(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3804112号
(P3804112)
(45)発行日　平成18年8月2日(2006.8.2)　(24)登録日　平成18年5月19日(2006.5.19)

(51)Int.Cl.　　F I
C03C 3/085 (2006.01)　　C03C 3/085
G09F 9/30 (2006.01)　　G09F 9/30　３１０

請求項の数 6　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平8-199361
(22)出願日　平成8年7月29日(1996.7.29)
(65)公開番号　特開平10-45422
(43)公開日　平成10年2月17日(1998.2.17)
審査請求日　平成14年12月19日(2002.12.19)

(73)特許権者　000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号
(72)発明者　西沢　学
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
(72)発明者　中尾　泰昌
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内

審査官　浅見　節子

(56)参考文献　特開平０１－１２６２３９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C03C 1/00-14/00

(54)【発明の名称】無アルカリガラス、無アルカリガラスの製造方法およびフラットディスプレイパネル

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

歪点が７００℃以上であって、５０～３００℃での熱膨張係数が４０×１０$^{-7}$／℃以下であって、酸化物基準のモル％表示で本質的に、

SiO_2	６６～７２、
Al_2O_3	１０～１４、
B_2O_3	０～１．５、
MgO	０～１０、
CaO	０～１０、
SrO	０～１０、
BaO	０～１未満、
MgO＋CaO＋SrO＋BaO	１４～２２、

からなり、P_2O_5、PbO、As_2O_3、Sb_2O_3を実質的に含有せず、アルカリ金属酸化物を実質的に含有しない無アルカリガラス。

【請求項２】

フロート法により成形された請求項１記載の無アルカリガラス。

【請求項３】

ＢａＯを実質的に含有しない請求項１または２記載の無アルカリガラス。

【請求項４】

酸化物基準のモル％表示で本質的に、

SiO_2	６７～７２、
Al_2O_3	１０～１４、
B_2O_3	０～１．５、
ＭｇＯ	０～８、
ＣａＯ	０～８、
ＳｒＯ	０～８、
ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ	１５～２１、

からなり、P_2O_5、ＰｂＯ、As_2O_3、Sb_2O_3を実質的に含有せず、アルカリ金属酸化物、ＢａＯを実質的に含有しない請求項１または２記載の無アルカリガラス。

【請求項５】

請求項１、２、３または４記載の無アルカリガラスをフロート法により成形する無アルカリガラスの製造方法。

【請求項６】

請求項１、２、３または４記載の無アルカリガラスを少なくとも一方の基板として使用したフラットディスプレイパネル。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、各種ディスプレイ用基板ガラスやフォトマスク用基板ガラスとして好適な、アルカリ金属酸化物を実質上含有せず、フロート成形可能な、無アルカリガラスに関する。

【０００２】

【従来の技術】

従来、各種ディスプレイ用基板ガラス、特に表面に金属ないし酸化物薄膜等を形成するものでは、以下に示す特性が要求されてきた。

（１）アルカリ金属酸化物を含有していると、アルカリ金属イオンが薄膜中に拡散して膜特性を劣化させるため、実質的にアルカリ金属イオンを含まないこと。

（２）薄膜形成工程で高温にさらされる際に、ガラスの変形およびガラスの構造安定化に伴う収縮（熱収縮）を最小限に抑えうるように、歪点が高いこと。

【０００３】

（３）半導体形成に用いる各種薬品に対して充分な化学耐久性を有すること。特にSiO_xやSiN_xのエッチングのためのバッファードフッ酸（ＢＨＦ：フッ酸とフッ化アンモニウムの混合液）、およびＩＴＯのエッチングに用いる塩酸を含有する薬液、金属電極のエッチングに用いる各種の酸（硝酸、硫酸等）、レジスト剥離液のアルカリに対して耐久性のあること。

