



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I598314 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 11 日

(21) 申請案號：102115138 (22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 04 月 26 日
 (51) Int. Cl. : C03C3/087 (2006.01) C03C3/091 (2006.01)
 (30) 優先權：2012/04/27 日本 2012-103237
 (71) 申請人：旭硝子股份有限公司 (日本) ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED (JP)
 日本
 (72) 發明人：德永博文 TOKUNAGA, HIROFUMI (JP)；浦田新吾 URATA, SHINGO (JP)；小池
 章夫 KOIKE, AKIO (JP)；西澤學 NISHIZAWA, MANABU (JP)；榎本高志
 ENOMOTO, TAKASHI (JP)；十村知之 TSUJIMURA, TOMOYUKI (JP)
 (74) 代理人：陳長文
 (56) 參考文獻：
 TW 524785B
 審查人員：鐘文宏
 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：5 共 33 頁

(54) 名稱

無鹼玻璃及其製造方法

(57) 摘要

本發明係關於一種無鹼玻璃，其應變點為 710°C 以上，50~300°C 下之平均熱膨脹係數為 $30 \times 10^{-7} \sim 43 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ，玻璃黏度成為 $10^2 \text{dPa} \cdot \text{s}$ 之溫度 T_2 為 1710°C 以下，玻璃黏度成為 $10^4 \text{dPa} \cdot \text{s}$ 之溫度 T_4 為 1320°C 以下，以氧化物基準之質量%表示計含有 SiO_2 58.5~67.5、 Al_2O_3 18~24、 B_2O_3 0~1.7、 MgO 6.0~8.5、 CaO 3.0~8.5、 SrO 0.5~7.5、 BaO 0~2.5、 ZrO_2 0~4.0，且含有 Cl 0.15~0.35 質量%、F 0.01~0.15 質量%、 SO_3 1~25ppm，玻璃之 $\beta\text{-OH}$ 值為 $0.15 \sim 0.45 \text{mm}^{-1}$ ， $(\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1) + (\text{SrO}/103.6) + (\text{BaO}/153.3)$ 為 0.27~0.35， $(\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1) + (\text{SrO}/103.6) + (\text{BaO}/153.3))$ 為 0.40 以上， $(\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1))$ 為 0.40 以上， $(\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{SrO}/103.6))$ 為 0.60 以上。

指定代表圖：

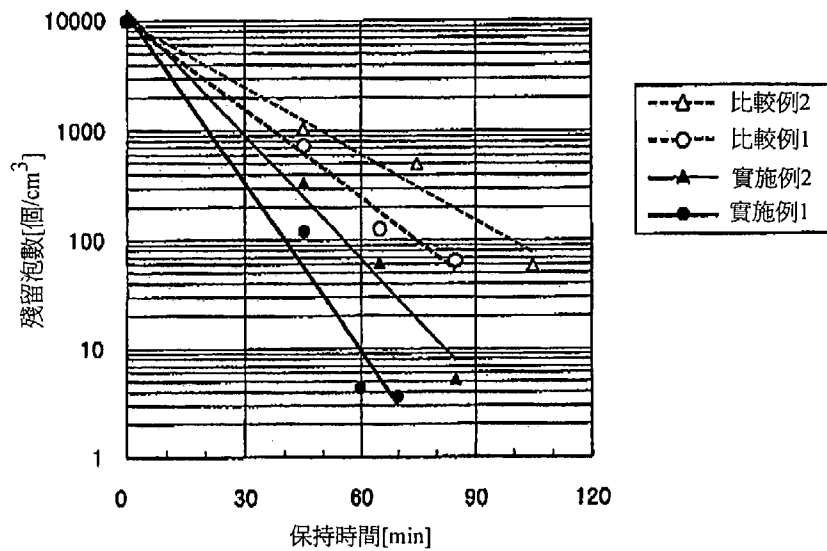


圖1

公告本

發明摘要

※ 申請案號：102115138

※ 申請日：102.4.26

※IPC 分類：

C03C 3/087 (2006.01)

3/091 (2006.01)

