

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2013年12月12日(12.12.2013)



(10) 国際公開番号  
WO 2013/183625 A1

- (51) 国際特許分類:  
C03C 3/112 (2006.01) C03C 3/118 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/065449 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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.
- (22) 国際出願日: 2013年6月4日(04.06.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2012-128204 2012年6月5日(05.06.2012) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 徳永 博文 (TOKUNAGA Hirofumi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 小池 章夫 (KOIKE Akio); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 西沢 学 (NISHIZAWA Manabu); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). ▲辻▼村 知之 (TSUJIMURA Tomoyuki); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 濱田 百合子, 外 (HAMADA Yuriko et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ALKALI-FREE GLASS AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 無アルカリガラスおよびその製造方法

(57) Abstract: The present invention pertains to alkali-free glass having: a strain point of 710°C or higher; an average coefficient of thermal expansion at 50 to 350°C of  $30 \times 10^{-7}$  to  $43 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ; a temperature ( $T_2$ ) of 1710°C or less at which the glass viscosity is  $10^2$  dPa·s; a temperature ( $T_4$ ) of 1320°C or less at which the glass viscosity is  $10^4$  dPa·s. Furthermore, the alkali-free glass: contains, in terms of mass% on an oxide basis, 58.5 to 67.5%  $\text{SiO}_2$ , 18 to 24%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0 to 1.7%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 6.0 to 8.5%  $\text{MgO}$ , 3.0 to 8.5%  $\text{CaO}$ , 0.5 to 7.5%  $\text{SrO}$ , 0 to 2.5%  $\text{BaO}$ , 0 to 4.0%  $\text{ZrO}_2$ ; further contains 0 to 0.35 mass%  $\text{Cl}$ , 0.01 to 0.15 mass%  $\text{F}$ , and 0.01 to 0.3 mass%  $\text{SnO}_2$ ; and has a glass  $\beta\text{-OH}$  value of 0.15 to  $0.60\text{mm}^{-1}$ . In addition:  $(\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1) + (\text{SrO}/103.6) + (\text{BaO}/153.3)$  is 0.27 to 0.35;  $(\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1) + (\text{SrO}/103.6) + (\text{BaO}/153.3))$  is at least 0.40; and  $(\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1))$  is at least 0.40;  $(\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{SrO}/103.6))$  is at least 0.60.

(57) 要約: 本発明は、歪点が  $710^{\circ}\text{C}$  以上であって、 $50 \sim 350^{\circ}\text{C}$  での平均熱膨張係数が  $30 \times 10^{-7} \sim 43 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  であって、ガラス粘度が  $10^2 \text{ dPa} \cdot \text{s}$  となる温度  $T_2$  が  $1710^{\circ}\text{C}$  以下であって、ガラス粘度が  $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$  となる温度  $T_4$  が  $1320^{\circ}\text{C}$  以下であって、酸化物基準の質量%表示で  $\text{SiO}_2$  58.5~67.5、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  18~24、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0~1.7、 $\text{MgO}$  6.0~8.5、 $\text{CaO}$  3.0~8.5、 $\text{SrO}$  0.5~7.5、 $\text{BaO}$  0~2.5、 $\text{ZrO}_2$  0~4.0 を含有し、かつ、 $\text{Cl}$  を 0~0.35 質量%、 $\text{F}$  を 0.01~0.15 質量%、 $\text{SnO}_2$  を 0.01~0.3 質量% 含有し、ガラスの  $\beta\text{-OH}$  値が  $0.15 \sim 0.60\text{mm}^{-1}$  であり、 $(\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1) + (\text{SrO}/103.6) + (\text{BaO}/153.3)$  が 0.27~0.35 であり、 $(\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1) + (\text{SrO}/103.6) + (\text{BaO}/153.3))$  が 0.40 以上であり、 $(\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1))$  が 0.40 以上であり、 $(\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{SrO}/103.6))$  が 0.60 以上である無アルカリガラスに関する。

WO 2013/183625 A1

## 明 細 書

発明の名称：無アルカリガラスおよびその製造方法

### 技術分野

[0001] 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、フロート成形が可能な、無アルカリガラスおよびその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 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十分な化学耐久性を有すること。特に $\text{SiO}_x$ や $\text{SiN}_x$ 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스플레이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스플레이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、ガラスの平均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] 特許文献1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、溶解に必要な温度が高く製造に困難を生ずる。

[0008] 特許文献2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、溶解に必要な温度が高く製造に困難を生ずる。

[0009] 特許文献3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、実施例の歪点が690℃以下である。

[0010] 特許文献4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、50～350℃での平均熱膨張係数が $50 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ を超える。

[0011] 特許文献5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、熱膨張が大きく、密度も大きい。

[0012] 特許文献1～5に記載のガラスにおける問題点を解決するため、特許文献6に記載の無アルカリガラスが提案されている。特許文献6に記載の無アルカリガラスは、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とされている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0013] 特許文献1：日本国特開昭62-113735号公報

特許文献2：日本国特開昭62-100450号公報

特許文献3：日本国特開平4-325435号公報

特許文献4：日本国特開平5-232458号公報

特許文献5：米国特許第5326730号明細書

特許文献6：日本国特開平10-45422号公報

特許文献7：日本国特開平10-324526号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0014] 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では、上記（4）の品質に対する要求は厳しい。特許文献7では、清澄剤として、 $Sb_2O_3$ 、 $SO_3$ 、 $Fe_2O_3$ および $SnO_2$ のいずれか1つ以上、ならびにFおよびClのいずれか1つ以上を有効量添加する。しかし、いずれも、清澄効果が完全ではなく、また、未溶解物がガラス内に残留する問題も残った。

[0015] しかしながら、高品質のp-Si TFTの製造方法として固相結晶化法があるが、これを実施するためには、歪点をさらに高くすることが求められる。

一方、ガラス製造プロセス、特に溶解、成形における要請から、ガラスの粘性、特にガラス粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度 $T_4$ を低くすることが求められている。

[0016] 清澄剤の添加は、主として、ガラス原料の溶解時における清澄効果を目的とするものであるが、上記（4）の品質に対する要求を満たすためには、清澄反応後に新たに発生する泡も抑制する必要がある。

清澄反応後の新たな泡の発生源の別の一例としては、ガラス融液の流路に用いられる白金材料と、ガラス融液と、の界面で発生する界面泡（以下、本明細書において、「白金界面泡」という。）がある。