（４）内部および表面に欠点（泡、脈理、インクルージョン、ピット、キズ等）がないこと。

【０００４】

上記の要求に加えて、近年では、以下のような状況にある。

（５）ディスプレイの軽量化が要求され、ガラス自身も密度の小さいガラスが望まれる。

（６）ディスプレイの軽量化が要求され、基板ガラスの薄板化が望まれる。

【０００５】

（７）これまでのアモルファスシリコン（ａ－Ｓｉ）タイプの液晶ディスプレイに加え、若干熱処理温度の高い多結晶シリコン（ｐ－Ｓｉ）タイプの液晶ディスプレイが作製されるようになってきた（ａ－Ｓｉ：約３５０℃→ｐ－Ｓｉ：３５０～５５０℃）。

（８）液晶ディスプレイ作製熱処理の昇降温速度を速くして、生産性を上げたり耐熱衝撃性を上げるために、ガラスの熱膨張係数の小さいガラスが求められる。

【０００６】

一方、エッチングのドライ化が進み、耐ＢＨＦ性に対する要求が弱くなってきている。これまでのガラスは、耐ＢＨＦ性を良くするために、B_2O_3を６～１０モル％含有するガラスが多く用いられてきた。しかし、B_2O_3は歪点を下げる傾向がある。B_2O_3を含

有しないまたは含有量の少ない無アルカリガラスの例としては以下のようなものがある。

【０００７】

特開昭６２－１１３７３５にはB_2O_3を含有しない、SiO_2－Al_2O_3－ＳｒＯガラスが開示されているが、SiO_2を７７モル％以上含有するため、熔解に必要な温度が高く製造に困難を生ずる。

【０００８】

特開昭６２－１００４５０にはB_2O_3を含有しない、SiO_2－Al_2O_3－ＳｒＯ結晶化ガラスが開示されているが、SiO_2を６８モル％以上、かつ、Al_2O_3を１８モル％以上含有するため、熔解に必要な温度が高く製造に困難を生ずる。

【０００９】

特開昭６３－１７６３３２にはB_2O_3を０～５重量％含有するガラスが開示されているが、ＣａＯを１１モル％以上含有するため失透温度が高く、またＣａＯの原料である石灰石中の不純物リンを多く含有し、ガラス基板上に作製するトランジスタにリーク電流を生じさせるおそれがある。

【００１０】

特開平４－３２５４３５にはB_2O_3を０～３重量％含有するガラスが開示されているが、ＳｒＯとＣａＯをそれぞれ８モル％以上含有するため、５０～３００℃での熱膨張係数が40×10^{-7}／℃を超える。

【００１１】

特開平５－２３２４５８にはB_2O_3を０～５モル％含有するガラスが開示されているが、ＳｒＯを１５モル％以上含有するため、５０～３００℃での熱膨張係数が50×10^{-7}／℃を超える。

【００１２】

米国特許第５３２６７３０号明細書にはB_2O_3を０～５モル％含有するガラスが開示されているが、ＢａＯを１２モル％以上含有するため、熱膨張が大きく、密度も大きい。

【００１３】

特開平８－１０９０３７にはB_2O_3を０～８モル％含有するガラスが開示されており、「SiO_2を５５～６７重量％含有し、かつ、Al_2O_3を６～１４重量％含有するガラス」（ａ群）と「SiO_2を４９～５８重量％含有し、かつ、Al_2O_3を１６～２３重量％含有するガラス」（ｂ群）とに分けられるが、ａ群はSiO_2の含有量が多いため、SiO_2原料であるケイ砂が融液中に熔けきらず未融ケイ砂として熔け残る問題があり、ｂ群はAl_2O_3の含有量が多いため失透温度が著しく高くなる問題がある。

【００１４】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記欠点を解決し、歪点が高く、膨張が小さく、フロート成形できる無アルカリガラスを提供することにある。

