟化物中的至少一种；其中，玻璃成份中可以优选添加氧化亚锡 SnO 作为玻璃熔解时的澄清剂或除泡剂，以提高玻璃的熔解摩尔。如果含量过多时会导致玻璃基板失透，因此，优选情况下，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计，所述澄清剂的含量为 0.04-0.15mol%。

本领域技术人员应该理解的是，本发明的玻璃用组合物中，组合物含有 SiO₂、Al₂O₃、MgO、CaO、SrO、BaO、ZnO 和 TiO₂是指该组合物含有含 Si 化合物、含 Al 化合物、含 Mg 化合物、含 Ca 化合物、含 Sr 化合物、含 Ba 化合物、含 Zn 化合物和含 Ti 化合物，如含前述各元素的碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐、碱式碳酸盐、氧化物等，且前述提及的各组分的含量均以各元素的氧化物计，具体的各元素的碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐、碱式碳酸盐、氧化物的选择为本领域技术人员所熟知，在此不再赘述。

本发明的玻璃用组合物中，利用其制备碱土铝硅酸盐玻璃时，之所以能够使得玻璃具有优良的综合性能，主要归功于组合物中各组分之间的相互配合，尤其是 SiO₂、Al₂O₃、MgO、CaO、SrO、BaO、ZnO 和 TiO₂之间的配合作用，更尤其是前述特定含量的各组分之间的相互配合。

第二方面，本发明提供了一种碱土铝硅酸盐玻璃，以各组分的总摩尔数为基准，该玻璃含有 68-73mol% 的 SiO₂、11.5-15mol% 的 Al₂O₃、2-6mol% 的 MgO、2.5-7.5mol% 的 CaO、0-3mol% 的 SrO、2-7mol% 的 BaO、0-4mol% 的 ZnO 和 0.05-1.5mol% 的 TiO₂。

优选地，碱土铝硅酸盐玻璃中， $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3>80\text{mol\%}$ 。

本发明的组合物中，优选情况下，以组成中各组分的总摩尔数为基准，所述组成中各组分的含量按摩尔百分比计算满足 I 值大于 0，进一步优选为 0.5-50，更进一步优选为 0.59-33.85，再进一步优选为 0.59-21.6，再更进一步优选为 2.07-13.29，其中，I 值由下式计算得出：

$$I=[\text{SiO}_2 \times P_1 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times P_2 + \text{BaO} \times P_3 + (\text{MgO} + \text{ZnO}) \times P_4 + (\text{CaO} + \text{SrO}) \times P_5 + \text{TiO}_2] \times 100,$$

其中， $P_1=4$ ， $P_2=-2$ ， $P_3=3.5$ ， $P_4=3$ ， $P_5=-25$ ，

SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO 、 TiO_2 各自代表该组分占总组成中的摩尔百分比。

优选地，碱土铝硅酸盐玻璃中，以各组分的总摩尔数为基准，以摩尔百分数计， $0.8 \geq (\text{MgO} + \text{BaO})/\text{R}'\text{O} \geq 0.34$ ，进一步优选地， $0.75 \geq (\text{MgO} + \text{BaO})/\text{R}'\text{O} \geq 0.45$ ，更进一步优选地， $0.7 \geq (\text{MgO} + \text{BaO})/\text{R}'\text{O} \geq 0.5$ ，其中， $\text{R}'\text{O}=\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}+\text{ZnO}$ 。

优选地，碱土铝硅酸盐玻璃中，以各组分的总摩尔数为基准，以摩尔百分数计， $0.6 \leq \text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}'\text{O} \leq 1$ ；进一步优选地， $0.65 \leq \text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}'\text{O} \leq 0.95$ ；更进一步优选地， $0.7 \leq \text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}'\text{O} \leq 0.85$ ；再进一步优选地， $0.7 < \text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}'\text{O} < 0.8$ ，其中， $\text{R}'\text{O}=\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}+\text{ZnO}$ 。

优选地，碱土铝硅酸盐玻璃中，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计， ZnO 的含量为 0.4-3mol%。