【發明名稱】

無鹼玻璃及其製造方法

【中文】

本發明係關於一種無鹼玻璃，其應變點為710°C以上，50~300°C下之平均熱膨脹係數為 $30 \times 10^{-7} \sim 43 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ，玻璃黏度成爲 10^2 dPa·s之溫度 T_2 爲1710°C以下，玻璃黏度成爲 10^4 dPa·s之溫度 T_4 爲1320°C以下，以氧化物基準之質量%表示計含有SiO₂ 58.5~67.5、Al₂O₃ 18~24、B₂O₃ 0~1.7、MgO 6.0~8.5、CaO 3.0~8.5、SrO 0.5~7.5、BaO 0~2.5、ZrO₂ 0~4.0，且含有Cl 0.15~0.35質量%、F 0.01~0.15質量%、SO₃ 1~25 ppm，玻璃之β-OH值爲0.15~0.45 mm⁻¹，(MgO/40.3)+(CaO/56.1)+(SrO/103.6)+(BaO/153.3) 爲0.27~0.35，(MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1)+(SrO/103.6)+(BaO/153.3)) 爲0.40以上，(MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1)) 爲0.40以上，(MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(SrO/103.6))爲0.60以上。

【英文】

(無)

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

（無）

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

（無）

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

無鹼玻璃及其製造方法

【技術領域】

本發明係關於一種作為各種顯示器用基板玻璃或光罩用基板玻璃較佳之實質上不含有鹼金屬氧化物且可浮式成形之無鹼玻璃及其製造方法。

【先前技術】

先前，關於各種顯示器用基板玻璃尤其於表面形成金屬或氧化物薄膜等者，要求以下所示之特性。

(1)若含有鹼金屬氧化物，則鹼金屬離子擴散於薄膜中使膜特性劣化，故而實質上不含有鹼金屬離子。

(2)於薄膜形成步驟中暴露於高溫下時，應變點較高，以將伴隨玻璃之變形及玻璃之構造穩定化之收縮(熱收縮)抑制為最小限度。

(3)對半導體形成所使用之各種藥品具有充分之化學耐久性。尤其對用以蝕刻 SiO_x 或 SiN_x 之緩衝氫氟酸(BHF：氫氟酸與氟化銨之混合液)、及蝕刻ITO(Indium Tin Oxide，氧化銦錫)所使用之含有鹽酸之藥液、蝕刻金屬電極所使用之各種酸(硝酸、硫酸等)、抗蝕劑剝離液之鹼具有耐久性。

(4)內部及表面無缺陷(氣泡、條紋、內含物、凹陷、傷痕等)。

除上述要求外，近年來，成為如以下之狀況。

(5)要求顯示器之輕量化，期望玻璃自身之密度亦較小之玻璃。

(6)要求顯示器之輕量化，期望基板玻璃之薄板化。

(7)除迄今為止之非晶矽(a-Si)型液晶顯示器外，日益製作若干熱

處理溫度較高之多晶矽(p-Si)型液晶顯示器(a-Si：約350°C → p-Si：350~550°C)。

(8)爲了加快液晶顯示器製作熱處理之升降溫速度，提高生產性或提高耐熱衝擊性，謀求玻璃之平均熱膨脹係數較小之玻璃。

另一方面，推進蝕刻之乾燥化，對耐BHF性之要求日益減弱。爲了改良耐BHF性，迄今爲止之玻璃較多使用含有B₂O₃ 6~10莫耳%之玻璃。然而，B₂O₃有應變點下降之傾向。作爲不含有B₂O₃或含量較少之無鹼玻璃之例，有如以下者。

於專利文獻1中揭示有不含有B₂O₃之SiO₂-Al₂O₃-SrO玻璃，但熔解所必需之溫度提高，製造時會出現困難。

於專利文獻2中揭示有不含有B₂O₃之SiO₂-Al₂O₃-SrO結晶化玻璃，但熔解所必需之溫度提高，製造時會出現困難。

於專利文獻3中揭示有含有B₂O₃ 0~3重量%之玻璃，但實施例之應變點爲690°C以下。

於專利文獻4中揭示有含有B₂O₃ 0~5莫耳%之玻璃，但50~300°C下之平均熱膨脹係數超過 $50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。

於專利文獻5中揭示有含有B₂O₃ 0~5莫耳%之玻璃，但熱膨脹較大，密度亦較大。

爲了解決專利文獻1~5中記載之玻璃之問題方面，提出於專利文獻6中記載之無鹼玻璃。專利文獻6中記載之無鹼玻璃之應變點較高，可利用浮式法而成形，較佳用於顯示器用基板、光罩用基板等用途。

