

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4273566号
(P4273566)

(45) 発行日 平成21年6月3日(2009.6.3)

(24) 登録日 平成21年3月13日(2009.3.13)

(51) Int.Cl.	F 1
C03B 18/02	(2006.01)
C03C 3/062	(2006.01)
C03C 3/064	(2006.01)
C03C 3/066	(2006.01)
C03C 3/068	(2006.01)

C03B 18/02
C03C 3/062
C03C 3/064
C03C 3/066
C03C 3/068

CO3B 18/02
CO3C 3/062
CO3C 3/064
CO3C 3/066
CO3C 3/068

請求項の数 6 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-105651
(22) 出願日 平成11年4月13日(1999.4.13)
(65) 公開番号 特開2000-302474(P2000-302474A)
(43) 公開日 平成12年10月31日(2000.10.31)
審査請求日 平成17年12月5日(2005.12.5)

(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 柳沢 修
神奈川県横浜市鶴見区末広町1丁目1番地
旭硝子株式会社内
(72) 発明者 林 泰夫
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番
地 旭硝子株式会社内
(72) 発明者 酒本 修
神奈川県横浜市鶴見区末広町1丁目1番地
旭硝子株式会社内
(72) 発明者 向井 隆司
神奈川県横浜市鶴見区末広町1丁目1番地
旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ディスプレイ基板用フロートガラス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

溶融スズの上に溶融ガラスを浮上搬送しながら板状に成形されたフロートガラスであつて、SiO₂を39～66重量%含有し、前記溶融スズと接触した表面について測定された下記スズ相対濃度C₀が0.046以下であつて、前記C₀に対し、前記溶融スズと接触した表面をイオンビームによりスピッタエッチングして得た新表面について前記C₀の場合と同じ方法により測定された前記新表面のスズ相対濃度CがC₀×0.5となるときの前記スピッタエッティングの深さ(スズ相対濃度半減深さ)dが、0.7nm以下であるディスプレイ基板用フロートガラス。

スズ相対濃度C₀: X線光電子分光法によって測定されたS_n_{3d5/2}軌道由来の単位時間当たりの光電子数N_{Sn}とSi_{2p}軌道由来の単位時間当たりの光電子数N_{Si}とから下記式1により計算される値。

$$C_0 = N_{Sn} / (14.08 N_{Si} + N_{Sn}) \cdots \text{式1}$$

【請求項2】

実質的に重量%表示で、

SiO ₂	39～66、
Al ₂ O ₃	0～20、
B ₂ O ₃	0～15、
Li ₂ O	0～2、
Na ₂ O	0～12、

10

20

K ₂ O	0 ~ 20、	
MgO	0 ~ 7、	
CaO	0 ~ 15、	
SrO	0 ~ 21、	
BaO	0 ~ 32、	
ZnO	0 ~ 12、	
ZrO ₂	0 ~ 20、	
TiO ₂ + Bi ₂ O ₃	0 ~ 2、	
CeO ₂	0 ~ 2、	
Fe ₂ O ₃ + CoO ₃ + NiO	0 ~ 2、	10
SO ₃ + Sb ₂ O ₃	0 ~ 2、	

からなる請求項1に記載のディスプレイ基板用フロートガラス。

【請求項3】

歪点が550以上である請求項2に記載のディスプレイ基板用フロートガラス。

【請求項4】

50 ~ 350における平均線膨張係数が 80×10^{-7} /以上である請求項2または3に記載のディスプレイ基板用フロートガラス。

【請求項5】

溶融ガラスをフロートバス内の溶融スズの上に浮上搬送しながら板状に成形するディスプレイ基板用フロートガラスの製造方法であって、フロートバスに流入する前記溶融ガラスの粘度が $10^{4.0} \sim 10^{5.5}$ P、フロートバスから引出される溶融ガラスの粘度が $10^{8.2} \sim 10^{11.5}$ P、かつ溶融ガラスのフロートバス内滞在時間が3 ~ 20分であるディスプレイ基板用フロートガラスの製造方法。

【請求項6】

前記ディスプレイ基板用フロートガラスが請求項1 ~ 4のいずれかに記載のディスプレイ基板用フロートガラスである請求項5に記載のディスプレイ基板用フロートガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プラズマディスプレイ基板、液晶ディスプレイ基板、等のディスプレイ基板に用いられるフロートガラスに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、大型カラーディスプレイ装置として陰極線管が広く用いられているが、たとえば40インチ程度またはそれ以上の大型カラーディスプレイ装置に用いる場合陰極線管ガラスの重さが問題となる。そのため、薄型平板型ガス放電表示パネルの1種であるカラープラズマディスプレイパネル(以下PDPという。)が注目を集め、その開発が精力的に行われている。

