

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5377834号
(P5377834)

(45) 発行日 平成25年12月25日(2013.12.25)

(24) 登録日 平成25年10月4日(2013.10.4)

(51) Int.Cl.	F 1
CO3C 3/091 (2006.01)	CO3C 3/091
CO3C 3/095 (2006.01)	CO3C 3/095
GO9F 9/30 (2006.01)	GO9F 9/30 310
HO1J 29/86 (2006.01)	HO1J 29/86 Z
GO2F 1/1333 (2006.01)	GO2F 1/1333 500

請求項の数 15 外国語出願 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2007-86888 (P2007-86888)
(22) 出願日	平成19年3月29日 (2007.3.29)
(65) 公開番号	特開2007-269625 (P2007-269625A)
(43) 公開日	平成19年10月18日 (2007.10.18)
審査請求日	平成21年12月25日 (2009.12.25)
(31) 優先権主張番号	102006016257.9
(32) 優先日	平成18年3月31日 (2006.3.31)
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)

(73) 特許権者	504299782 ショット アクチエンゲゼルシャフト S ch o t t AG ドイツ連邦共和国 マインツ ハッテンベルクシュトラーセ 10 H a t t e n b e r g s t r . 1 0 , D - 5 5 1 2 2 M a i n z , G e r m a n y
(74) 代理人	100087701 弁理士 稲岡 耕作
(74) 代理人	100103517 弁理士 岡本 寛之
(74) 代理人	100101328 弁理士 川崎 実夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アルミニノホウ珪酸ガラス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱膨張係数 CTE が、 $3.3 \times 10^{-6} / K$ 以下であり、重量 % で、

SiO ₂	58 ~ 70
Al ₂ O ₃	17 ~ 18
B ₂ O ₃	5 ~ 15
MgO	0 ~ 9
CaO	2 ~ 12
BaO	0.1 ~ 5
SnO ₂	0 ~ 1
As ₂ O ₃	0 ~ 2

の組成を有するアルミニノホウ珪酸ガラスであって、

前記ガラスは、任意の不純物に含まれる場合を除いてアルカリ酸化物および酸化ストロンチウムを含まず、重量 % で、 SiO₂ · B₂O₃ / Al₂O₃ 比率が 32 ないし 38 であり、粘度の常用対数が 4 ないし 2 の範囲、すなわち、粘度が 10^4 dPa s ないし 10^2 dPa s の範囲において、粘度曲線の平均勾配は、 $-5.50 \times 10^{-3} \log(dPa s) / K$ 以下であるアルミニノホウ珪酸ガラス。

【請求項 2】

重量 % で、 SiO₂ · B₂O₃ / Al₂O₃ 比率が、 33 ないし 37 である請求項 1 に記載のアルミニノホウ珪酸ガラス。

【請求項 3】

0 ~ 10 重量%の紫外線放射をブロックするための酸化物を有する請求項 1 または 2 に記載のアルミニノホウ珪酸ガラス。

【請求項 4】

重量%で、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比率が、3.2ないし3.6である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のアルミニノホウ珪酸ガラス。

【請求項 5】

重量%で、

SiO_2	58 ~ 70	10
Al_2O_3	17 ~ 18	
B_2O_3	9.5 ~ 11	
MgO	1 ~ 4	
CaO	3 ~ 6	
BaO	> 3 ~ 4	
SnO_2	0 ~ 1	
As_2O_3	0 ~ 2	
前記不純物	0.5 未満	

の組成を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のアルミニノホウ珪酸ガラス。

【請求項 6】

前記不純物中に含まれる前記アルカリ酸化物含有量および酸化ストロンチウム含有量が、いずれも 0.1 重量% 未満である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のアルミニノホウ珪酸ガラス。 20

【請求項 7】

前記熱膨張係数 CTE が $3.2 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ 未満である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のアルミニノホウ珪酸ガラス。

【請求項 8】

変形温度 T_g が 710 より高い、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のアルミニノホウ珪酸ガラス。

【請求項 9】

基板ガラスとして、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のアルミニノホウ珪酸ガラスの使用。

30

【請求項 10】

LCD TFT ディスプレイ、または非自己放射システムにおける平面型画面ディスプレイのバックライトを伴うディスプレイにおける、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のアルミニノホウ珪酸ガラスの使用。

【請求項 11】

0 ~ 5 重量%の紫外線放射をブロックするための酸化物を有する請求項 1 または 2 に記載のアルミニノホウ珪酸ガラス。

【請求項 12】

前記紫外線放射をブロックするための酸化物が、 Fe_2O_3 、 TiO_2 および CeO_2 からなる群から選択される少なくとも一種である、請求項 11 に記載のアルミニノホウ珪酸ガラス。 40