[0017] 本発明の目的は、上記欠点を解決し、歪点が高く、かつ、低粘性、特にガラス粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度 $T_4$ が低く、フロート成形が容易であり、さらに、ガラス製造時の清澄作用に優れた無アルカリガラスを提供する

ことにある。

### 課題を解決するための手段

[0018] 本発明は、歪点が $710^{\circ}\text{C}$ 以上であって、 $50\sim 350^{\circ}\text{C}$ での平均熱膨張係数が $30\times 10^{-7}\sim 43\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であって、ガラス粘度が $10^2\text{dPa}\cdot\text{s}$ となる温度 $T_2$ が $1710^{\circ}\text{C}$ 以下であって、ガラス粘度が $10^4\text{dPa}\cdot\text{s}$ となる温度 $T_4$ が $1320^{\circ}\text{C}$ 以下であって、酸化物基準の質量％表示で

$\text{SiO}_2$                      $58.5\sim 67.5$ 、

$\text{Al}_2\text{O}_3$                      $18\sim 24$ 、

$\text{B}_2\text{O}_3$                      $0\sim 1.7$ 、

$\text{MgO}$                      $6.0\sim 8.5$ 、

$\text{CaO}$                      $3.0\sim 8.5$ 、

$\text{SrO}$                      $0.5\sim 7.5$ 、

$\text{BaO}$                      $0\sim 2.5$ 、

$\text{ZrO}_2$                      $0\sim 4.0$ を含有し、かつ、

$\text{Cl}$ を $0\sim 0.35$ 質量％、 $\text{F}$ を $0.01\sim 0.15$ 質量％、 $\text{SnO}_2$ を $0.01\sim 0.3$ 質量％含有し、

ガラスの $\beta\text{-OH}$ 値が $0.15\sim 0.60\text{mm}^{-1}$ であり、

$(\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1) + (\text{SrO}/103.6) +$

$(\text{BaO}/153.3)$ が $0.27\sim 0.35$ であり、

$(\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1) +$

$(\text{SrO}/103.6) + (\text{BaO}/153.3))$ が $0.40$ 以上であり

、

$(\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1))$

が $0.40$ 以上であり、

$(\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{SrO}/103.6))$

が $0.60$ 以上である、無アルカリガラス(1)を提供する。

[0019] また、本発明は、歪点が $710^{\circ}\text{C}$ 以上であって、 $50\sim 350^{\circ}\text{C}$ での平均熱膨張係数が $30\times 10^{-7}\sim 43\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であって、ガラス粘度が $10^2$

dPa・sとなる温度 $T_2$ が $1710^{\circ}\text{C}$ 以下であって、ガラス粘度が $10^4$ dPa・sとなる温度 $T_4$ が $1320^{\circ}\text{C}$ 以下であって、酸化物基準の質量%表示で

SiO<sub>2</sub> 58~66.5、

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 18~24、

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~1.7、

MgO 3.0以上6.0未満、

CaO 3.0~10、

SrO 0.5~7.5、

BaO 0~2.5、

ZrO<sub>2</sub> 0~4.0を含有し、かつ、

Clを0~0.35質量%、Fを0.01~0.15質量%、SnO<sub>2</sub>を0.01~0.3質量%含有し、

ガラスの $\beta$ -OH値が $0.15\sim 0.60\text{mm}^{-1}$ であり、

$(\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1) + (\text{SrO}/103.6) + (\text{BaO}/153.3)$  が $0.27\sim 0.35$ であり、

$(\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1) + (\text{SrO}/103.6) + (\text{BaO}/153.3))$  が $0.40$ 以上であり

、  
 $(\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1))$  が $0.40$ 以上であり、

$(\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{SrO}/103.6))$  が $0.60$ 以上であり、

$(\text{Al}_2\text{O}_3 \times 100 / 102) \times (\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1) + (\text{SrO}/103.6) + (\text{BaO}/153.3))$  が $8.2$ 以上である、無アルカリガラス(2)を提供する。

### 発明の効果

[0020] 本発明の無アルカリガラスは、特に高歪点用途のディスプレイ用基板、フ

オトマスク用基板、また磁気ディスク用ガラス基板等に好適であり、また、フロート成形が容易なガラスである。

### 発明を実施するための形態

[0021] 次に各成分の組成範囲について説明する。

$\text{SiO}_2$ はガラスの溶解性を上げ、熱膨張係数を下げ、歪点を上げる。ここで、本発明の無アルカリガラスの第1態様では、 $\text{SiO}_2$ 含有量が58.5%（質量%、以下特記しないかぎり同じ）以上67.5%以下である。58.5%未満では、歪点が十分に上がらず、かつ、熱膨張係数が増大し、密度が上昇する。好ましくは59%以上、より好ましくは60%以上である。67.5%超では、溶解性が低下し、失透温度が上昇する。好ましくは67%以下、より好ましくは66%以下、特に好ましくは65%以下である。

一方、本発明の無アルカリガラスの第2態様では、 $\text{SiO}_2$ 含有量が58%以上66.5%以下である。58%未満では上述した $\text{SiO}_2$ による効果が十分あらわれない。好ましくは59%以上、より好ましくは60%以上である。また、66.5%超では、溶解性が低下し、失透温度が上昇する。好ましくは66%以下、より好ましくは65.5%以下、特に好ましくは65%以下である。

[0022]  $\text{Al}_2\text{O}_3$ はガラスの分相性を抑制し、熱膨張係数を下げ、歪点を上げるが、18%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。好ましくは19.5%以上、さらに好ましくは20%以上である。24%超ではガラスの溶解性が悪くなったり、失透温度を上昇させるおそれがあり、23%以下が好ましく、22.5%以下がより好ましい。さらに好ましくは22%以下である。

[0023]  $\text{B}_2\text{O}_3$ は、ガラスの溶解反応性をよくし、また、失透温度を低下させるため1.7%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1.5%以下が好ましく、1.3%以下がさらに好ましく、0.9%以下が特に好ましい。また、環境負荷を考慮すると実質的に含有しないことが好

ましい。実質的に含有しないとは、不可避的不純物を除き含有しない意味である。

[0024] MgOは、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、溶解性も向上させる。

ここで、本発明の無アルカリガラスの第1態様では、MgO含有量が6.0%以上8.5%以下である。6.0%未満では上述したMgO添加による効果が十分あらわれない。しかし、8.5%を超えると、失透温度が上昇するおそれがある。8.0%以下、7.5%以下、7.0%以下がより好ましい。