然而，作爲高品質之p-Si TFT(thin film transistor，薄膜電晶體)之製造方法，有固相結晶化法，爲了實施該方法，要求進一步提高應變點。

另一方面，根據玻璃製造製程尤其熔解、成形之要求，謀求玻璃之黏性尤其玻璃黏度成爲 10^4 dPa·s之溫度T₄之下降。

關於各種顯示器用基板玻璃或光罩用基板玻璃，對上述(4)之品質之要求嚴格。爲了滿足對上述(4)之品質之要求，有添加澄清劑將玻璃熔解而澄清之方法(參照專利文獻7)。於專利文獻7中，作爲澄清劑，添加有效量之 Sb_2O_3 、 SO_3 、 Fe_2O_3 及 SnO_2 中之1種以上，以及F及Cl中之1種以上。

又，於專利文獻7中，亦提出於澄清時併用減壓。其稱爲減壓脫泡法，係於減壓環境內導入玻璃融液，於該減壓環境下，使連續性流動之熔融玻璃流內之氣泡成長較大，使玻璃融液內所含氣泡上浮，消泡而除去的方法。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本專利特開昭62-113735號公報

專利文獻2：日本專利特開昭62-100450號公報

專利文獻日本專利特開平4-325435號公報

專利文獻4：日本專利特開平5-232458號公報

專利文獻5：美國專利第5326730號說明書

專利文獻6：日本專利特開平10-45422號公報

專利文獻7：日本專利特開平10-324526號公報

【發明內容】

發明所欲解決之問題

澄清劑之添加主要目的在於玻璃原料熔解時之澄清效果，爲了滿足針對上述(4)之品質之要求，亦必需抑制澄清反應後新產生之氣泡。

作爲澄清反應後新氣泡產生源之一例，有攪拌產生之再沸(再沸，reboil)泡。先前以來，爲了提高熔融玻璃之均質性，進行於玻璃融液之流路安裝攪拌裝置，並攪拌玻璃融液。藉由該攪拌，於玻璃融

液中產生再沸(reboil)泡(以下，於本說明書中，稱為「攪拌再沸泡」)。

作為澄清反應後新氣泡產生源之其他一例，有於玻璃融液之流路所使用之鉑材料與玻璃融液之界面產生的界面氣泡(以下，於本說明書中，稱為「鉑界面氣泡」)。

又，於使用減壓脫泡法之情形時，必需留意泡層之肥大化引起之澄清作用下降。於減壓脫泡法之實施時，有通常以10 mm以下程度而存在於玻璃融液之表面上的泡層自10 mm肥大化成數百mm之情況。若引起泡層之肥大化，則通常隨時間消失之到達玻璃融液之表面的氣泡由於不消泡而形成層，長時間穩定存在，故而澄清作用下降。

為了解決上述缺陷，本發明之目的在於提供一種應變點較高且低黏性尤其玻璃黏度成爲 10^4 dPa·s之溫度 T_4 較低，容易浮式成形，進而玻璃製造時之澄清作用優異的無鹼玻璃。

解決問題之技術手段

本發明提供一種無鹼玻璃，其應變點爲 710°C 以上， $50\sim 300^\circ\text{C}$ 下之平均熱膨脹係數爲 $30\times 10^{-7}\sim 43\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ，玻璃黏度成爲 10^2 dPa·s之溫度 T_2 爲 1710°C 以下，玻璃黏度成爲 10^4 dPa·s之溫度 T_4 爲 1320°C 以下，以氧化物基準之質量%表示時含有

SiO₂ 58.5~67.5、

Al₂O₃ 18~24、

B₂O₃ 0~1.7、

MgO 6.0~8.5、

CaO 3.0~8.5、

SrO 0.5~7.5、

BaO 0~2.5、

ZrO₂ 0~4.0，且

含有Cl 0.15~0.35質量%、F 0.01~0.15質量%、SO₃ 1~25 ppm，玻璃之β-OH值為0.15~0.45 mm⁻¹，

(MgO/40.3)+(CaO/56.1)+(SrO/103.6)+(BaO/153.3) 為 0.27~0.35，
(MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1)+(SrO/103.6)+(BaO/153.3)) 為 0.40
以上，(MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1))為0.40以上，(MgO/40.3)/
((MgO/40.3)+(SrO/103.6))為0.60以上。