【0003】

PDPは、前面ガラス基板、背面ガラス基板および隔壁によりセルが区画形成されており、セル中でプラズマ放電を発生させることによりセル内壁の蛍光体層が発光し画像を形成する。

PDPのディスプレイ基板、すなわち前面ガラス基板および背面ガラス基板には、ガラス基板の大型化が容易であり、かつ平坦性・均質性にすぐれるフロートガラスが使用されている。通常はソーダライムシリカガラスのフロートガラス(以下ソーダライムシリカ・フロートガラスという。)が用いられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

PDPの背面ガラス基板には、プラズマ放電を発生させるためのストライプ状の電極(デ

10

20

30

40

50

ータ電極)が形成されている。データ電極は通常は銀からなり、銀ペーストをガラス基板上にスクリーン印刷法により塗布後550~600で焼成して形成される。

【0005】

しかし、ソーダライムシリカ・フロートガラスからなるガラス基板の、溶融スズと接触していた表面(ボトム面)に直接銀ペーストを塗布して焼成すると、銀は銀イオンとなってガラス基板表面に拡散する。ボトム面には、溶融ガラスを板状に成形してフロートガラスとする際に溶融スズから拡散侵入したスズが存在し、前記銀イオンは前記スズにより還元されて銀コロイドとなり、コロイド発色を呈する。なお通常は、溶融スズと接触していない表面よりも平滑なボトム面にデータ電極が形成される。

【0006】

特開平10-255669には研磨によってガラス基板表面の異質層を除去する方法が開示されている。

しかし上で述べた方法には工程を増加させる問題があった。

本発明は、以上の課題を解決するディスプレイ基板用フロートガラスおよびその製造方法の提供を目的とする。

【0008】

本発明における第1発明は、溶融スズの上に溶融ガラスを浮上搬送しながら板状に成形されたフロートガラスであって、 SiO_2 を39~66重量%含有し、前記溶融スズと接触した表面について測定された下記スズ相対濃度 C_0 が0.046以下であって、前記 C_0 に対し、前記溶融スズと接触した表面をイオンビームによりスパッタエッチングして得た新表面について前記 C_0 の場合と同じ方法により測定された前記新表面のスズ相対濃度 C が $C_0 \times 0.5$ となるときの前記スパッタエッチングの深さ(スズ相対濃度半減深さ) d が、0.7nm以下であるディスプレイ基板用フロートガラスを提供する。

スズ相対濃度 C_0 ：X線光電子分光法によって測定された $\text{Sn}_{3d5/2}$ 軌道由来の単位時間当たりの光電子数 N_{Sn} と Si_{2p} 軌道由来の単位時間当たりの光電子数 N_{Si} から下記式1により計算される値。

$$C_0 = N_{\text{Sn}} / (14.08 N_{\text{Si}} + N_{\text{Sn}}).$$

【0009】

また、本発明の第2発明は、溶融ガラスをフロートバス内の溶融スズの上に浮上搬送しながら板状に成形するディスプレイ基板用フロートガラスの製造方法であって、フロートバスに流入する前記溶融ガラスの粘度が $10^{4.0} \sim 10^{5.5}$ P、フロートバスから引出される溶融ガラスの粘度が $10^{8.2} \sim 10^{11.5}$ P、かつ溶融ガラスのフロートバス内滞在時間が3~20分であるディスプレイ基板用フロートガラスの製造方法を提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明における溶融スズは、溶融スズ合金も含む。

【0011】

本発明において、フロートガラスの溶融スズと接触していた表面、すなわちボトム面のスズ相対濃度 C_0 は以下のようにして測定した。

フロートガラスのボトム面についてX線光電子分光法(XPS)により、 $\text{Sn}_{3d5/2}$ 軌道と Si_{2p} 軌道に対応する光電子スペクトルを測定する。前記光電子スペクトルからバックグラウンドを除去して、 $\text{Sn}_{3d5/2}$ 軌道と Si_{2p} 軌道とに対応する光電子ピークの面積を求め、これらをそれぞれ $\text{Sn}_{3d5/2}$ 軌道由来の単位時間当たりの光電子数 N_{Sn} 、 Si_{2p} 軌道由来の単位時間当たりの光電子数 N_{Si} とする。バックグラウンドの除去は、 $\text{Sn}_{3d5/2}$ 軌道と Si_{2p} 軌道とに対応する光電子ピークに対して同一の関数を用いて行う。