优选地，碱土铝硅酸盐玻璃中，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计， Al_2O_3 的含量为 11.7-12.8mol%。

优选地，碱土铝硅酸盐玻璃中，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计， SiO_2 的含量为 68-72.2mol%。

优选地，碱土铝硅酸盐玻璃中，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计， MgO 的含量为 2.35-5mol%。

优选地，碱土铝硅酸盐玻璃中，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计， CaO 的含量为 3.4-7.3mol%。

优选地，碱土铝硅酸盐玻璃中，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计， SrO 的含量为 0-2.61mol%。

优选地，碱土铝硅酸盐玻璃中，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计， BaO 的含量为 2.3-5.8mol%。

优选地，碱土铝硅酸盐玻璃中，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计， TiO_2 的含量为 0.05-1.2mol%。

优选地，碱土铝硅酸盐玻璃中，澄清剂（优选氧化亚锡）的含量为 0.04-0.15mol%。

第三方面，本发明提供了一种制备碱土铝硅酸盐玻璃的方法，该方法包括将本发明所述的玻璃用组合物依次进行熔融处理、成型处理、退火处理和机械加工处理。
5

本发明的方法中，对于玻璃用组合物的具体限定请参见前述相应内容描述，在此不再赘述。

本发明的方法中，优选情况下，熔融处理的条件包括：温度低于 1650°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，此为本领域
10 技术人员所熟知，在此不再赘述。

本发明的方法中，优选情况下，退火处理的条件包括：温度在 790°C 以上，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，在此不再赘述。

本发明的方法中，对于机械加工处理没有特别的限定，可以为本领域常见的各种
15 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。

具体地，在制备玻璃时，先将包括有上述各玻璃基板对应氧化物摩尔百分比组分的组合物原料均匀搅拌混合后，再将混合原料熔融加工，用铂金棒搅拌排出气泡和使玻璃液均化，然后将其温度降低到成型所需要的玻璃基板成型温度范围，通过退火原理，制作出平面显示器需要的玻璃基板的厚度，再对成型的玻璃基板进行简单的冷加工处理，最后对玻璃基板的基本物理特性进行测试成为合格产品。
20

第四方面，本发明提供了上述方法制备得到的碱土铝硅酸盐玻璃。

优选情况下，本发明的碱土铝硅酸盐玻璃的密度小于 2.67g/cm³。

优选地，所述碱土铝硅酸盐玻璃的杨氏模量大于 75GPa。

优选地，所述碱土铝硅酸盐玻璃的比模数大于 29 GPa/(g/cm³)。

优选地，所述碱土铝硅酸盐玻璃的 50-350°C 的热膨胀系数小于 $39 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 。
25

优选地，所述碱土铝硅酸盐玻璃的折射率 n_D 大于 1.53，进一步优选为 1.534-1.545。

优选地，所述碱土铝硅酸盐玻璃在粘度为 35000P 时对应的成型温度 T_w 低于 1320°C。
30

优选地，所述碱土铝硅酸盐玻璃在粘度为 200P 时对应的熔化温度 T_m 低于 1650°C。

优选地，所述碱土铝硅酸盐玻璃的液相线温度 T_l 低于 1220°C，进一步优选为

1120-1180℃。

优选地，所述碱土铝硅酸盐玻璃的应变点 T_{st} 在 750℃以上。

优选地，所述碱土铝硅酸盐玻璃的退火点 T_a 在 790℃以上。

优选地，所述碱土铝硅酸盐玻璃的玻璃形成稳定性因子 D 小于 1.0，进一步优选为
5 0.5-0.95，更进一步优选为 0.59-0.84，再进一步优选为 0.59-0.74，再更进一步优选为
0.62-0.74，其中，D 值由下式计算得到：

$$D = (T_l - T_a) / (T_m - T_l),$$

其中， T_m 、 T_l 、 T_a 分别代表玻璃粘度为 200 泊时的熔化温度、玻璃的液相线温度、
玻璃的退火点温度。

10 优选地，所述碱土铝硅酸盐玻璃的 1200℃的表面张力小于 350 mN/m。

优选地，所述碱土铝硅酸盐玻璃的维氏硬度大于 6.4GPa。

优选地，每公斤玻璃基板中泡径>0.1mm 的气泡数目不可见。

第五方面，本发明提供了本发明所述的玻璃用组合物或碱土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
15 /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。