一方、本発明の無アルカリガラスの第2態様では、MgO含有量が3.0%以上6.0%未満である。3.0%未満では上述したMgO添加による効果が十分あらわれない。3.8%以上がより好ましく、4.2%以上がさらに好ましい。しかし、6.0%以上だと、失透温度が上昇するおそれがある。5.8%以下がより好ましい。

[0025] CaOは、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、溶解性も向上させる。

ここで、本発明の無アルカリガラスの第1態様では、CaO含有量が3.0%以上8.5%以下である。3.0%未満では上述したCaO添加による効果が十分あらわれない。好ましくは3.5%以上、さらに好ましくは4.0%以上である。しかし、8.5%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<sub>3</sub>)中の不純物であるリンが、多く混入するおそれがある。8.0%以下、7.5%以下、7.0%以下がより好ましい。

一方、本発明の無アルカリガラスの第2態様では、CaO含有量が3.0%以上10%以下である。3.0%未満では上述したCaO添加による効果が十分あらわれない。好ましくは4.0%以上、さらに好ましくは4.5%以上である。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<sub>3</sub>)中の不純物であるリンが、多く混入するおそれがある。9.0%以下、8.0%以下、7.5%以下、7.0%以下がより好

ましい。

[0026] SrOは、ガラスの失透温度を上昇させず溶解性を向上させるが、0.5%未満ではこの効果が十分あらわれない。好ましくは1.0%以上、さらには1.5%以上、2.0%以上である。しかし、7.5%を超えると膨脹係数が増大するおそれがある。7.3%以下、7.0%以下が好ましい。

[0027] BaOは必須ではないが溶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脹と密度を過大に増加させるので2.5%以下とする。1%未満、0.5%以下がより好ましく、さらに実質的に含有しないことが好ましい。

[0028] ZrO<sub>2</sub>は、ガラス溶融温度を低下させるために、または焼成時の結晶析出を促進するために、4.0%まで含有してもよい。4.0%超ではガラスが不安定になる、またはガラスの比誘電率εが大きくなる。好ましくは2.0%以下である。さらには1.5%以下、1.0%以下、0.5%以下が好ましく、実質的に含有しないことが好ましい。

[0029] 本発明の無アルカリガラスの第1態様において、MgO、CaO、SrO、BaOのそれぞれの質量%表示の値を分子量で割った値の合量、すなわち $(MgO/40.3) + (CaO/56.1) + (SrO/103.6) + (BaO/153.3)$ が0.27よりも少ないと、溶解性に乏しく、0.35よりも多いと、熱膨脹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0.28以上、0.29以上である。

一方、本発明の無アルカリガラスの第2態様において、 $(MgO/40.3) + (CaO/56.1) + (SrO/103.6) + (BaO/153.3)$ が0.27よりも少ないと、溶解性に乏しく、0.35よりも多いと、熱膨脹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0.28以上、0.29以上である。

[0030] 溶解性や失透温度などの物性は、アルカリ土類金属の原子比によって変化するため、MgO、CaO、SrO、BaOのそれぞれの質量%表示の値を分子量で割った値で規定を行うことが有効である。

本発明の無アルカリガラスの第1態様においては、MgO、CaO、SrOおよびBaOのそれぞれの質量%表示の値を分子量で割った値の合量、すなわち  $(MgO/40.3) + (CaO/56.1) + (SrO/103.6) + (BaO/153.3)$  が上記を満たし、かつ、下記3条件を満たすことにより、失透温度を上昇させることなしに、歪点を上昇させ、さらにガラスの粘性、特にガラス粘度が  $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$  となる温度  $T_4$  を下げることができる。

$(MgO/40.3) / ((MgO/40.3) + (CaO/56.1) + (SrO/103.6) + (BaO/153.3))$  が0.40以上であり、好ましくは0.42以上、さらに好ましくは0.45以上である。

$(MgO/40.3) / ((MgO/40.3) + (CaO/56.1))$  が0.40以上であり、好ましくは0.42以上、さらに0.45以上、さらに好ましくは0.50以上である。

$(MgO/40.3) / ((MgO/40.3) + (SrO/103.6))$  が0.60以上であり、好ましくは0.62以上、さらに0.65以上である。

[0031] 本発明の無アルカリガラスの第2態様においては、MgO、CaO、SrOおよびBaOのそれぞれの質量%表示の値を分子量で割った値の合量、すなわち  $(MgO/40.3) + (CaO/56.1) + (SrO/103.6) + (BaO/153.3)$  が上記を満たし、かつ、下記3条件を満たすことにより、失透温度を上昇させることなしに、歪点を上昇させ、さらにガラスの粘性、特にガラス粘度が  $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$  となる温度  $T_4$  を下げることができる。

$(MgO/40.3) / ((MgO/40.3) + (CaO/56.1) + (SrO/103.6) + (BaO/153.3))$  が0.25以上であり、好ましくは0.40以上、さらに好ましくは0.42以上、特に好ましくは0.45以上である。

$(MgO/40.3) / ((MgO/40.3) + (CaO/56.1))$

) が 0.30 以上であり、好ましくは 0.40 以上、さらに 0.42 以上、さらに好ましくは 0.45 以上、特に好ましくは 0.50 以上である。

$(\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{SrO}/103.6))$  が 0.60 以上であり、好ましくは 0.62 以上、さらに 0.65 以上である。

[0032] 本発明の無アルカリガラスの第 2 態様において、 $(\text{Al}_2\text{O}_3 \times 100 / 102) \times (\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1) + (\text{SrO}/103.6) + (\text{BaO}/153.3))$  が 8.2 以上であることがヤング率を高められるので好ましい。好ましくは 8.5 以上、より好ましくは 9.0 以上である。

[0033] 本発明の無アルカリガラスは、Cl、F、 $\text{SnO}_2$ 、および、(ガラスの)  $\beta$ -OH 値が以下に示す組成とすることにより、ガラス製造時の清澄作用が優れており、表面や内部に欠点のないディスプレイ用基板ガラス、フォトマスク用基板ガラスを製造するのに好適である。

[0034] また、ガラス原料の溶解時において、 $\text{SiO}_2$  原料であるケイ砂がより低い温度で溶解し、ガラス融液中に未融ケイ砂が溶け残ることがない。ガラス融液中に未融ケイ砂が溶け残っていると、ガラス融液中に発生した泡に未融ケイ砂が取り込まれた状態となるため、溶解時における清澄作用が低下する。

また、泡に取り込まれた未融ケイ砂がガラス融液の表層近くに集まることにより、ガラス融液の表層と表層以外の部分との間において  $\text{SiO}_2$  の組成比に差が生じて、ガラスの均質性が低下するとともに平坦性も低下する。