【0012】

スズ相対濃度 C_0 は N_{Sn} および N_{Si} を用いて次式により計算する。

$$C_0 = (N_{\text{Sn}} / 486.028) / [(N_{\text{Si}} / 34.52) + (N_{\text{Sn}} / 486.028)]$$

]

$$= N_{\text{Sn}} / (14.08 N_{\text{Si}} + N_{\text{Sn}}).$$

10

20

30

40

50

ここで、486.028および34.52はそれぞれSn、Siに対する相対感度係数である。

【0013】

本発明者はPHI社製5500型XPS装置を用いて上記測定を行った。このXPS装置では、X線モノクロメータで単色化した14kV、300WのAlK α 線が試料に照射される。また、試料から放出された光電子の検出は、試料表面に対する検出角が70°の条件で直径0.8mmの試料表面領域について行われる。

【0014】

本発明の第1発明のディスプレイ基板用フロートガラスにおけるボトム面のスズ相対濃度C₀は0.046以下である。0.046超では前記コロイド発色が顕著となる。好みくは0.035以下、より好みくは0.034以下である。

10

【0015】

本発明において、スズ相対濃度半減深さdは以下のようにして測定した。

3keVのArイオンビームを用い、ボトム面の7mm×7mmの領域についてスパッタエッチングを行う。なお、このときのスパッタエッチング速度は65nm/分であり、スパッタエッチングの深さは、スパッタエッチング時間とスパッタエッチング速度の積である。

次に、スパッタエッチングによってあらわれた新表面について、前記C₀の場合と同じ方法によりスズ相対濃度Cを測定する。

CがC₀×0.5となるときのスパッタエッチングの深さをスズ相対濃度半減深さdとする。

20

【0016】

本発明の第1発明のディスプレイ基板用フロートガラスにおけるボトム面のスズ相対濃度半減深さdは0.7nm以下である。0.7nm超では前記コロイド発色が顕著となる。好みくは、ボトム面のスズ相対濃度C₀は0.046以下である。

【0017】

本発明のディスプレイ基板用フロートガラスは、SiO₂を39～66重量%含有する。39重量%未満では歪点が低くなりすぎる。66重量%超では膨張係数が小さくなりすぎる。

【0018】

30

本発明のディスプレイ基板用フロートガラスは、実質的に重量%表示で、

SiO ₂	39～66、
Al ₂ O ₃	0～20、
B ₂ O ₃	0～15、
Li ₂ O	0～2、
Na ₂ O	0～12、
K ₂ O	0～20、
MgO	0～7、
CaO	0～15、
SrO	0～21、
BaO	0～32、
ZnO	0～12、
ZrO ₂	0～20、
TiO ₂ +Bi ₂ O ₃	0～2、
CeO ₂	0～2、
Fe ₂ O ₃ +CoO ₃ +NiO	0～2、
SO ₃ +Sb ₂ O ₃	0～1、

からなることが好みしい。

【0019】

本発明のディスプレイ基板用フロートガラスは、実質的に重量%表示で、

50

S i O ₂	4 5 ~ 6 6、	
A l ₂ O ₃	0 ~ 1 6、	
B ₂ O ₃	0 ~ 1 0、	
L i ₂ O	0 ~ 1、	
N a ₂ O	0 ~ 5、	
K ₂ O	8 ~ 2 0、	
M g O	0 ~ 6、	
C a O	0 ~ 1 2、	
S r O	0 ~ 1 5、	
B a O	0 ~ 1 5、	10
Z n O	0 ~ 1 1、	
Z r O ₂	0 ~ 1 0、	
T i O ₂ + B i ₂ O ₃	0 ~ 1、	
C e O ₂	0 ~ 1、	
F e ₂ O ₃ + C o O ₃ + N i O	0 ~ 1、	
S O ₃ + S b ₂ O ₃	0 ~ 1、	

からなることがより好ましい。

【 0 0 2 0 】

本発明のディスプレイ基板用フロートガラスの歪点は 5 5 0 以上であることが好ましい。5 5 0 超では P D P 製造時に熱変形したり寸法変化が起るおそれがある。好ましくは 5 8 0 以上である。なお、歪点は J I S R 3 1 0 3 にしたがって測定される。