实施例

20 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。

以下实施例和对比例中，参照 ASTM C-693 测定玻璃密度，单位为 g/cm³。

参照 ASTM E-228 使用卧式膨胀仪测定 50-350℃的玻璃热膨胀系数，单位为
10⁻⁷/℃。

25 参照 ASTM C-623 使用材料力学试验机测定玻璃杨氏模量，单位为 GPa。

参照 ASTM E-384 使用维氏硬度计测定玻璃维氏硬度，单位为 GPa。

参照 ASTM C-336 使用退火点应变点测试仪测定玻璃退火点和应变点，单位为℃。

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
时对应的熔化温度 T_m ，单位为℃；35000P 粘度对应的成型温度 T_w ，单位为℃。

30 参照 ASTM C-829 使用梯温炉法测定玻璃析晶上限温度（液相线温度）。

使用高温表面张力仪测定 1200℃的表面张力，单位为 mN/m。

使用 WAY-2S 阿贝数显折射仪，室温下测定波长 587.6nm(钠黄光)下的折射率 n_D 。

每公斤玻璃基板中泡径 $>0.1\text{mm}$ 的气泡数目指每公斤碱土铝硅酸盐玻璃基板中泡径 $>0.1\text{mm}$ 的气泡数目，测定方法为：使用精度为 0.01g 的电子天平称量样品玻璃重量，

- 5 使用光学显微镜统计气泡数量，计算求得每公斤玻璃中泡径 $>0.1\text{mm}$ 的气泡数目。

实施例 1-14、对比例 1-13

按照表 1-4 所示称量各组分，混匀，将混合料倒入铂金坩埚中，然后在 1620℃ 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
10 铁磨具内，成形为规定的块状玻璃制品，然后将玻璃制品在退火炉中退火 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，制得符合测试要求的玻璃成品。分别对各玻璃成品的各种性能进行测定，结果分
别见表 1-4。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
SiO ₂	68	70.4	70.9	71.7	72.2	70.8	68.5
Al ₂ O ₃	12.8	12.3	12.1	12	11.7	12.55	14
SiO ₂ +Al ₂ O ₃	80.8	82.7	83	83.7	83.9	83.35	82.5
MgO	4.46	5	3.1	3.3	4.6	2.35	3.6
CaO	5.9	3.6	7.3	6.4	5.75	3.4	3.9
SrO	0.4	0.8	2.61	0	0.3	1.3	0.7
BaO	5.8	4.4	2.3	3.4	4.9	5.7	4.8
ZnO	1.6	2.2	0.8	2	0.46	3.6	3.3
TiO ₂	1	1.2	0.8	1.1	0.05	0.2	1.1
SnO	0.04	0.1	0.09	0.1	0.04	0.1	0.1
R'O=MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO	18.16	16	16.11	15.1	16.01	16.35	16.3
(MgO+BaO)/R'O	0.56	0.59	0.34	0.44	0.59	0.49	0.52
Al ₂ O ₃ /R'O	0.70	0.77	0.75	0.79	0.73	0.77	0.86
I 值	13.29	21.6	3.72	20.25	0.59	2.075	11.65
密度(g/cm ³)	2.66	2.63	2.58	2.6	2.6	2.65	2.64
膨胀系数 (×10 ⁻⁷ /°C)	38.3	36.5	38.2	35.9	37.5	38.1	37.8
杨氏模量 (GPa)	79.6	79.2	79.3	77.6	78.7	78.8	79.5
比模数 (GPa/(g/cm ³))	29.9	30.1	30.7	29.8	30.3	29.6	30.1
1200°C 表面张力 (mN/m)	332.6	327.1	333.4	334.3	326.3	336.2	339.9
维氏硬度 (GPa)	6.67	6.88	6.83	7.14	6.93	6.86	6.89
每公斤玻璃中泡径 >0.1mm 的气泡数 目	0	0	0	0	0	0	0
T _m (°C)	1601.6	1647.7	1617.3	1649.6	1647	1648.5	1631.8
T _w (°C)	1244	1283.6	1272.4	1284.1	1296	1296.5	1265.9
T _l (°C)	1140	1150	1160	1120	1160	1130	1210
退火点 T _a (°C)	809	814.6	823.3	808.6	825.9	809.6	807.5
应变点 T _{st} (°C)	761	766.1	775.9	765.2	778.6	762.4	764.3
玻璃稳定性因子 D	0.72	0.67	0.74	0.59	0.69	0.62	0.95
折射率 n _D	1.534	1.537	1.542	1.538	1.537	1.543	1.538