本発明の無アルカリガラスでは、これらの問題が解消されている。

[0035] 本発明の無アルカリガラスは、Cl を 0~0.35 質量%含有する。

なお、Cl の含有量は、ガラス原料における投入量ではなく、ガラス融液中に残存する量である。この点については、後述する F の含有量、および  $\text{SnO}_2$  の含有量についても同様である。

Cl 含有量は、好ましくは 0.001 質量%以上、0.005 質量%以上、さらに好ましくは 0.01 質量%以上である。Cl 含有量が 0.35 質量

%超だと、 $\text{SnO}_2$ が共存する場合はガラス製造時に白金界面泡が増加する。好ましくは0.25質量%以下、さらに好ましくは0.20質量%以下である。

[0036] 本発明の無アルカリガラスは、Fを0.01~0.15質量%含有する。

F含有量が0.01質量%未満だと、ガラス原料の溶解時における清澄作用が低下する。また、ガラス原料の溶解時において、 $\text{SiO}_2$ 原料であるケイ砂が溶解する温度が高くなり、ガラス融液中に未融ケイ砂が熔け残るおそれがある。好ましくは0.02質量%以上、さらに好ましくは0.03質量%以上である。

F含有量が0.15質量%超だと、製造されるガラスの歪点が低くなる。好ましくは0.12質量%以下、さらに好ましくは0.10質量%以下である。

[0037] 本発明の無アルカリガラスは、スズ化合物を $\text{SnO}_2$ 換算で0.01~0.3質量%含有する。本明細書において、 $\text{SnO}_2$ 含有量と記載した場合、 $\text{SnO}_2$ 換算のスズ化合物の含有量を指す。

$\text{SnO}_2$ に代表されるスズ化合物は、ガラス融液中で $\text{O}_2$ ガスを発生する。

ガラス融液中では、1450℃以上の温度で $\text{SnO}_2$ から $\text{SnO}$ に還元され、 $\text{O}_2$ ガスを発生し、泡を大きく成長させる作用をする。本発明の無アルカリガラスの製造時においては、後述するように、ガラス原料を1500~1800℃に加熱して熔融するため、ガラス融液中の泡がより効果的に大きくなる。原料中のスズ化合物は、前記母組成の総量100%に対して $\text{SnO}_2$ 換算で、0.01質量%以上含まれるように調製する。 $\text{SnO}_2$ 含有量が0.01質量%未満だと、ガラス原料の溶解時における清澄作用が低下する。好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.10質量%以上である。 $\text{SnO}_2$ 含有量が0.3質量%超だと、ガラスの着色や、失透が発生する恐れがある。無アルカリガラス中のスズ化合物の含有量は、前記母組成の総量100%に対して $\text{SnO}_2$ 換算で好ましくは0.25質量%以下、0.2質量%以下、さらに好ましくは0.18質量%以下である。

[0038]  $S_n$ の価数の割合 ( $S_n$ -レドックス)を、例えば、周知の酸化還元滴定により湿式分析法より求めた場合、無アルカリガラス中の  $S_n^{2+} / (S_n^{4+} + S_n^{2+})$  で示す比の値が0.1以上のとき、 $S_nO_2$ は $O_2$ を発生するので、該値になるように調整することが好ましい。該比の値が0.2以上のときがより好ましく、0.25以上のときが特に好ましい。該比の値が0.1未満であると、スズ化合物による泡の発生が充分でなくなる。該比の値を0.1以上とするためには、好ましくは1500~1600℃の溶融ガラスとする。

[0039] ガラスの $\beta-OH$ 値は、ガラス中の水分含有量の指標として用いられる。本発明の無アルカリガラスは、ガラスの $\beta-OH$ 値が0.15~0.60  $mm^{-1}$ である。

(ガラスの) $\beta-OH$ 値が0.15  $mm^{-1}$ 未満だと、ガラス原料の溶解時における清澄作用が低下する。また、ガラス原料の溶解時において、 $SiO_2$ 原料であるケイ砂が溶解する温度が高くなり、ガラス融液中に未融ケイ砂が溶け残るおそれがある。好ましくは0.20  $mm^{-1}$ 以上である。

(ガラスの) $\beta-OH$ 値が0.60  $mm^{-1}$ 超だと、白金界面泡の発生を抑制できない。白金界面泡は、白金材料製のガラス融液の流路の壁面を通過した $H_2$ が、ガラス融液中の水分と反応して $O_2$ を生じることで発生する。ガラス融液中にスズ酸化物が存在する場合、白金界面泡を $S_nO$ の $S_nO_2$ への酸化反応により吸収させ脱泡させることができるが、ガラスの $\beta-OH$ 値が0.60  $mm^{-1}$ 超だと、ガラス中の水分含有量が高いため、白金材料製のガラス融液の流路の壁面を通過した $H_2$ と、ガラス融液中の水分と、の反応により $O_2$ が生じるのを抑制できない。好ましくは0.55  $mm^{-1}$ 以下、より好ましくは0.50  $mm^{-1}$ 以下である。

ガラスの $\beta-OH$ 値が、ガラス原料の溶解時における各種条件、たとえば、ガラス原料中の水分量、溶解槽中の水蒸気濃度、溶解槽におけるガラス融液の滞在時間等によって調節することができる。

ガラス原料中の水分量を調節する方法としては、ガラス原料として酸化物

の代わりに水酸化物を用いる方法（例えば、マグネシウム源として酸化マグネシウム（ $MgO$ ）の代わりに水酸化マグネシウム（ $Mg(OH)_2$ ）を用いる）がある。

また、溶解槽中の水蒸気濃度を調節する方法としては、溶解槽の加熱目的での都市ガス、重油などの燃料の燃焼に空気を使用する代わりに、酸素を使用する方法や、酸素と空気の混合ガスを使用する方法がある。

[0040] 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ことが好ましい。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ことが好ましい。

なお、本発明の無アルカリガラスは、 $SO_3$ を実質的に含有しないことが好ましい。

[0041] 本発明の無アルカリガラスは上記成分以外にガラスの溶解性、成形性（フロート成形性）を改善するため、 $ZnO$ 、 $Fe_2O_3$ を総量で5%以下添加できる。本発明における清澄では、 $Fe_2O_3$ は、 $Fe^{2+}$ イオンによる赤外線吸収効果により、ガラス製造時に溶解槽において熔融ガラスの温度を上げ、溶解槽の敷温度を下げる作用がある。そのため、ガラス中の $Fe$ 含有量は $Fe_2O_3$ 換算で0.005%以上であり、0.007%以上が好ましく、0.008%以上がより好ましい。0.15%超だと、ガラスの着色や、紫外線透過率低下の問題がある。0.1%以下が好ましく、0.08%以下がより好ましい。