本發明提供一種無鹼玻璃，其應變點為710°C以上，50~300°C下
之平均熱膨脹係數為 $30 \times 10^{-7} \sim 43 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ，玻璃黏度成爲 10^2 dPa·s之
溫度T₂爲1710°C以下，玻璃黏度成爲 10^4 dPa·s之溫度T₄爲1320°C以
下，以氧化物基準之質量%表示時含有

SiO₂ 58~66.5、

Al₂O₃ 18~24、

B₂O₃ 0~1.7、

MgO 3.0以上且未達6.0、

CaO 3.0~10、

SrO 0.5~7.5、

BaO 0~2.5、

ZrO₂ 0~4.0，且

含有Cl 0.15~0.35質量%、F 0.01~0.15質量%、SO₃ 1~25 ppm，玻璃之β-OH值為0.15~0.45 mm⁻¹，

(MgO/40.3)+(CaO/56.1)+(SrO/103.6)+(BaO/153.3) 為 0.27~0.35，
(MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1)+(SrO/103.6)+(BaO/153.3)) 為 0.40
以上，(MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1))為0.40以上，(MgO/40.3)/
((MgO/40.3)+(SrO/103.6))為0.60以上，(Al₂O₃×100/102)×(MgO/40.3)/
((MgO/40.3)+(CaO/56.1)+(SrO/103.6)+(BaO/153.3))為8.2以上。

發明之效果

本發明之無鹼玻璃係尤其較佳用於高應變點用途之顯示器用基板、光罩用基板等，又容易浮式成形之玻璃。

【圖式簡單說明】

圖1係表示關於實施例1、2，及比較例1、2，將玻璃融液之溫度保持為1550℃時，保持時間與殘留泡數之關係的圖表。

圖2係表示關於實施例1、2，及比較例1、2，將玻璃融液之溫度保持為1670℃時，保持時間與殘留泡數之關係的圖表。

圖3係表示關於實施例3、4，及比較例3、4，將玻璃融液之溫度保持為1550℃時，保持時間與殘留泡數之關係的圖表。

圖4係表示關於實施例3、4，及比較例3、4，將玻璃融液之溫度保持為1670℃時，保持時間與殘留泡數之關係的圖表。

圖5係表示關於參考例1、2，玻璃之 β -OH值與界面氣泡體積之關係的圖表。

【實施方式】

其次，對各成分之組成範圍進行說明。

SiO_2 提高玻璃之熔解性，降低熱膨脹係數，提高應變點。此處，於本發明之無鹼玻璃之第1態樣中， SiO_2 含量為58.5%(質量%，以下未特別說明則相同)以上且67.5%以下。於未達58.5%時，應變點未充分提高，且熱膨脹係數增大，密度上升。較佳為59%以上，更佳為60%以上。於超過67.5%時，熔解性下降，失透溫度上升。較佳為67%以下，更佳為66%以下，特別較佳為65%以下。

另一方面，於本發明之無鹼玻璃之第2態樣中， SiO_2 含量為58%以上且66.5%以下。於未達58%時，上述 SiO_2 之效果未充分表現。較佳為59%以上，更佳為60%以上。又，於超過66.5%時，熔解性下降，失透溫度上升。較佳為66%以下，更佳為65.5%以下，特別較佳為65%以下。

Al_2O_3 抑制玻璃之分相性，降低熱膨脹係數，提高應變點，但於未達18%時未表現出該效果，又增加其他提高膨脹之成分，故而結果熱膨脹增大。較佳為19.5%以上，進而較佳為20%以上。於超過24%時，有玻璃之熔解性變差或失透溫度上升之虞，較佳為23%以下，更佳為22.5%以下。進而較佳為22%。

B_2O_3 可添加至多1.7%，以改良玻璃之熔解反應性，又降低失透溫度。然而，若過多，則應變點降低。因此較佳為1.5%以下，進而較佳為1.3%以下，特別較佳為0.9%以下。又，若考慮到環境負載，則較佳為實質上不含有。所謂實質上不含有意指除去不可避免之雜質不含有。

MgO 具有於鹼土類之中不提高膨脹，且不使應變點過分下降之特徵，熔解性亦提高。

此處，於本發明之無鹼玻璃之第1態樣中， MgO 含量為6.0%以上且8.5%以下。於未達6.0%時，上述 MgO 添加之效果未充分表現。然而，若超過8.5%，則有失透溫度上升之虞。更佳為8.0%以下、7.5%以下、7.0%以下。