表 2

	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14
SiO ₂	69.1	69.1	70.5	71.1	71.3	72.9	69.45
Al ₂ O ₃	13.5	11.6	13.9	12.4	12.45	11.5	13.9
SiO ₂ +Al ₂ O ₃	82.6	80.7	84.4	83.5	83.75	84.4	83.35
MgO	6	2.8	5.25	3.8	4	2.1	2.35
CaO	2.6	4.3	4	4.5	5.64	4.9	3.4
SrO	3	2.4	0.6	1.5	0.4	1.7	1.3
BaO	4.7	6.7	2.8	4.3	4.5	3.7	5.7
ZnO	0.3	2.5	1.4	0.9	0.7	1.8	3.6
TiO ₂	0.7	0.5	1.5	1.4	0.9	1.3	0.2
SnO	0.1	0.1	0.05	0.1	0.11	0.1	0.1
R' O=MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO	16.6	18.7	14.05	15	15.24	14.2	16.35
(MgO+BaO)/R' O	0.64	0.51	0.57	0.54	0.56	0.41	0.49
Al ₂ O ₃ /R' O	0.81	0.62	0.99	0.83	0.82	0.81	0.85
I 值	3.15	9.95	20.925	30.65	18.43	33.35	-4.675
密度(g/cm ³)	2.64	2.66	2.56	2.61	2.61	2.6	2.66
膨胀系数 (×10 ⁻⁷ /°C)	38.2	38.9	32.3	37.7	37.9	31.2	38.3
杨氏模量(GPa)	83.2	78.9	86.2	78.9	78.6	77.5	78.4
比模数 (GPa/(g/cm ³))	31.5	29.7	33.7	30.2	30.1	29.8	29.5
1200°C 表面张力 (mN/m)	330.8	331.5	338.5	330.4	331.3	332	354.7
维氏硬度(GPa)	6.61	6.41	7.04	6.87	6.85	7.12	6.81
每公斤玻璃中泡 径>0.1mm 的气 泡数目	0	0	0	0	0	0	0
T _m (°C)	1619.7	1630.7	1622.1	1642.8	1646	1649.8	1642.9
T _w (°C)	1280.1	1253.9	1286	1286.5	1291.5	1304.8	1356.8
T _l (°C)	1170	1160	1180	1200	1190	1170	1270
退火点 T _a (°C)	834	796.5	840.5	825.9	829.4	807.9	822.3
应变点 T _{st} (°C)	786	764.7	792.5	778.9	783.4	769.6	755.4
玻璃稳定 性因子 D	0.75	0.77	0.77	0.84	0.79	0.75	1.20
折射率 n _D	1.532	1.540	1.531	1.532	1.536	1.535	1.536