[0042] 本発明の無アルカリガラスは、歪点が $710^\circ C$ 以上、好ましくは $715^\circ C$ 以上、より好ましくは $720^\circ C$ 以上であり、パネル製造時の熱収縮を抑えられる。また、 $p-Si TFT$ の製造方法として固相結晶化法を適用することができる。

本発明のガラスにおいて、さらに好ましくは歪点が $730^\circ C$ 以上である。

歪点が730℃以上であると、高歪点用途（例えば、板厚0.7mm以下、好ましくは0.5mm以下、より好ましくは0.3mm以下の有機EL用のディスプレイ用基板または照明用基板、あるいは板厚0.3mm以下、好ましくは0.1mm以下の薄板のディスプレイ用基板または照明用基板）に適している。

板厚0.7mm以下、さらには0.5mm以下、さらには0.3mm以下、さらには0.1mm以下の板ガラスの成形では、成形時の引き出し速度が速くなる傾向があるため、ガラスの仮想温度が上昇し、ガラスのコンパクションが増大しやすい。この場合、高歪点ガラスであると、コンパクションを抑制することができる。

[0043] また本発明の無アルカリガラスは、歪点と同様の理由で、ガラス転移点が好ましくは760℃以上であり、より好ましくは770℃以上であり、さらに好ましくは780℃以上である。

[0044] また本発明の無アルカリガラスは、50～350℃での平均熱膨張係数が $30 \times 10^{-7} \sim 43 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 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、50～350℃での平均熱膨張係数は好ましくは $35 \times 10^{-7}$ 以上である。50～350℃での平均熱膨張係数は好ましくは $42 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下、より好ましくは $41 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下、さらに好ましくは $40 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下である。

[0045] さらに、本発明の無アルカリガラスは、比重が好ましくは2.65以下であり、より好ましくは2.64以下であり、さらに好ましくは2.62以下である。

[0046] また、本発明の無アルカリガラスは、粘度 $\eta$ が $10^2$ ポイズ（ $\text{dPa} \cdot \text{s}$ ）となる温度 $T_2$ が1710℃以下であり、好ましくは1710℃未満、より好ましくは1700℃以下、さらに好ましくは1690℃以下になっているため、溶解が比較的容易である。

[0047] さらに、本発明の無アルカリガラスは粘度 $\eta$ が $10^4$ ポイズとなる温度 $T_4$ が1320℃以下、好ましくは1315℃以下、より好ましくは1310℃

以下、さらに好ましくは1305℃以下であり、フロート成形に適している。

また、本発明の無アルカリガラスは失透温度が、1350℃以下であることがフロート法による成形が容易となることから好ましい。好ましくは1340℃以下、より好ましくは1330℃以下である。

本明細書における失透温度は、白金製の皿に粉碎されたガラス粒子を入れ、一定温度に制御された電気炉中で17時間熱処理を行い、熱処理後の光学顕微鏡観察によって、ガラスの表面及び内部に結晶が析出する最高温度と結晶が析出しない最低温度との平均値である。

[0048] また、本発明の無アルカリガラスは、ヤング率が84 GPa以上、さらには86 GPa以上、さらには88 GPa以上、さらには90 GPa以上が好ましい。

[0049] また、本発明の無アルカリガラスは、光弾性定数が31 nm/MPa/cm以下であることが好ましい。

液晶ディスプレイパネル製造工程や液晶ディスプレイ装置使用時に発生した応力によってガラス基板が複屈折性を有することにより、黒の表示がグレーになり、液晶ディスプレイのコントラストが低下する現象が認められることがある。光弾性定数を31 nm/MPa/cm以下とすることにより、この現象を小さく抑えることができる。好ましくは30 nm/MPa/cm以下、より好ましくは29 nm/MPa/cm以下、さらに好ましくは28.5 nm/MPa/cm以下、特に好ましくは28 nm/MPa/cm以下である。

また、本発明の無アルカリガラスは、他の物性確保の容易性を考慮すると、光弾性定数が好ましくは23 nm/MPa/cm以上、より好ましくは25 nm/MPa/cm以上である。なお、光弾性定数は円盤圧縮法により測定波長546 nmにて測定できる。

[0050] また、本発明の無アルカリガラスは、比誘電率が5.6以上であることが好ましい。

日本国特開2011-70092号公報に記載されているような、インセル型のタッチパネル（液晶ディスプレイパネル内にタッチセンサを内蔵したもの）の場合、タッチセンサのセンシング感度の向上、駆動電圧の低下、省電力化の観点から、ガラス基板の比誘電率が高いほうがよい。比誘電率を5.6以上とすることにより、タッチセンサのセンシング感度が向上する。好ましくは5.8以上、より好ましくは6.0以上、さらに好ましくは6.2以上、特に好ましくは6.4以上である。

なお、比誘電率はJIS C-2141に記載の方法で測定できる。

[0051] 本発明の無アルカリガラスは、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、これを溶解炉に連続的に投入し、1500～1800℃に加熱して熔融する。このガラス融液をフロート法により所定の板厚に成形し、徐冷後切断することによって板ガラスを得ることができる。

ここで、フロート法により成形する前のガラス融液に対して、必要に応じて減圧脱泡法を実施する。

[0052] 本発明の無アルカリガラスは、比較的溶解性が低いため、各成分の原料として下記を用いることが好ましい。

[0053] (ケイ素源 (SiO<sub>2</sub>原料))

SiO<sub>2</sub>の原料としてはケイ砂を用いることができるが、メディアン粒径D<sub>50</sub>が20μm～27μm、粒径2μm以下の粒子の割合が0.3体積%以下、かつ粒径100μm以上の粒子の割合が2.5体積%以下のケイ砂を用いることが、ケイ砂の凝集を抑えて熔融させることができるので、ケイ砂の熔融が容易になり、泡が少なく、均質性、平坦度が高い無アルカリガラスが得られることから好ましい。

[0054] なお、本明細書における「粒径」とは珪砂の球相当径（本発明では一次粒径の意）であって、具体的にはレーザー回折／散乱法によって計測された粉体の粒度分布における粒径をいう。

また、本明細書における「メディアン粒径D<sub>50</sub>」とは、レーザー回折法に

よって計測された粉体の粒度分布において、ある粒径より大きい粒子の体積頻度が、全粉体のその50%を占める粒子径をいう。言い換えると、レーザー回折法によって計測された粉体の粒度分布において、累積頻度が50%のときの粒子径をいう。