另一方面，於本發明之無鹼玻璃之第2態樣中， MgO 含量為3.0%以上且未達6.0%。於未達3.0%時，上述 MgO 添加之效果未充分表現。更佳為3.8%以上，進而較佳為4.2%以上。然而，若為6.0%以上，則有失透溫度上升之虞。更佳為5.8%以下。

CaO 具有僅次於 MgO 於鹼土類之中不提高膨脹，且應變點不過分下降之特徵，熔解性亦提高。

此處，於本發明之無鹼玻璃之第1態樣中， CaO 含量為3.0%以上且8.5%以下。於未達3.0%時，上述 CaO 添加之效果未充分表現。較佳為3.5%以上，進而較佳為4.0%以上。然而，若超過8.5%，則有失透溫度上升或作為 CaO 原料之石灰石(CaCO_3)中之雜質即磷較多混入之

虞。更佳為8.0%以下、7.5%以下、7.0%以下。

另一方面，於本發明之無鹼玻璃之第2態樣中，CaO含量為3.0%以上且10%以下。於未達3.0%時，上述CaO添加之效果未充分表現。較佳為4.0%以上，進而較佳為4.5%以上。然而，若超過10%，則有失透溫度上升或作為CaO原料之石灰石(CaCO₃)中之雜質即磷較多混入之虞。更佳為9.0%以下、8.0%以下、7.5%以下、7.0%以下。

SrO不使玻璃之失透溫度上升而提高熔解性，但於未達0.5%時，該效果未充分表現。較佳為1.0%以上，進而較佳為1.5%以上、2.0%以上。然而，若超過7.5%，則有膨脹係數增大之虞。更佳為7.3%以下、7.0%以下。

BaO雖非必需但可為了提高熔解性而含有。然而，若過多，則玻璃之膨脹與密度過分增加，故而設為2.5%以下。更佳為未達1%、0.5%以下，進而較佳為實質上不含有。

為了降低玻璃熔融溫度，或促進煅燒時之結晶析出，ZrO₂亦可含有至多4.0%。於超過4.0%時玻璃變得不穩定，或玻璃之介電常數 ϵ 增大。較佳為2.0%以下。進而較佳為1.5%以下、1.0%以下、0.5%以下，較佳為實質上不含有。

於本發明之無鹼玻璃之第1態樣中，若MgO、CaO、SrO、BaO之分別之質量%表示之值除以分子量獲得之值的合計量即 $(\text{MgO}/40.3)+(\text{CaO}/56.1)+(\text{SrO}/103.6)+(\text{BaO}/153.3)$ 少於0.27，則缺乏熔解性，若多於0.35，則有無法縮小熱膨脹係數之缺點之虞。較佳為0.28以上、0.29以上。

另一方面，於本發明之無鹼玻璃之第2態樣中，若 $(\text{MgO}/40.3)+(\text{CaO}/56.1)+(\text{SrO}/103.6)+(\text{BaO}/153.3)$ 少於0.28，則缺乏熔解性，若多於0.35，則有無法縮小熱膨脹係數之缺點之虞。較佳為0.29以上。

熔解性或失透溫度等物性根據鹼土金屬之原子比而發生變化，故而以MgO、CaO、SrO、BaO之分別之質量%表示之值除以分子量獲得之值進行規定較為有效。

於本發明之無鹼玻璃之第1態樣中，MgO、CaO、SrO及BaO之分別之質量%表示之值除以分子量獲得之值的合計量即 $(\text{MgO}/40.3)+(\text{CaO}/56.1)+(\text{SrO}/103.6)+(\text{BaO}/153.3)$ 滿足上述條件，且滿足下述3條件，藉此不會使失透溫度上升，而可使應變點上升，進而玻璃之黏性尤其玻璃黏度成爲 10^4 dPa·s之溫度 T_4 降低。

$(\text{MgO}/40.3)/((\text{MgO}/40.3)+(\text{CaO}/56.1)+(\text{SrO}/103.6)+(\text{BaO}/153.3))$ 爲0.40以上，較佳爲0.42以上，進而較佳爲0.45以上。

$(\text{MgO}/40.3)/((\text{MgO}/40.3)+(\text{CaO}/56.1))$ 爲0.40以上，較佳爲0.45以上，進而較佳爲0.50以上。