【請求項 13】

重量%で、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比率が、3.3ないし3.55である、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のアルミニノホウ珪酸ガラス。

【請求項 14】

前記不純物中に含まれる前記アルカリ酸化物含有量および酸化ストロンチウム含有量が、いずれも 0.01 重量% 未満である、請求項 6 に記載のアルミニノホウ珪酸ガラス。

【請求項 15】

変形温度 T_g が 715 より高い、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のアルミニノホウ珪酸ガラス。 50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有利な処理に最適な特性を有するアルカリを含まないアルミニノホウ珪酸ガラス、および、このようなガラスの有利な使用に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、液晶ディスプレイはより広く一般に普及している。TFT液晶ディスプレイ（アクティブマトリクス薄膜トランジスタ液晶ディスプレイ）は特に、低密度で消費電力が低く、したがってたとえば、ノートパソコン、平面型画面、デジタルカメラなど多岐にわたり適用されている。いずれの場合においてもディスプレイ基板は通常、ガラス板からなる。

【0003】

このような基板は高い基準を満たすものでなければならない。かかるガラスは、高い耐熱衝撃性、および平面型画面の生産に使用される刺激性化学物質に対する高い抵抗に加え、広いスペクトル領域（可視光線、紫外線）、高い透明性、および重量を削減するための低密度が必要とされる。さらに例えば、TFTディスプレイなどの半導体集積回路の基板材料として使用する場合、ガラスはシリコン薄膜材料に熱的に適合されるものであることが必要である。主に結晶質のシリコン層が700以上 の温度で高温処理され、またはCVD法で直接蒸着される場合、可能であれば、 $3.2 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ 以下の低い熱膨張係数を有する基板が必要である。ディスプレイおよび光起電技術分野において、このガラスを適用するための他の条件としては、アルカリイオンを有しないことがあげられる。生産に関する許容値は好ましくは、1000 ppm未満であり、100 ppm未満であるべきである。

【0004】

また適切なガラスは、費用効率的な方法で商業的に生産されうる十分なレベルの品質の（気泡、結節、吸蔵を有しない）ものであることもまた望ましい。例えば、フロートガラスプラント法またはガラスドロー法（ダウンドロー法、オーバーフロー溶融法など）があげられる。表面うねりが少なく、条痕のない薄い（<1mm）基板のドロー工程での生産において、特に、ガラスが高い失透安定性を有することが必要である。生産中の半導体微小構造における基板の、いかなる不利な圧縮をも打ち消すために、特にTFTディスプレイの場合においては、ガラスはさらに、適当な温度依存粘度曲線を有する必要がある。このことはつまり、その熱工程および形態安定性に関して、融解および処理範囲における高すぎない程度の粘度、ならびに、充分に高い変形（転移）温度、すなわちTg 700を有することを意味する。

【0005】

ディスプレイを大量生産するために近年、最適化粘度曲線が望ましいものとなっている。VA (10^4 dPa s) を越える粘度における温度はできる限り低くあるべきである。VAと約 $10^{1.9} \text{ dPa s}$ の粘度との間の範囲は特に関連性が高い。例えば、 10^4 dPa s と 10^2 dPa s との間の範囲（対数が4と2との間）では、温度の上昇中に粘度が急激に減少することが必要とされる。すなわち、ガラスはこの範囲ではできるだけ「短い」べきである。

【0006】

たとえば液晶ディスプレイおよびTFT液晶ディスプレイなどのディスプレイへ適用する場合、適当なガラスが従来技術において基本的に知られている。

58~65重量%の SiO_2 、6~10.5重量%の B_2O_3 、14~25重量%の Al_2O_3 、0重量%以上3重量%未満の MgO 、0~9重量%の CaO 、3重量%より大きく8重量%以下の BaO を含む、アルカリを含まないアルミニノホウ珪酸ガラスは、下記特許文献1において既知であり、例えば、 MgO 、 CaO 、 BaO および ZnO の含有量合計は、0以上2未満である。

10

20

30

40

50

【0007】

しかしながらここで、 10^4 dPa^sないし 10^2 dPa^sの範囲を超える粘度の減少は不十分であると考えられる。

高い弾性率と高い特定の弾性率とを有する他の多くのアルミニノホウ珪酸ガラスは、下記特許文献2で既知である。

しかしながらこれらのガラスの変形温度は一貫して、不利であると考えられている700未満である。

【0008】

他のアルカリを含まないアルミニノホウ珪酸ガラスは下記特許文献3で既知であるが、この粘度曲線は処理に最適なものではない。

10

【特許文献1】独国特許出願公開第10000836号明細書

【特許文献2】米国特許第6,537,937号明細書

【特許文献3】国際公開パンフレット第02/060831号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