また、本明細書における「粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の粒子の割合」及び「粒径 $100\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合」は、例えば、レーザー回折／散乱法によって粒度分布を計測することにより測定される。

[0055] ケイ砂のメディアン粒径 $D_{50}$ が $25\mu\text{m}$ 以下であれば、ケイ砂の熔融がより容易になるので、より好ましい。

また、ケイ砂における粒径 $100\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合は、0%であることがケイ砂の熔融がより容易になるので特に好ましい。

[0056] (アルカリ土類金属源)

アルカリ土類金属源としては、アルカリ土類金属化合物を用いることができる。ここでアルカリ土類金属化合物の具体例としては、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{CO}_3$  (ドロマイト) 等の炭酸塩や、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 等の酸化物や、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 等の水酸化物を例示できるが、アルカリ土類金属源の一部または全部にアルカリ土類金属の水酸化物を含有させることが、ガラス原料の溶解時における未融ケイ砂が減少するので好ましい。

[0057] アルカリ土類金属の水酸化物の含有量は、アルカリ土類金属源100質量% (MO換算。但しMはアルカリ土類金属元素である。) のうち、好ましくは5~100質量% (MO換算)、より好ましくは30~100質量% (MO換算) であり、さらに好ましくは60~100質量% (MO換算) であることが、ガラス原料の溶解時における未融ケイ砂が減少するのでより好ましい。

アルカリ土類金属源中の水酸化物の質量比が増加するにつれて、溶解時における未融ケイ砂が減少するので、上記水酸化物の質量比は高ければ高いほ

どよい。

[0058] アルカリ土類金属源として、具体的には、アルカリ土類金属の水酸化物と炭酸塩との混合物、アルカリ土類金属の水酸化物単独、などを用いることができる。炭酸塩としては、 $MgCO_3$ 、 $CaCO_3$ 及び $(Mg, Ca)(CO_3)_2$ （ドロマイト）のいずれか1種以上を用いることが好ましい。またアルカリ土類金属の水酸化物としては、 $Mg(OH)_2$ または $Ca(OH)_2$ の少なくとも一方を用いることが好ましく、特に $Mg(OH)_2$ を用いることが好ましい。

[0059] （ホウ素源（ $B_2O_3$ の原料））

無アルカリガラスが $B_2O_3$ を含有する場合、 $B_2O_3$ の原料としては、ホウ素化合物を用いることができる。ここでホウ素化合物の具体例としては、オルトホウ酸（ $H_3BO_3$ ）、メタホウ酸（ $HBO_2$ ）、四ホウ酸（ $H_2B_4O_7$ ）、無水ホウ酸（ $B_2O_3$ ）等が挙げられる。通常は無アルカリガラスの製造においては、安価で、入手しやすい点から、オルトホウ酸が用いられる。

[0060] 本発明においては、 $B_2O_3$ の原料としては、無水ホウ酸を、ホウ素源100質量%（ $B_2O_3$ 換算）のうち、10～100質量%（ $B_2O_3$ 換算）含有するものを用いることが好ましい。無水ホウ酸を10質量%以上とすることにより、ガラス原料の凝集が抑えられ、泡の低減効果、均質性、平坦度の向上効果が得られる。無水ホウ酸は、20～100質量%がより好ましく、40～100質量%がさらに好ましい。

無水ホウ酸以外のホウ素化合物としては、安価で、入手しやすい点から、オルトホウ酸が好ましい。

[0061] （塩素源（Clの原料））

塩化物は、本発明のガラス原料成分である種々の酸化物のカチオンの少なくとも1種の塩化物であること、すなわち、Al、Mg、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも1種の元素の塩化物であることが好ましく、アルカリ土類金属の塩化物であることがより好ましく、中でも、 $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ 、および $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ が、泡を大きくする作用が著しく、かつ潮

解性が小さいため、特に好ましい。

[0062] (フッ素源 (Fの原料))

フッ化物は、本発明のガラス原料成分である種々の酸化物のカチオンの少なくとも1種のフッ化物であること、すなわち、Al、Mg、Ca、SrおよびBaから選ばれた少なくとも1種の元素のフッ化物であることが好ましく、アルカリ土類金属のフッ化物であることがより好ましく、中でも、CaF<sub>2</sub>がガラス原料の溶解性を大きくする作用が著しく、より好ましい。

[0063] (スズ源 (Snの原料))

スズ化合物は、Snの酸化物、硫酸塩、塩化物、フッ化物などであるが、SnO<sub>2</sub>が泡を著しく大きくすることから特に好ましい。SnO<sub>2</sub>の粒径が大きすぎるとSnO<sub>2</sub>の粒子がガラス原料に溶解しきれずに、残る恐れがあるので、SnO<sub>2</sub>の平均粒径(D<sub>50</sub>)は200μm以下、好ましくは150μm以下、より好ましくは100μm以下とする。また、SnO<sub>2</sub>の粒径が小さすぎると、かえって、ガラス融液中で凝集して、溶け残りになることがあるので、好ましくは5μm以上、より好ましくは10μm以上とする。

## 実施例

[0064] (実施例1~6, 比較例1~2)

各成分の原料を、表1に示す目標組成になるように調合し、白金坩堝を用いて温度T<sub>2</sub>(粘度がlogη=2.0[dPa·s]となる温度)の温度で4時間溶解した。

表1には、ガラス組成(単位:質量%)と、ガラスのβ-OH値(ガラス中の水分含有量の指標として下記手順で測定、単位:mm<sup>-1</sup>)を示す。このとき用いた原料中の珪砂の粒度として、メディアン粒径D<sub>50</sub>、粒径2μm以下の粒子の割合、および、粒径100μm以上の粒子の割合をあわせて表1に示す。また、アルカリ土類金属における水酸化物原料の質量比率(MO換算)もあわせて表1に示す。

[β-OH値の測定方法]

ガラス試料について波長2.75~2.95μm光に対する吸光度を測定

し、その最大値  $\beta_{max}$  を該試料の厚さ (mm) で割ることでガラス中の  $\beta - O$  H 値を求める。

[0065] 実施例 1～6、比較例 1～2 のガラスを 20 g 切り出し、白金皿を用いて温度  $T_{3.5}$  (粘度が  $\log \eta = 3.5$  [dPa·s] となる温度) の温度で 1 分間熱処理を行い、ガラスと白金皿の界面に泡のない状態を得た。電気炉から白金皿を取り出して冷却した後、白金皿にガラスが付着したまま質量と比重を測定し、体積を求めた。