【００１５】

【課題を解決するための手段】

本発明は、歪点が７００℃以上であって、５０～３００℃での熱膨張係数が40×10^{-7}／℃以下であって、酸化物基準のモル％表示で本質的に、SiO_2：６６～７２、Al_2O_3：１０～１４、B_2O_3：０～１．５、ＭｇＯ：０～１０、ＣａＯ：０～１０、ＳｒＯ：０～１０、ＢａＯ：０～１未満、ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯ：１４～２２からなり、P_2O_5、ＰｂＯ、As_2O_3、Sb_2O_3を実質的に含有せず、アルカリ金属酸化物を実質的に含有しない無アルカリガラスである。

【００１６】

【発明の実施の形態】

次に各成分の組成範囲について説明する。

SiO_2は６６％（モル％、以下特記ないかぎり同じ）未満では、歪点が充分に上がらず、かつ、熱膨張係数が増大し、密度が上昇する。７２％超では、熔解性が低下し、失透温度が上昇する。好ましくは６７～７１％である。

【００１７】
Al_2O_3はガラスの分相性を抑制し、熱膨脹係数を下げ、歪点を上げるが、１０％未満ではこの効果があらわれず、また、ほかの膨張を上げる成分を増加させることになるため、結果的に熱膨張が大きくなる。１４％超ではガラスの熔解性が悪くなったり、失透温度を上昇させるおそれがある。１０．５～１３．５％がより好ましい。
【００１８】
B_2O_3は必須ではないが、ガラスの熔解反応性をよくし、また、失透温度を低下させるため１．５％まで添加できる。しかし、多すぎると歪点が低くなる。したがって１％以下が好ましく、実質的に含有しないことが特に好ましい。
【００１９】
ＭｇＯは必須ではないが、アルカリ土類の中では膨張を高くせず、かつ歪点を過大には低下させないという特徴を有し、熔解性も向上させるため、含有できる。しかし、１０％を超えると、失透温度が上昇するおそれがある。８％以下がより好ましい。
【００２０】
ＣａＯは必須ではないが、ＭｇＯに次いでアルカリ土類中では膨張を高くせず、かつ歪点を過大には低下させないという特徴を有し、熔解性も向上させるため、含有できる。しかし、１０％を超えると、失透温度が上昇したりＣａＯ原料である石灰石（$CaCO_3$）中の不純物であるリンが、多く混入するおそれがある。８％以下がより好ましく、特に好ましくは５％以下である。
【００２１】
ＳｒＯは必須ではないが、ガラスの失透温度を上昇させず熔解性を向上させるため、含有できる。しかし、１０％を超えると膨脹係数が増大するおそれがある。好ましくは８％以下である。
【００２２】
ＢａＯは必須ではないが熔解性向上のために含有できる。しかし、多すぎるとガラスの膨張と密度を過大に増加させるので１％未満とする。実質的に含有しないことが好ましい。
【００２３】
ＭｇＯ、ＣａＯ、ＳｒＯ、ＢａＯは合量で１４％よりも少ないと、熔解性に乏しく、２２％よりも多いと、熱膨張係数を小さくできないという難点が生じるおそれがある。好ましくはＢａＯを実質的に含まず、１５～２１％である。
【００２４】
なお、本発明のガラスは、パネル製造時にガラス表面に設ける金属ないし酸化物薄膜の特性劣化を生じさせないために、アルカリ金属酸化物を不純物レベルを超えて（すなわち実質的に）含有しない。また、同様の理由で、P_2O_5を実質的に含有しない。さらに、ガラスのリサイクルを容易にするため、ＰｂＯ、As_2O_3、Sb_2O_3は実質的に含有しない。
【００２５】
本発明の無アルカリガラスは上記成分以外にガラスの熔解性、清澄性、成形性を改善するため、ＺｎＯ、Fe_2O_3、SO_3、Ｆ、Ｃｌ、SnO_2を総量で５％以下添加できる。
【００２６】
本発明の無アルカリガラスは、歪点が７００℃以上であり、パネル製造時の熱収縮を抑えられる。本発明のガラスにおいて、好ましくは歪点は７２０℃以上である。
【００２７】
また本発明の無アルカリガラスは、５０～３００℃での熱膨張係数が40×10^{-7}／℃以下であり、耐熱衝撃性が大きく、パネル製造時の生産性を高くできる。本発明の無アルカリガラスにおいて、５０～３００℃での熱膨張係数は30×10^{-7}～40×10^{-7}／℃であることが好ましい。
【００２８】
さらに、本発明の無アルカリガラスは、密度が２．７０ｇ／ｃｃ以下であることが好ましく、より好ましくは２．６５ｇ／ｃｃ以下である。