したがって本発明の目的は、 10^4 dPa^sと 10^2 dPa^sとの間の最適化された粘度曲線を有するアルカリを含まないアルミニノホウ珪酸ガラスを提供することである。ガラスはディスプレイ、例えば液晶ディスプレイおよびTFT液晶ディスプレイの基板ガラスとして適用されるものとして最も適している。

20

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の目的は、CTE $3.3 \times 10^{-6} / K$ の熱膨張率と以下の構成材料(重量%)とを有するアルミニノホウ珪酸ガラスによって達成される。

SiO ₂	58 ~ 70
Al ₂ O ₃	17 ~ 18
B ₂ O ₃	5 ~ 15
MgO	0 ~ 9
CaO	2 ~ 12
BaO	0.1 ~ 5
SrO	0 ~ 4
SnO ₂	0 ~ 1
As ₂ O ₃	0 ~ 2

30

前記ガラスは、任意の不純物に含まれる場合を除いて酸化ストロンチウムおよびアルカリ酸化物を含まず、SiO₂ · B₂O₃ / Al₂O₃ 比率(重量%)は32ないし38であり、粘度の常用対数が4ないし2(すなわち、 10^4 dPa^sないし 10^2 dPa^sの粘度)の範囲における粘度曲線の平均勾配は、 $-5.50 \times 10^{-3} \log(dPa^s) / K$ 以下である。

【0011】

本発明の問題はこのような態様で完全に解決される。

40

本発明によるガラスは、すなわち、粘度の常用対数が4ないし2(すなわち、粘度が 10^4 dPa^sと 10^2 dPa^sとの間)であるときに、粘度曲線の平均勾配が、 $-5.50 \times 10^{-3} \log(dPa^s) / K$ 以下であるという点で特徴付けられる。したがって本発明によるガラスは、対象となる 10^4 dPa^sないし 10^2 dPa^sの範囲において特に短い。

【0012】

このことは特に優れた加工性をもたらし、さらに、700を超える、好ましくは710を超える高い変形温度をもたらす。熱膨張係数CTEは、 $3.3 \times 10^{-6} / K$ の好ましい範囲に属している。本発明によるガラスはまた、 2500 kg/m^3 未満、好ましくは 2450 kg/m^3 未満の低密度を有する。この所望の粘度曲線はSiO₂、B₂O

50

Al_2O_3 の特定の比率により、ならびに酸化ストロンチウムを含まないガラスにより達成される。

【0013】

本発明の好ましい展開において、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ の好ましい比率は、33ないし37である。

また、本発明によるガラスは、0～10重量%、好ましくは0～5重量%の紫外線放射をブロックするための酸化物を含んでもよい。これらの酸化物は例えば、 Fe_2O_3 、 TiO_2 または CeO_2 であってもよい。

【0014】

本発明の好ましい展開では、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ (重量%) 比は、3.2～3.6であり、好ましくは3.3～3.55である。

他の有利な実施形態において、本発明によるガラスは以下の組成(重量%)を有する。

SiO_2 58～70

Al_2O_3 17～18

B_2O_3 9.5～11

MgO 1～4

CaO 3～6

BaO >3～4 (3より大きく、4以下)

SnO_2 0～1

As_2O_3 0～2

不純物 <0.5、好ましくは <0.1

アルカリ酸化物および酸化ストロンチウム含有量は、いずれも好ましくは0.1重量%未満、好ましくは0.01重量%未満である。

【0015】

本発明の1つの好ましい展開では、熱膨張係数 CTE は $3.2 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ 未満である。

これによりガラスは、所望の膨張特性に確実に、より適合させることができるようになる。

変形温度 T_g は710より大きいことが好ましい。

【0016】

これによりガラスは、ディスプレイに使用するための処理中に起こりうる種々の工程に対する高い抵抗(耐性)を生じることになる。

特に本発明によるガラスは、OLED、AMOLED(アクティブマトリクスOLED)、FED(フィールド・エミッション・ディスプレイ)、SED(表面電界ディスプレイ)の基板ガラスとして、ならびにフィルタ、カラーフィルタとして、およびTFTのカラーフィルタとして適切である。

【0017】

本発明によるガラスはまた、LCD TFTディスプレイでの使用において有利であり、非自己放射システムにおける、平面型画面ディスプレイのバックライトを伴うディスプレイでの使用においてもまた有利である。特に、FFL(平坦な蛍光灯)と、特に外部電極を有するEEFL(外部電極蛍光灯)システムの板ガラスとしての使用において有利である。