表 3

	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5	对比例 6	对比例 7
SiO ₂	68	68	68	68	71.7	69.25	69.8
Al ₂ O ₃	10.8	12.8	12.8	15.8	12.5	14.1	14.8
SiO ₂ +Al ₂ O ₃	78.8	80.8	80.8	83.8	84.2	83.35	84.6
MgO	4.46	4.46	4.46	3.46	3.0	4.2	4.3
CaO	6.9	5.9	5.9	4.9	4.2	5.3	4.6
SrO	1.4	1.4	5.8	0.4	1.6	2.6	0.7
BaO	5.8	5.8	0.4	4.8	2.9	1.8	5.3
ZnO	1.6	1.6	1.6	1.6	4.0	2.7	0.4
TiO ₂	1	0	1	1	0	0	0
SnO	0.04	0.04	0.04	0.04	0.10	0.05	0.10
R'O=MgO+CaO+ SrO+BaO+ZnO	20.16	19.16	18.16	15.16	15.7	16.6	15.3
(MgO+BaO)/R'O	0.51	0.54	0.27	0.54	0.38	0.36	0.63
Al ₂ O ₃ /R'O	0.54	0.67	0.70	1.04	0.80	0.85	0.97
I 值	15.29	-14.71	-13.71	5.79	-14.4	-31.4	-11.15
密度(g/cm ³)	2.69	2.68	2.59	2.61	2.61	2.59	2.63
膨胀系数 (×10 ⁻⁷ /°C)	42	39.9	37.1	36.4	34.3	35.6	37.0
杨氏模量 (GPa)	79.5	79.7	81.0	79.4	79.2	81.7	81.5
比模数 (GPa/(g/cm ³))	29.5	29.7	31.3	30.4	30.3	31.5	31.0
1200°C 表面张力 (mN/m)	338.9	357.4	336.5	413.1	359.7	364.5	360.3
维氏硬度 (GPa)	6.28	6.54	6.61	6.85	6.49	6.30	6.15
每公斤玻璃中泡 径>0.1mm 的气 泡数目	0	0	0	5	1	4	2
T _m (°C)	1595.5	1603.8	1623.4	1613.7	1613	1618	1638
T _w (°C)	1221.4	1233.4	1236.0	1277.6	1295.4	1271.4	1321.2
T _l (°C)	1150	1230	1260	1290	1110	1120	1110
退火点 T _a (°C)	778.3	794.2	800.4	835.6	812	819	821
应变点 T _{st} (°C)	727.3	741.1	752.6	784.7	752	746	757
玻璃稳定 性因子 D	0.83	1.17	1.26	1.40	0.59	0.60	0.55
折射率 n _D	1.538	1.513	1.533	1.532	1.525	1.521	1.519

表 4

	对比例 8	对比例 9	对比例 10	对比例 11	对比例 12	对比例 13
SiO ₂	68.83	72.5	70.1	70.8	70.8	69.1
Al ₂ O ₃	15.6	13.3	13.5	12.55	12.55	11.6
SiO ₂ +Al ₂ O ₃	84.43	85.8	83.6	83.35	83.35	80.7
MgO	6.2	3.6	2.1	2.35	2.35	2.8
CaO	3.6	5.0	3.5	3.4	3.4	4.3
SrO	2.0	2.6	3.3	1.3	1.3	2.4
BaO	1.3	2.1	3.7	5.7	5.7	6.7
ZnO	2.4	0.8	3.7	3.6	3.6	2.5
TiO ₂	0	0	0	0	0	0
ZrO ₂	0	0	0	0.2	0	0
PbO	0	0	0	0	0.2	0
SnO	0.07	0.10	0.10	0.1	0.1	0.1
La ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0.5
R' O=MgO+CaO+ SrO+BaO+ZnO	15.5	14.1	16.3	16.35	16.35	18.7
(MgO+BaO)/R' O	0.48	0.40	0.36	0.49	0.49	0.51
Al ₂ O ₃ /R' O	1.01	0.94	0.83	0.77	0.77	0.62
I 值	-37.87	-14.7	-17.2	2.075	2.075	-2.55
密度(g/cm ³)	2.55	2.55	2.63	2.65	2.68	2.70
膨胀系数 (×10 ⁻⁷ /°C)	32.0	33.4	37.2	37.7	39.2	40.1
杨氏模量(GPa)	83.3	81.1	79.0	78.9	77.5	79.5
比模数 (GPa/(g/cm ³))	32.6	31.8	30.0	29.8	28.9	29.4
1200°C 表面张力 (mN/m)	364.2	358.7	363.6	360.7	333.8	346.7
维氏硬度(GPa)	6.44	6.37	6.17	6.89	6.49	6.26
每公斤玻璃中泡径 >0.1mm 的气泡数目	3	1	1	2	0	0
T _m (°C)	1640	1635	1633	1657.5	1607.3	1618.7
T _w (°C)	1283.8	1329.6	1290.4	1316.5	1265.3	1271.1
T _l (°C)	1140	1120	1130	1290	1240	1240
退火点 T _a (°C)	833	816	826	816.3	787.8	823.3
应变点 T _{st} (°C)	758	747	753	768.6	731.6	775.1
玻璃稳定性因子 D	0.61	0.59	0.60	1.29	1.23	1.10
折射率 n _D	1.527	1.519	1.528	1.540	1.547	1.544