$(\text{MgO}/40.3)/((\text{MgO}/40.3)+(\text{SrO}/103.6))$ 爲0.60以上，較佳爲0.65以上。

於本發明之無鹼玻璃之第2態樣中，MgO、CaO、SrO及BaO之分別之質量%表示之值除以分子量獲得之值的合計量即 $(\text{MgO}/40.3)+(\text{CaO}/56.1)+(\text{SrO}/103.6)+(\text{BaO}/153.3)$ 滿足上述條件，且滿足下述3條件，藉此可不使失透溫度上升，而使應變點上升，進而使玻璃之黏性尤其玻璃黏度成爲 10^4 dPa·s之溫度 T_4 降低。

$(\text{MgO}/40.3)/((\text{MgO}/40.3)+(\text{CaO}/56.1)+(\text{SrO}/103.6)+(\text{BaO}/153.3))$ 爲0.25以上，較佳爲0.40以上，進而較佳爲0.42以上，特別較佳爲0.45以上。

$(\text{MgO}/40.3)/((\text{MgO}/40.3)+(\text{CaO}/56.1))$ 爲0.30以上，較佳爲0.40以上，進而較佳爲0.45以上，特別較佳爲0.50以上。

$(\text{MgO}/40.3)/((\text{MgO}/40.3)+(\text{SrO}/103.6))$ 爲0.60以上，較佳爲0.65以上。

於本發明之無鹼玻璃之第2態樣中， $(Al_2O_3 \times 100 / 102) \times (MgO / 40.3) / ((MgO / 40.3) + (CaO / 56.1) + (SrO / 103.6) + (BaO / 153.3))$ 為 8.2 以上時，就提高楊氏模數而言係較佳。較佳為 8.5 以上，更佳為 9.0 以上。

本發明之無鹼玻璃藉由 Cl、F、SO₃、及(玻璃之)β-OH 值設為以下所示之組成，從而玻璃製造時之澄清作用優異，較佳用於製造表面或內部無缺陷之顯示器用基板玻璃、光罩用基板玻璃。

具體而言，提高玻璃原料熔解時之澄清效果，且抑制攪拌再沸泡或鉛界面氣泡之產生。又，於玻璃製造時使用減壓脫泡法之情形時，促進玻璃融液之表面之消泡。其結果，可藉由抑制氣泡層之肥大化，而提高減壓脫泡法實施時之極限減壓速度，故而提高澄清作用。

又，於玻璃原料熔解時，作為 SiO₂ 原料之矽砂於更低溫度下熔解，於玻璃融液中不會熔融殘留未融矽砂。若玻璃融液中熔融殘留有未融矽砂，則成為玻璃融液中產生之氣泡中混入未融矽砂之狀態，故而熔解時之澄清作用下降。

又，混入氣泡中之未融矽砂聚集於玻璃融液之表層附近，藉此於玻璃融液之表層與表層以外之部分之間，SiO₂ 之組成比產生差，玻璃之均質性下降並且平坦性亦下降。

於本發明之無鹼玻璃中，消除該等問題。

本發明之無鹼玻璃含有 Cl 0.15~0.35 質量%。

再者，Cl 之含量並非玻璃原料之投入量而為殘留於玻璃融液中之量。就該方面而言，關於下述 F 之含量、及 SO₃ 之含量亦相同。

若 Cl 含量未達 0.15 質量%，則玻璃原料熔解時之澄清作用下降。較佳為 0.18 質量% 以上，進而較佳為 0.20 質量% 以上。若 Cl 含量超過 0.35 質量%，則於玻璃製造時使用減壓脫泡法之情形時，抑制氣泡層之肥大化之作用下降。又，有玻璃之 β-OH 值降低之傾向，玻璃之 β-

OH值較難設為下述範圍。較佳為0.30質量%以下，進而較佳為0.27質量%以下。

本發明之無鹼玻璃含有F 0.01~0.15質量%。

若F含量未達0.01質量%，則玻璃原料熔解時之澄清作用下降。又，於玻璃原料熔解時，有作為SiO₂原料之矽砂熔解之溫度提高，玻璃融液中熔融殘留有未融矽砂之虞。較佳為0.02質量%以上，進而較佳為0.03質量%以上。