次に、白金坩堝を再び電気炉に入れて温度  $T_{3.5}$  で 1 時間加熱し、白金界面泡が発生した段階で電気炉から白金坩堝を取り出して冷却した後、再度質量と比重を測定し、体積を求めた。温度  $T_{3.5}$  での 1 時間の加熱処理の前後の体積差を白金界面泡体積とした。

[0066]

[表1]

質量%	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
SiO <sub>2</sub>	61.4	64.0	62.2	61.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.9	20.5	21.7	20.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	1.2	0	1.0
MgO	6.0	7.2	4.7	5.7
CaO	4.5	3.7	7.3	4.4
SrO	6.9	3.2	3.9	6.8
BaO	0	0	0	0
ZrO <sub>2</sub>	0	0	0	0
(MgO/40.3)+(CaO/56.1)+ (SrO/103.6)+(BaO/153.3)	0.30	0.28	0.28	0.29
(MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1)+ (SrO/103.6)+(BaO/153.3))	0.50	0.65	0.41	0.50
(MgO/40.3)/ ((MgO/40.3)+(CaO/56.1))	0.65	0.73	0.47	0.64
(MgO/40.3)/ ((MgO/40.3)+(SrO/103.6))	0.69	0.85	0.76	0.68
(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × 100/102) × (MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1)+ (SrO/103.6)+(BaO/153.3))	10.3	13.0	8.7	10.0
F	0.07	0.07	0.07	0.07
Cl	0.01	0.01	0.01	0.01
SnO <sub>2</sub>	0.18	0.18	0.18	0.18
β-OH値[mm <sup>-1</sup> ]	0.26	0.27	0.26	0.23
平均熱膨張係数[×10 <sup>-7</sup> /°C]	39.2	(36.8)	(38.9)	(40.2)
歪点[°C]	725	(731)	(742)	(735)
ガラス転移点[°C]	780	(784)	(795)	(775)
比重	2.59	(2.52)	(2.57)	(2.58)
ヤング率[GPa]	88	(86)	(89)	(86)
T <sub>2</sub> [°C]	1645	(1660)	(1656)	(1645)
T <sub>4</sub> [°C]	1300	(1308)	(1310)	(1297)
失透温度[°C]	1290	-	-	-
光弾性定数[nm/MPa/cm]	27	(28)	(27)	(27)
D <sub>50</sub> [μm]	26	26	26	26
粒径2μm以下の粒子の割合[体積%]	0.1%未満	0.1%未満	0.1%未満	0.1%未満
粒径100μm以下の粒子の割合[体積%]	0.60%	0.60%	0.60%	0.60%
アルカリ土類金属源における水酸化物 原料の比率(MO換算)[質量%]	61	77	75	60
白金界面泡体積[mm <sup>3</sup> /g]	4.4	7.8	5.3	3.4

[0067]

[表2]

質量%	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
SiO <sub>2</sub>	61.1	61.4	61.5	61.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.7	19.4	21.0	20.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	1.0	0	1.0
MgO	4.8	6.1	6.0	5.7
CaO	6.7	4.3	4.5	4.5
SrO	4.2	6.8	6.8	6.8
BaO	0.5	0	0	0
ZrO <sub>2</sub>	0	1.0	0	0
(MgO/40.3)+(CaO/56.1)+ (SrO/103.6)+(BaO/153.3)	0.28	0.29	0.29	0.29
(MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1)+ (SrO/103.6)+(BaO/153.3))	0.42	0.52	0.51	0.49
(MgO/40.3)/ ((MgO/40.3)+(CaO/56.1))	0.50	0.66	0.65	0.64
(MgO/40.3)/ ((MgO/40.3)+(SrO/103.6))	0.75	0.70	0.69	0.68
(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × 100/102) × (MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1)+ (SrO/103.6)+(BaO/153.3))	9.0	9.8	10.4	9.9
F	0.07	0.07	0	0
Cl	0.01	0.01	0.01	0.02
SnO <sub>2</sub>	0.18	0.18	0.18	0.18
β-OH値 [mm <sup>-1</sup> ]	0.25	0.25	0.24	0.25
平均熱膨張係数 [× 10 <sup>-7</sup> /°C]	(41.7)	(39.0)	39.2	(40.2)
歪点 [°C]	(735)	(724)	730	(738)
ガラス転移点 [°C]	(790)	(778)	785	(780)
比重	(2.58)	(2.59)	2.59	(2.58)
ヤング率 [GPa]	(86)	(87)	88	(86)
T <sub>2</sub> [°C]	(1636)	(1645)	1647	(1647)
T <sub>4</sub> [°C]	(1275)	(1298)	1303	(1298)
失透温度 [°C]	-	-	1290	-
光弾性定数 [nm/MPa/cm]	(26)	(27)	27	(27)
D <sub>50</sub> [μm]	26	26	26	26
粒径2 μm以下の粒子の割合 [体積%]	0.1%未満	0.1%未満	0.1%未満	0.1%未満
粒径100 μm以下の粒子の割合 [体積%]	0.60%	0.60%	0.60%	0.60%
アルカリ土類金属源における水酸化物 原料の比率 (MO換算) [質量%]	71	60	61	60
白金界面泡体積 [mm <sup>3</sup> /g]	(5.8)	(3.8)	29.8	(23.0)

[0068] 表から明らかなように、Fを0.01~0.15質量%含有する実施例1~6は、ガラスのF含有量が上記の範囲を満たさない比較例1~2に比べて、白金界面泡の体積が低減されていることが確認された。

[0069] 本発明を詳細に、また特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の範囲と精神を逸脱することなく、様々な修正や変更を加えることができること

は、当業者にとって明らかである。

本出願は、2012年6月5日出願の日本特許出願2012-128204に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

### 産業上の利用可能性

[0070] 本発明の無アルカリガラスは、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。また、太陽電池用基板等の用途にも好適である。

## 請求の範囲

[請求項1] 歪点が710℃以上であって、50～350℃での平均熱膨張係数が $30 \times 10^{-7} \sim 43 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であって、ガラス粘度が $10^2 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度 $T_2$ が1710℃以下であって、ガラス粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度 $T_4$ が1320℃以下であって、酸化物基準の質量%表示で