通过表 1-4 的结果可以看出, 本发明利用含有特定含量的 SiO₂、Al₂O₃、MgO、CaO、SrO、BaO、ZnO 和 TiO₂ 的玻璃用组合物制备的玻璃, 尤其是当玻璃用组合物中, 以摩尔百分比计, SiO₂+Al₂O₃>80mol%、I 值>0、0.8≥(MgO+BaO)/R' O≥0.34、0.6≤Al₂O₃/R' O≤1 时, 可使制备得到的玻璃同时具有较高的应变点、较高的杨氏模量、较高的比模数、较高的维氏硬度、较高的化学稳定性、较高的玻璃形成稳定性、较低的成型温度、较低的

熔化温度和较低的液相线温度等优良特性，具体地，得到的碱土铝硅酸盐玻璃的密度小于 2.67g/cm^3 ，杨氏模量大于 75GPa ，比模数大于 $29 \text{ GPa}/(\text{g/cm}^3)$ ， $50\text{-}350^\circ\text{C}$ 的热膨胀系数小于 $39 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ，折射率 n_D 大于 1.53，粘度为 35000P 时对应的成型温度 T_w 低于 1320°C ，粘度为 200P 时对应的熔化温度 T_m 低于 1650°C ，液相线温度 T_l 低于 1220°C ，
5 应变点 T_{st} 在 750°C 以上，退火点 T_a 在 790°C 以上，玻璃形成稳定性因子 D 值小于 1.0，
 1200°C 的表面张力小于 350 mN/m ，维氏硬度大于 6.4GPa ，每公斤玻璃基板中泡径 $> 0.1\text{mm}$ 的气泡数目不可见。

以上详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于此。在本发明的
10 技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合，这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容，均属于本发明的保护范围。

权利要求

1、一种玻璃用组合物，其特征在于，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计，该组合物含有 68-73mol% 的 SiO₂、11.5-15mol% 的 Al₂O₃、2-6mol% 的 MgO、2.5-7.5mol% 的 CaO、0-3mol% 的 SrO、2-7mol% 的 BaO、0-4mol% 的 ZnO 和 0.05-1.5mol% 的 TiO₂。

5

2、根据权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计，SiO₂+Al₂O₃>80mol%。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的组合物，其特征在于，以各组分的总摩尔数为基准，
10 所述组合物中各组分的含量按摩尔百分比计算满足 I 值大于 0，优选为 0.5-50，进一步优选为 0.59-33.85，更进一步优选为 0.59-21.6，再进一步优选为 2-13.5，其中，I 值由下式计算得出：

$$I = [SiO_2 \times P_1 + Al_2O_3 \times P_2 + BaO \times P_3 + (MgO + ZnO) \times P_4 + (CaO + SrO) \times P_5 + TiO_2] \times 100,$$

其中，P₁=4，P₂=-2，P₃=3.5，P₄=3，P₅=-25，

15 SiO₂、Al₂O₃、MgO、CaO、SrO、BaO、ZnO、TiO₂ 各自代表该组分占总组成的摩尔百分比。

4、根据权利要求 1-3 中任意一项所述的组合物，其特征在于，以各组分的总摩尔数为基准，以摩尔百分数计，0.8≥(MgO+BaO)/R'O≥0.34，优选地，
20 0.75≥(MgO+BaO)/R'O≥0.45，进一步优选地，0.7≥(MgO+BaO)/R'O≥0.5，其中，R'O=MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO。