若F含量超過0.15質量%，則所製造之玻璃之應變點降低。較佳為0.10質量%以下，進而較佳為0.08質量%以下。

本發明之無鹼玻璃含有SO₃ 1~25 ppm。

若SO₃含量未達1 ppm，則玻璃原料熔解時之澄清作用下降。較佳為3 ppm以上，更佳為5 ppm以上。若SO₃含量超過25 ppm，則無法抑制攪拌再沸泡之產生。於玻璃融液攪拌時，攪拌翼之下游側局部性壓力降低，故而玻璃融液中之氣體成分之熔解度降低，藉此再沸泡產生。若SO₃含量超過25 ppm，則藉由該局部性壓力之下降，玻璃融液中之SO₃之熔解度下降，SO₃以再沸泡而產生。又，若SO₃含量超過25 ppm，則於玻璃製造時使用減壓脫泡法之情形時，無法促進玻璃融液之表面之消泡，無法抑制泡層之肥大化。較佳為23 ppm以下，更佳為20 ppm以下。

玻璃之β-OH值用作玻璃中之水分含量之指標。本發明之無鹼玻璃之玻璃的β-OH值為0.15~0.45 mm⁻¹。

若(玻璃之)β-OH值未達0.15 mm⁻¹，則玻璃原料熔解時之澄清作用下降。又，於玻璃原料熔解時，作為SiO₂原料之矽砂熔解之溫度提高，有玻璃融液中熔融殘留未融矽砂之虞。較佳為0.20 mm⁻¹以上。

若(玻璃之)β-OH值超過0.45 mm⁻¹，則無法抑制鉑界面氣泡之產生。鉑界面氣泡係藉由鉑材料製之玻璃融液之流路之壁面所通過的H₂

與玻璃融液中之水分進行反應而產生 O_2 所產生。若玻璃之 β -OH值超過 0.45 mm^{-1} ，則玻璃中之水分含量較高，故而無法抑制藉由鉑材料製玻璃融液之流路之壁面所通過之 H_2 與玻璃融液中之水分的反應而產生 O_2 。較佳為 0.40 mm^{-1} 以下，更佳為 0.30 mm^{-1} 以下。

玻璃之 β -OH值可根據玻璃原料熔解時之各種條件例如玻璃原料中之水分量、熔解槽中之水蒸氣濃度、熔解槽中玻璃融液停留時間等而調節。

作為調節玻璃原料中之水分量之方法，有使用氫氧化物代替氧化物作為玻璃原料之方法(例如使用氫氧化鎂($Mg(OH)_2$)代替氧化鎂(MgO)作為鎂源)。

又，作為調節熔解槽中之水蒸氣濃度之方法，有使用氧之方法、或使用氧與空氣之混合氣體之方法，代替使用熔解槽之加熱目標之都市氣體、重油等燃料燃燒之空氣。

再者，為了於面板製造時不產生玻璃表面上設置之金屬或氧化物薄膜之特性劣化，本發明之玻璃不超過雜質等級含有鹼金屬氧化物(即實質上不含有鹼金屬氧化物)。又，根據同樣之理由，較佳為實質上不含有 P_2O_5 。進而，為了容易再利用玻璃，較佳為實質上不含有 PbO 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 。

本發明之無鹼玻璃除上述成分以外，為了改善玻璃之熔解性、成形性(浮式成形性)，亦可以總量計5%以下添加 ZnO 、 Fe_2O_3 。

本發明之無鹼玻璃之應變點為 710°C 以上，較佳為 715°C 以上，更佳為 720°C 以上，抑制面板製造時之熱收縮。又，作為p-Si TFT之製造方法，可應用固相結晶化法。

於本發明之玻璃中，進而較佳為應變點為 730°C 以上。若應變點為 730°C 以上，則適合於高應變點用途(例如有機EL

(electroluminescence，電致發光)用顯示器用基板或照明用基板、或板厚100 μm 以下之薄板之顯示器用基板或照明用基板)。

板厚100 μm 以下之板玻璃成形時，有成形時之抽出速度加快之傾向，故而玻璃之假想溫度上升，玻璃之壓實易於增大。於該情形時，若為高應變點玻璃，則可抑制壓實。

又，本發明之無鹼玻璃中，根據與應變點同樣之理由，玻璃轉移點較佳為 760°C 以上，更佳為 770°C 以上，進而較佳為 780°C 以上。

又，本發明之無鹼玻璃之 $50\sim 300^{\circ}\text{C}$ 下之平均熱膨脹係數為 $30\times 10^{-7}\sim 43\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，耐熱衝擊性較大，可提高面板製造時之生產性。本發明之無鹼玻璃中， $50\sim 300^{\circ}\text{C}$ 下之平均熱膨脹係數較佳為 35×10^{-7} 以上。 $50\sim 300^{\circ}\text{C}$ 下之平均熱膨脹係數較佳為 $42\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下，更佳為 $41\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下，進而較佳為 $40\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下。