【 0 0 2 1 】

本発明のディスプレイ基板用フロートガラスの 5 0 ~ 3 5 0 における平均線膨張係数は $8 0 \times 1 0^{-7} /$ 以上であることが好ましい。 $8 0 \times 1 0^{-7} /$ 未満では、前記フロートガラス表面にガラスペーストを塗布・焼成して形成される導電層や封着層等の前記平均線膨張係数との差が大きくなりすぎるおそれがある。好ましくは $8 3 \times 1 0^{-7} /$ 以上である。以下 5 0 ~ 3 5 0 における平均線膨張係数を単に膨張係数という。

本発明のディスプレイ基板用フロートガラスの膨張係数は $9 2 \times 1 0^{-7} /$ 以下であることが好ましい。 $9 2 \times 1 0^{-7} /$ 超では耐熱衝撃性が小さくなりすぎるおそれがある。

【 0 0 2 2 】

なお、膨張係数は以下のようにして測定される。

ガラスを徐冷点で 3 0 分間保持した後、6 0 / 分の速度で冷却し徐冷した。ついでこの徐冷したガラスについて、示差式熱膨張計（マックサイエンス（株）製； d i l a t o m e t e r 5 0 0 0 ）を使用し室温から 4 0 0 までの線膨張量と温度との曲線を測定し、これから 5 0 ~ 3 5 0 における平均線膨張係数を算出した。

【 0 0 2 3 】

本発明のディスプレイ基板用フロートガラスの厚さは、好ましくは 3 mm 以下である。3 mm 超ではディスプレイ基板が重くなりすぎる。

【 0 0 2 4 】

本発明のディスプレイ基板用フロートガラスの製造方法は、本発明のディスプレイ基板用フロートガラスの製造に好適である。

本発明のディスプレイ基板用フロートガラスの製造方法においては、溶融ガラスをフロートバス入口から流入させ、フロートバス内で板状に成形してガラスリボンとし、フロートバス出口からガラスリボンとなった溶融ガラスを引出す、いわゆるフロート法が使用される。ガラスリボンをフロートバス出口から引出す際には、通常はガラスリボンを溶融スズから離陸（テイクオフ）させる形で引出す。

【 0 0 2 5 】

フロートバスから引出されたガラスリボンはリフトアウトロールにより徐冷炉（レヤ）まで搬送されてレヤ内で徐冷される。徐冷されたガラスリボンは所定寸法に切断されてディスプレイ基板用フロートガラスとされる。

10

20

30

40

50

【0026】

本発明のディスプレイ基板用フロートガラスの製造方法においては、フロートバスに流入する溶融ガラスの粘度は $10^{4.0} \sim 10^{5.5}$ P(ポアズ)である。 $10^{4.0}$ P未満では溶融ガラスに溶融スズから拡散侵入するスズが多くなりすぎ、前記コロイド発色が顕著になる。好ましくは $10^{4.1}$ P以上、より好ましくは $10^{4.5}$ P以上である。 $10^{5.5}$ P超ではフロートバス内で板状に成形することが困難になる。好ましくは $10^{5.5}$ P以下である。

【0027】

また、フロートバスから引出される溶融ガラスの粘度は $10^{8.2} \sim 10^{11.5}$ Pである。 $10^{8.2}$ P未満ではフロートバスから引出されたガラスリボンが、たとえばリフトアウトホールで搬送中に大きく変形する。好ましくは $10^{8.5}$ P以上、より好ましくは $10^{9.0}$ P以上である。 $10^{11.5}$ P超ではガラスリボンの粘度が大きくなりすぎ、ガラスリボンを溶融スズからティクオフさせることが困難になる。好ましくは $10^{11.0}$ P以下、より好ましくは $10^{10.5}$ P以下である。

【0028】

また、溶融ガラスのフロートバス内滞在時間は3~20分である。3分未満では3mm以下の厚さのフロートガラスを得ることは困難である。好ましくは5分以上である。20分超では溶融ガラスに溶融スズから拡散侵入するスズが多くなりすぎ、前記コロイド発色が顕著になる。好ましくは15分以下である。ここでいう溶融ガラスのフロートバス内滞在時間は、フロートバス入口からフロートバス出口までの距離をガラスリボンの引出し速度により除したものである。