【0018】

本発明によるガラスは好ましくは、フロート製法で生産されてもよい。ダウンドロー工程、特にオーバーフロー溶融工程を用いてガラスを生産することは、可能かつ有利である。

上述された、および以下で説明される本発明の特徴は、それぞれの場合で特定された組み合わせにのみ適用されるものではなく、本発明の範囲から逸脱することなく、他の組み合わせまたは単独で適用されるものであることは自明である。

【0019】

10

20

30

40

50

本発明のさらなる特徴および利点は、以下に示される好ましい実施形態の説明から導き出されるものである。

【実施例】

【0020】

本発明によるガラスは好ましくは、以下の組成（重量%）を有する。

SiO₂ 58 ~ 65

Al₂O₃ 17 ~ 18

B₂O₃ 9.5 ~ 11

MgO 1 ~ 4

CaO 3 ~ 6

BaO > 3 ~ 4 (3より大きく、4以下)

SnO₂ 0 ~ 1

As₂O₃ 0 ~ 2

SiO₂ · B₂O₃ / Al₂O₃ 比率（重量%）は32ないし38の範囲である。

【0021】

-5.50 · 10⁻³ log (d Pas) / K以下の平均粘度曲線勾配は、粘度の常用対数が4と2との間（粘度が10⁴ d Pasと10² d Pasとの間）にあるときに達成され、したがってこれにより、特に優れた加工性を示す。

表1は本発明（実施例A1）にしたがったガラスの組成と特徴的な特性とを示す。表はさらに比較例V1およびV2を含むが、これらのガラスは本発明に属するものではなく、その組成は特に、シリコン含有量、酸化アルミニウム含有量、酸化ホウ素含有量、およびこれらの酸化物のそれぞれの比率に関して、本発明のガラスから逸脱するものである。

【0022】

本発明のガラスA1はSiO₂ · B₂O₃ / Al₂O₃ 比率が36.80（重量%）であり、酸化ストロンチウムおよびアルカリ酸化物を含まない。

また、密度は2.5 g · cm⁻³未満であり、変形温度Tgは700よりかなり上の719である。

粘度の対数が4と2との間の範囲で、-5.58 · 10⁻³ log (d Pas) / Kであり、したがって処理には特に好ましい範囲内である。

【0023】

熱膨張係数もまた、3.15 · 10⁻⁶ / Kで好ましい範囲内である。

これとは対照的に、2つの比較例でのガラスV1およびV2の挙動（V1の場合には38.72であり、V2の場合には40.75であるSiO₂ · B₂O₃ / Al₂O₃ 比率）は、本発明によると範囲外であり、対象となる範囲ではるかに短い。

【0024】

10

20

30

【表1】

表1

実施例 / 比較例	A 1	V 1	V 2
組成 (重量%)			
SiO ₂	61. 15	63. 15	63. 7
Al ₂ O ₃	17. 45	15. 9	16. 1
B ₂ O ₃	10. 5	9. 75	10. 3
MgO	2. 8	2. 8	0. 2
CaO	4. 7	5	7. 8
SrO	—	—	0. 8
BaO	3. 2	3. 2	—
SnO ₂	0. 2	0. 2	—
As ₂ O ₃	—	—	1. 1
α (10 ⁻⁶ /K) (20~300°C)	3. 15	3. 22	23. 21
T _g (°C)	719	709	716
ρ (Kg/m ³)	2428. 1	2426. 7	2381
$\eta = 10^4$ dPas の T ₄ (°C)	1304	1308	1324
$\eta = 10^3$ dPas の T ₃ (°C)	1458	1469	1490
$\eta = 10^2$ dPas の T ₂ (°C)	1662	1687	1717
$\eta = 10^{1.9}$ dPas の T _{1.9} (°C)	1692	1720	1750
温度差 T _{1.9} - T ₄ (K)	388	412	426
A (フォーゲルーフアルチャ—タマン係数)	-4. 063	-3. 642	-3. 422
B VFT係数	8756. 7	8167. 7	7912
T ₀ VFT係数	217. 8	239. 6	258. 1
ヤング係数 (GPa)	78	76	70
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 比率	3. 50	3. 97	3. 96
SiO ₂ ・B ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ 比率	36. 80	38. 72	40. 75
10 ² dPas ないし 10 ⁴ dPas の範囲での平均勾配 (\log (dPas)/K)	-5. 58	-5. 28	-5. 28
	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-3}$

10

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 ヨエルク フェヒナー

ドイツ連邦共和国, 55118 マインツ, ヒンデンブルクシュトラーセ 43番地

(72)発明者 ペーター ブリクス

ドイツ連邦共和国, 55116 マインツ, シュタットハウスシュトラーセ 17番地

審査官 山田 貴之

(56)参考文献 特開2001-220174 (JP, A)

特開2001-261366 (JP, A)

特表2004-531443 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 1/00 - 14/00

INTERGLAD