5、根据权利要求 1-4 中任意一项所述的组合物，其特征在于，以各组分的总摩尔数为基准，以摩尔百分数计，0.6≤Al₂O₃/R'O≤1；优选地，0.65≤Al₂O₃/R'O≤0.95；进一步优选地，0.7≤Al₂O₃/R'O≤0.85；更进一步优选地，0.7<Al₂O₃/R'O<0.8，其中，R'O=MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO。

6、根据权利要求 1-5 中任意一项所述的组合物，其特征在于，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计，ZnO 的含量为 0.4-3mol%。

30 优选地，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计，Al₂O₃ 的含量为 11.7-12.8mol%。

优选地，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计， SiO_2 的含量为 68-72.2mol%；
优选地，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计， MgO 的含量为 2.35-5mol%；
优选地，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计， CaO 的含量为 3.4-7.3mol%；
优选地，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计， SrO 的含量为 0-2.61mol%；
优选地，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计， BaO 的含量为 2.3-5.8mol%；
优选地，以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计， TiO_2 的含量为 0.05-1.2mol%。

7、根据权利要求 1-6 中任意一项所述的组合物，其特征在于，所述组合物还含有澄清剂，所述澄清剂优选为硫酸盐、硝酸盐、氧化锡、氧化亚锡、氯化物和氟化物中的至少一种；以各组分的总摩尔数为基准，以氧化物计，所述澄清剂的含量为 0.04-0.15mol%。

8、一种制备碱土铝硅酸盐玻璃的方法，其特征在于，该方法包括将权利要求 1-7 中任意一项所述的玻璃用组合物依次进行熔融处理、成型处理、退火处理和机械加工处理。

9、权利要求 8 所述的方法制备得到的碱土铝硅酸盐玻璃。

10、根据权利要求 9 所述的碱土铝硅酸盐玻璃，其特征在于，所述碱土铝硅酸盐玻璃的密度小于 2.67g/cm^3 ，杨氏模量大于 75GPa ，比模数大于 $29\text{ GPa}/(\text{g/cm}^3)$ ，折射率 n_D 大于 1.53。

11、根据权利要求 9 或 10 所述的碱土铝硅酸盐玻璃，其特征在于， $50-350^\circ\text{C}$ 的热膨胀系数小于 $39 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ，粘度为 35000P 时对应的成型温度 T_w 低于 1320°C ，粘度为 200P 时对应的熔化温度 T_m 低于 1650°C ，液相线温度 T_l 低于 1220°C ，应变点 T_{st} 在 750°C 以上，退火点 T_a 在 790°C 以上。

12、根据权利要求 9-11 中任意一项所述的碱土铝硅酸盐玻璃，其特征在于，玻璃形成稳定性因子 D 小于 1.0，优选为 0.5-0.95，进一步优选为 0.59-0.84，更进一步优选为 0.62-0.74，其中，D 值由下式计算得到：

$$D = (T_l - T_a) / (T_m - T_l),$$

其中, T_m 、 T_l 、 T_a 分别代表玻璃粘度为 200P 时对应的熔化温度、玻璃液相线温度、玻璃退火点温度。

13、根据权利要求 9-12 中任意一项所述的碱土铝硅酸盐玻璃, 其特征在于, 1200°C
5 的表面张力小于 350 mN/m, 维氏硬度大于 6.4GPa, 每公斤玻璃基板中泡径>0.1mm 的
气泡数目不可见。

14、权利要求 1-7 中任意一项所述的玻璃用组合物或权利要求 9-13 中任意一项所
述的碱土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
10 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/CN2018/082339

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C 3/087 (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)