20

【0029】

本発明のディスプレイ基板用フロートガラスは、プラズマディスプレイ基板、液晶ディスプレイ基板、等に好適である。

【0030】

【実施例】

重量%表示の組成が、 SiO_2 : 59.0、 Al_2O_3 : 7.1、 CaO : 5.1、 SrO : 7.1、 BaO : 8.1、 ZrO_2 : 3.1、 Na_2O : 4.4、 K_2O : 6.1、歪点が580であるガラスを、表の1からTまでの欄に示す条件でフロート法により板状に成形し、厚さ2.8mmのフロートガラスを得た。

【0031】

30

t_1 (単位:) : フロートバスに流入する溶融ガラスの温度。

t_1 : フロートバスに流入する溶融ガラスの粘度(単位: P)の常用対数。

t_2 (単位:) : フロートバスから引出される溶融ガラスの温度。

t_2 : フロートバスから引出される溶融ガラスの粘度(単位: P)の常用対数。

T(単位: 分) : 溶融ガラスのフロートバス内滞在時間。

【0032】

得られたフロートガラスについて、厚さt(単位: mm)、ボトム面のスズ相対濃度 C_0 、ボトム面のスズ相対濃度半減深さd(単位: nm)を同じく表に示す。

【0033】

次に、前記フロートガラスから $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ のサンプルを切り出し、そのボトム面に銀ペーストをスクリーン印刷法で塗布し、580で60分間焼成した。

40

【0034】

冷却後、銀ペーストを塗布した面と反対側の面からD65光源に対する色調を色彩色差計(ミノルタ(株)製: 型式CR-200)で b^* を測定した。

ここでD65光源は、JIS Z8720「測色用の標準の光および標準光源」で規定された色温度6504KのCIE昼光の分光分布を持つ標準光源である。

【0035】

また、 b^* は、1975年のCIE会議でG.Wyseckieが均等知覚色空間として提案したCIE1976(L^* 、 a^* 、 b^*)空間で定義された値である。コロイド発色の程度は b^* の値から判断され、この値が大きいとコロイド発色の程度が大きい。

50

b^* を表に示す。 b^* は46以下であることが好ましい。

例1～5は実施例、例6～7は比較例である。

【0036】

【表1】

	例1	例2	例3	例4
θ_1	1055	1110	1140	1080
n_1	4.77	4.28	4.04	4.54
θ_2	680	650	650	710
n_2	9.56	10.24	10.24	8.95
T	6	4	5	14
C _o	0.027	0.010	0.021	0.034
d	0.62	0.47	0.55	0.69
b^*	40	36	39	43

10

【0037】

【表2】

	例5	例6	例7
θ_1	1145	1210	1240
n_1	4.00	3.55	3.36
θ_2	680	650	650
n_2	9.56	10.24	10.24
T	4	32	25
C _o	0.045	0.068	0.056
d	0.62	0.94	0.86
b^*	45	51	48

20

30

【0038】

【発明の効果】

本発明によれば、コロイド発色を防止するためにフロートガラスのボトム面を研磨することなく、銀ペーストを直接ボトム面に塗布・焼成してデータ電極を形成できる。これによりディスプレイ基板にデータ電極を形成する工程を削減できる。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 0 3 C 3/072 (2006.01)	C 0 3 C 3/072
C 0 3 C 3/083 (2006.01)	C 0 3 C 3/083
C 0 3 C 3/089 (2006.01)	C 0 3 C 3/089
C 0 3 C 3/091 (2006.01)	C 0 3 C 3/091
C 0 3 C 3/093 (2006.01)	C 0 3 C 3/093
C 0 3 C 3/095 (2006.01)	C 0 3 C 3/095
G 0 2 F 1/13 (2006.01)	G 0 2 F 1/13 1 0 1
G 0 2 F 1/1333 (2006.01)	G 0 2 F 1/1333 5 0 0
H 0 1 J 11/02 (2006.01)	H 0 1 J 11/02 Z
H 0 1 J 17/16 (2006.01)	H 0 1 J 17/16

(72)発明者 白石 喜裕
神奈川県横浜市鶴見区末広町1丁目1番地 旭硝子株式会社内

審査官 増山 淳子

(56)参考文献 特開平10-085684(JP,A)
特開平10-255669(JP,A)
特開平10-152339(JP,A)
特開平11-043346(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03B 18/00-18/22
C03C 1/00-14/00