【００２９】
また、本発明の無アルカリガラスは、粘度ηが10^2ポイズとなる温度T_2が１７７０℃以下、好ましくは１７３０℃以下になっているため、熔解が比較的容易である。
【００３０】
さらに、本発明のガラスは粘度ηが10^4ポイズとなる温度T_4が１３７０℃以下、好ましくは１３４０℃以下であるうえ、この温度T_4が失透温度以上になっているのでフロート法による成形ができる。
【００３１】
本発明のガラスは、例えば次のような方法で製造できる。通常使用される各成分の原料を目標成分になるように調合し、これを熔解炉に連続的に投入し、１５００～１６００℃に加熱して熔融する。この熔融ガラスをフロート法により所定の板厚に成形し、徐冷後切断する。
【００３２】
【実施例】
以下において例１～２２は実施例、例２３、２４は比較例である。
各成分の原料を目標組成になるように調合し、白金坩堝を用いて１５００～１６００℃の温度で熔解した。熔解にあたっては、白金スターラを用い撹拌しガラスの均質化を行った。次いで熔解ガラスを流し出し、板状に成形後徐冷した。
【００３３】
表１～３には、ガラス組成（単位：モル％）と５０～３００℃での熱膨脹係数（単位：×10^{-7}／℃）、歪点（単位：℃）、密度（単位：ｇ／ｃｃ）、高温粘性値として、熔解性の目安となる温度T_2（log η＝２、すなわち粘度が10^2ポイズとなる温度、単位：℃）とフロート成形性の目安となる温度T_4（log η＝４、すなわち粘度が10^4ポイズとなる温度、単位：℃）、失透温度（単位：℃）、を示す。表４～６には各例の組成を重量％で示す。
【００３４】
表から明らかなように、実施例のガラスはいずれも、熱膨脹係数は４０×10^{-7}／℃以下と低く、歪点も７００℃以上と高く、高温での熱処理に充分耐えうることがわかる。
【００３５】
熔解性の目安となる温度T_2も比較的低く熔解が容易であり、成形性の目安となる温度T_4は失透温度以上になっており、成形時に失透が生成するなどのトラブルがないと考えられる。
【００３６】
例２３はＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯが多いため、熱膨張係数が大きくなっている。また、ＣａＯおよびAl_2O_3が多いため、失透温度がT_4より高く、フロート成形に適していない。例２４はAl_2O_3が少なく、ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯが多いため、歪点が７００℃に満たない。
【００３７】
【表１】

モル%	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO_2	69.0	67.0	68.0	70.0	71.0	72.0	69.0	69.0	69.0
Al_2O_3	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	10.5	11.5	13.5
B_2O_3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MgO	6.2	6.8	6.5	5.8	5.5	5.2	6.8	6.5	7.0
CaO	6.2	6.8	6.5	5.8	5.5	5.2	6.8	6.5	3.5
SrO	6.2	6.8	6.5	5.8	5.5	5.2	6.8	6.5	7.0
熱膨張係数	37	40	38	36	34	33	40	38	35
密度	2.61	2.66	2.63	2.59	2.57	2.54	2.64	2.63	2.59
歪点	740	730	740	740	750	750	710	730	750
T_2	1710	1670	1690	1730	1750	1770	1710	1710	1710
T_4	1330	1320	1330	1340	1350	1370	1330	1330	1330
失透温度	1310	1310	1310	1310	1310	1330	1210	1260	1310