CNTXT, CNABS, CNKI, DWPI, VEN: 玻璃, 碱土, 摩尔, 二氧化硅, 氧化铝, 氧化镁, 氧化钙, 氧化钡, 二氧化钛, glass, alkaline earths, mol, silicon dioxide, alumina, magnesium oxide, calcium oxide, barium oxide, titanium dioxide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 107032604 A (TUNGHSU TECHNOLOGY GROUP CO., LTD. et al.), 11 August 2017 (11.08.2017), claims 1-10	1-14
X	CN 103910487 A (AVANSTRATE INC.), 09 July 2014 (09.07.2014), claim 7, description, paragraphs 285, 293 and 294, and table 10	1-14
Y	CN 103910487 A (AVANSTRATE INC.), 09 July 2014 (09.07.2014), claim 7, and description, paragraph 293	1-14
Y	CN 104326662 A (HEBEI DONGXU GROUP CO., LTD.), 04 February 2015 (04.02.2015), claims 1-10, and description, table 1	1-14
A	CN 105645762 A (ZHENGZHOU XUFEI OPTOELECTRONIC TECHNOLOGY CO., LTD. et al.), 08 June 2016 (08.06.2016), entire document	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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
04 June 2018

Date of mailing of the international search report
21 June 2018

Name and mailing address of the ISA
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No. (86-10) 62084683

Authorized officer
NIU, Wenjing
Telephone No. 62084683

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/082339

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 107032604 A	11 August 2017	None	
CN 103910487 A	09 July 2014	KR 20140086915 A KR 20150067115 A JP 2015134720 A JP 2016011256 A JP 5914453 B2 JP 6122461 B2 TW I530469 B KR 101602541 B1 TW 201623175 A JP 2015071523 A TW 201427920 A CN 103910487 B KR 101666750 B1 CN 105502929 A	08 July 2014 17 June 2015 27 July 2015 21 January 2016 11 May 2016 26 April 2017 21 April 2016 10 March 2016 01 July 2016 16 April 2015 16 July 2014 01 September 2017 17 October 2016 20 April 2016
CN 104326662 A	04 February 2015	CN 104326662 B	04 July 2017
CN 105645762 A	08 June 2016	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/082339

A. 主题的分类

C03C 3/087 (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

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))

CNTXT, CNABS, CNKI, DWPI, VEN; 玻璃, 碱土, 摩尔, 二氧化硅, 氧化铝, 氧化镁, 氧化钙, 氧化钡, 二氧化钛,
glass, alkaline earths, mol, silicon dioxide, alumina, magnesium oxide, calcium oxide, barium oxide, titanium dioxide

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 107032604 A (东旭科技集团有限公司等) 2017年 8月 11日 (2017 - 08 - 11) 权利要求1-10	1-14
X	CN 103910487 A (安瀚视特控股株式会社) 2014年 7月 9日 (2014 - 07 - 09) 权利要求7, 说明书第285、293、294段, 表10	1-14
Y	CN 103910487 A (安瀚视特控股株式会社) 2014年 7月 9日 (2014 - 07 - 09) 权利要求7, 说明书第293段	1-14
Y	CN 104326662 A (东旭集团有限公司) 2015年 2月 4日 (2015 - 02 - 04) 权利要求1-10, 说明书表1	1-14
A	CN 105645762 A (郑州旭飞光电科技有限公司等) 2016年 6月 8日 (2016 - 06 - 08) 全文	1-14

 其余文件在C栏的续页中列出。 见同族专利附件。

* 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目的文件

“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

国际检索实际完成的日期

2018年 6月 4日

国际检索报告邮寄日期

2018年 6月 21日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(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

受权官员

牛文婧

电话号码 62084683

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/082339

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	107032604	A	2017年 8月 11日	无			
CN	103910487	A	2014年 7月 9日	KR	20140086915	A	2014年 7月 8日
				KR	20150067115	A	2015年 6月 17日
				JP	2015134720	A	2015年 7月 27日
				JP	2016011256	A	2016年 1月 21日
				JP	5914453	B2	2016年 5月 11日
				JP	6122461	B2	2017年 4月 26日
				TW	I530469	B	2016年 4月 21日
				KR	101602541	B1	2016年 3月 10日
				TW	201623175	A	2016年 7月 1日
				JP	2015071523	A	2015年 4月 16日
				TW	201427920	A	2014年 7月 16日
				CN	103910487	B	2017年 9月 1日
				KR	101666750	B1	2016年 10月 17日
				CN	105502929	A	2016年 4月 20日
CN	104326662	A	2015年 2月 4日	CN	104326662	B	2017年 7月 4日
CN	105645762	A	2016年 6月 8日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)