$\text{SiO}_2$  58.5～67.5、

$\text{Al}_2\text{O}_3$  18～24、

$\text{B}_2\text{O}_3$  0～1.7、

$\text{MgO}$  6.0～8.5、

$\text{CaO}$  3.0～8.5、

$\text{SrO}$  0.5～7.5、

$\text{BaO}$  0～2.5、

$\text{ZrO}_2$  0～4.0を含有し、かつ、

Clを0～0.35質量%、Fを0.01～0.15質量%、 $\text{SnO}_2$ を0.01～0.3質量%含有し、

ガラスの $\beta\text{-OH}$ 値が $0.15 \sim 0.60 \text{ mm}^{-1}$ であり、

$(\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1) + (\text{SrO}/103.6) + (\text{BaO}/153.3)$  が $0.27 \sim 0.35$ であり、

$(\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1) + (\text{SrO}/103.6) + (\text{BaO}/153.3))$  が $0.40$ 以上であり、

$(\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1))$  が $0.40$ 以上であり、

$(\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{SrO}/103.6))$  が $0.60$ 以上である、無アルカリガラス。

[請求項2] 歪点が710℃以上であって、50～350℃での平均熱膨張係数が $30 \times 10^{-7} \sim 43 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であって、ガラス粘度が $10^2 \text{ d}$

Pa・sとなる温度 $T_2$ が $1710^{\circ}\text{C}$ 以下であって、ガラス粘度が $10^4\text{dPa}\cdot\text{s}$ となる温度 $T_4$ が $1320^{\circ}\text{C}$ 以下であって、酸化物基準の質量％表示で

$\text{SiO}_2$  58～66.5、

$\text{Al}_2\text{O}_3$  18～24、

$\text{B}_2\text{O}_3$  0～1.7、

$\text{MgO}$  3.0以上6.0未満、

$\text{CaO}$  3.0～10、

$\text{SrO}$  0.5～7.5、

$\text{BaO}$  0～2.5、

$\text{ZrO}_2$  0～4.0を含有し、かつ、

Clを0～0.35質量％、Fを0.01～0.15質量％、 $\text{SnO}_2$ を0.01～0.3質量％含有し、

ガラスの $\beta\text{-OH}$ 値が $0.15\sim 0.60\text{mm}^{-1}$ であり、

$(\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1) + (\text{SrO}/103.6) + (\text{BaO}/153.3)$ が $0.27\sim 0.35$ であり、

$(\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1) + (\text{SrO}/103.6) + (\text{BaO}/153.3))$ が $0.40$ 以上であり、

$(\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1))$ が $0.40$ 以上であり、

$(\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{SrO}/103.6))$ が $0.60$ 以上であり、

$(\text{Al}_2\text{O}_3 \times 100 / 102) \times (\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1) + (\text{SrO}/103.6) + (\text{BaO}/153.3))$ が $8.2$ 以上である、無アルカリガラス。

[請求項3]

$\text{SiO}_2$ 原料の珪素源として、メディアン粒径 $D_{50}$ が $20\mu\text{m}\sim 27\mu\text{m}$ 、粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の粒子の割合が $0.3$ 体積％以下、かつ粒径

100  $\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合が2.5体積%以下の珪砂を用いる、請求項1または2に記載の無アルカリガラスの製造方法。

[請求項4]

MgO、CaO、SrOおよびBaOのアルカリ土類金属源として、アルカリ土類金属の水酸化物を、アルカリ土類金属源100質量(MO換算。但しMはアルカリ土類金属元素である。以下同じ。)のうち、5~100質量%(MO換算)含有するものを用いる、請求項1または2に記載の無アルカリガラスの製造方法。

[請求項5]

SiO<sub>2</sub>原料の珪素源として、メディアン粒径D<sub>50</sub>が20  $\mu\text{m}$ ~27  $\mu\text{m}$ 、粒径2  $\mu\text{m}$ 以下の粒子の割合が0.3体積%以下、かつ粒径100  $\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合が2.5体積%以下の珪砂を用い、MgO、CaO、SrOおよびBaOのアルカリ土類金属源として、アルカリ土類金属の水酸化物を、アルカリ土類金属源100質量%(MO換算。但しMはアルカリ土類金属元素である。以下同じ。)のうち、5~100質量%(MO換算)含有するものを用いる、請求項1または2に記載の無アルカリガラスの製造方法。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2013/065449

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C03C3/112(2006.01) i, C03C3/118(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)  
C03C1/00-14/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
INTERGLAD

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-302475 A (Carl-Zeiss-Stiftung), 31 October 2000 (31.10.2000), claims; table 1 & US 6329310 B1 & EP 1044932 A1 & KR 2001-0014636 A	1-5
A	JP 10-45422 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 17 February 1998 (17.02.1998), claims; paragraph [0025]; tables 1 to 6 (Family: none)	1-5
A	JP 61-236631 A (Ohara Optical Glass Mfg. Co., Ltd.), 21 October 1986 (21.10.1986), claims; page 3, lower left column, lines 10 to 16; table 1 (Family: none)	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 08 August, 2013 (08.08.13)	Date of mailing of the international search report 20 August, 2013 (20.08.13)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2013/065449

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-324526 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 08 December 1998 (08.12.1998), claims; tables 1 to 5 (Family: none)	1-5
A	JP 57-191251 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 25 November 1982 (25.11.1982), claims; page 4, upper left column, lines 14 to 18; page 4, lower left column, tables (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C03C3/112(2006.01)i, C03C3/118(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C03C1/00-14/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2013年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2013年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
 INTERGLAD

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2000-302475 A (カールーツァイスースティフツング) 2000.10.31, 特許請求の範囲, 表1 & US 6329310 B1 & EP 1044932 A1 & KR 2001-0014636 A	1-5
A	JP 10-45422 A (旭硝子株式会社) 1998.02.17, 特許請求の範囲, 段落【0025】, 表1-6 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 61-236631 A (株式会社 小原光学硝子製造所) 1986.10.21, 特許請求の範囲, 第3頁左下欄第10-16行, 表-1 (ファミリーなし)	1-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 引用文献のカテゴリー                  「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの                  「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの                  「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)                  「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                  「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献                  「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの                  「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの                  「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの                  「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>
---	---

国際調査を完了した日 08.08.2013	国際調査報告の発送日 20.08.2013
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 相田 悟	4 T	3 9 4 8
	電話番号 03-3581-1101 内線 3465		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 10-324526 A (旭硝子株式会社) 1998. 12. 08, 特許請求の範囲, 表 1-5 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 57-191251 A (日本電気硝子株式会社) 1982. 11. 25, 特許請求の範囲, 第 4 頁左上欄第 14-18 行, 第 4 頁左下欄の表 (ファミリーなし)	1-5