【００３８】
【表２】

モル%	１０	１１	１２	１３	１４	１５	１６	１７	１８
SiO_2	70.0	69.0	69.0	69.0	69.0	69.0	69.0	69.0	66.0
Al_2O_3	13.0	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
B_2O_3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.5
MgO	0.0	3.0	9.0	9.3	4.8	9.3	7.8	4.8	6.7
CaO	8.5	7.8	4.8	0.0	9.0	9.3	7.8	4.8	6.7
SrO	8.5	7.8	4.8	9.3	4.8	0.0	3.0	9.0	6.7
熱膨張係数	40	40	34	35	37	33	35	39	40
密度	2.66	2.65	2.57	2.63	2.61	2.52	2.56	2.66	2.65
歪点	750	740	750	750	740	740	740	740	720
T_2	1730	1730	1730	1730	1730	1730	1730	1730	1680
T_4	1340	1340	1340	1340	1340	1340	1340	1340	1330
失透温度	1330	1330	1310	1310	1310	1330	1330	1310	1310

【００３９】
【表３】

モル%	１９	２０	２１	２２	２３	２４
SiO_2	69.0	69.0	69.0	69.0	58.5	70.2
Al_2O_3	12.5	12.5	12.5	12.5	14.9	5.1
B_2O_3	1.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
MgO	5.8	6.0	6.0	5.9	5.4	9.1
CaO	5.8	6.0	6.0	5.9	11.5	6.0
SrO	5.8	6.0	6.0	5.9	5.6	8.0
BaO	0.0	0.0	0.4	0.8	1.0	0.9
熱膨張係数	36	37	37	38	51	48
密度	2.59	2.60	2.62	2.63	2.84	2.72
歪点	730	740	740	730	728	693
T_2	1680	1670	1710	1710	1450	1620
T_4	1330	1320	1330	1330	1160	1300
失透温度	1300	1310	1310	1300	1240	1280

【００４０】
【表４】

重量%	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO_2	62.3	60.4	61.3	63.3	64.2	65.2	63.0	62.6	61.6
Al_2O_3	19.2	19.1	19.1	19.2	19.2	19.2	16.3	17.7	20.5
B_2O_3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MgO	3.7	4.1	3.9	3.5	3.3	3.1	4.2	4.0	4.2
CaO	5.2	5.7	5.5	4.9	4.6	4.4	5.8	5.5	2.9
SrO	9.6	10.6	10.1	9.1	8.6	8.1	10.8	10.2	10.8

【００４１】
【表５】

重量%	１０	１１	１２	１３	１４	１５	１６	１７	１８
SiO_2	61.1	61.2	63.4	61.4	62.7	65.7	64.0	60.9	59.4
Al_2O_3	19.2	18.8	19.5	18.9	19.3	20.2	19.7	18.7	19.1
B_2O_3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.6
MgO	0.0	1.8	5.5	5.5	2.9	5.9	4.8	2.8	4.0
CaO	6.9	6.4	4.1	0.0	7.6	8.2	6.7	3.9	5.6
SrO	12.8	11.8	7.5	14.2	7.4	0.0	4.8	13.7	10.3

【００４２】
【表６】

重量%	１９	２０	２１	２２	２３	２４
SiO_2	62.3	62.3	62.0	61.7	50.3	65.5
Al_2O_3	19.1	19.2	19.1	19.0	21.7	8.1
B_2O_3	1.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
MgO	3.5	3.6	3.6	3.5	3.1	6.1
CaO	4.9	5.1	5.1	4.9	9.2	5.2
SrO	9.1	9.3	9.3	9.1	13.0	12.9
BaO	0.0	0.0	0.9	1.8	2.2	2.2

【００４３】
【発明の効果】
本発明の無アリカリガラスは、歪点が高く、フロート法による成形ができ、ディスプレイ用基板、フォトマスク用基板等の用途に好適である。