進而，本發明之無鹼玻璃之比重較佳為2.65以下，更佳為2.64以下，進而較佳為2.62以下。

又，本發明之無鹼玻璃之黏度 η 成爲 10^2 泊(dPa·s)之溫度 T_2 爲 1710°C 以下，較佳爲未達 1710°C ，更佳爲 1700°C 以下，進而較佳爲 1690°C 以下，故而熔解相對容易。

進而，本發明之無鹼玻璃之黏度 η 成爲 10^4 泊之溫度 T_4 爲 1320°C 以下，較佳爲 1315°C 以下，更佳爲 1310°C 以下，進而較佳爲 1305°C 以下，適合於浮式成形。

又，本發明之無鹼玻璃之失透溫度爲 1350°C 以下時，就容易利用浮式法而成形而言，係較佳。較佳爲 1340°C 以下，更佳爲 1330°C 以下。

本說明書之失透溫度係於鉑製之碟中放入粉碎之玻璃粒子，於控制成固定溫度之電爐中進行17小時熱處理，利用熱處理後之光學顯微鏡觀察，而於玻璃之表面及內部析出結晶之最高溫度與未析出結晶

之最低溫度的平均值。

又，本發明之無鹼玻璃之楊氏模數為84 GPa以上，進而較佳為86 GPa以上，進而較佳為88 GPa以上，進而較佳為90 GPa以上。

又，本發明之無鹼玻璃之光彈性模數較佳為31 nm/MPa/cm以下。

藉由液晶顯示器面板製造步驟或液晶顯示器裝置使用時所產生之應力而使玻璃基板具有雙折射性，從而會有黑顯示成為灰階，發現液晶顯示器之對比度下降之現象之情況。藉由將光彈性模數設為31 nm/MPa/cm以下，而可將該現象抑制較小。較佳為30 nm/MPa/cm以下，更佳為29 nm/MPa/cm以下，進而較佳為28.5 nm/MPa/cm以下，特別較佳為28 nm/MPa/cm以下。

又，若考慮確保其他物性之容易性，則本發明之無鹼玻璃之光彈性常數較佳為23 nm/MPa/cm以上，更佳為25 nm/MPa/cm以上。再者，光彈性常數可利用圓盤壓縮法而測定。

又，本發明之無鹼玻璃之介電常數較佳為5.6以上。

如日本專利特開2011-70092號公報所記載之In-cell型觸控面板(於液晶顯示器面板內內置有觸控感測器者)之情形，就提高觸控感測器之感測感度、降低驅動電壓、省電力化之觀點而言，玻璃基板之介電常數較高較佳。藉由將介電常數設為5.6以上，而提高觸控感測器之感測感度。較佳為5.8以上，更佳為6.0以上，進而較佳為6.2以上，特別較佳為6.4以上。

再者，介電常數可利用JIS(Japanese Industrial Standards，日本工業標準) C-2141中記載之方法而測定。

本發明之無鹼玻璃可利用例如如下之方法而製造。將通常所使用之各成分之原料調合成目標成分，並將其連續性投入熔解爐中，加熱至1500~1800°C而使其熔融。利用浮式法將該熔融玻璃成形為特定

之板厚，緩冷卻後進行切割，藉此可獲得板玻璃。

此處，對於利用浮式法成形前之玻璃融液視需要實施減壓脫泡法。

本發明之玻璃由於熔解性相對較低，故而較佳使用下述成分作為各成分之原料。

(矽源(SiO_2 原料))

可使用矽砂作為 SiO_2 之原料，使用中值粒徑 D_{50} 為 $20\ \mu\text{m}\sim 27\ \mu\text{m}$ 、粒徑 $2\ \mu\text{m}$ 以下之粒子之比率為 0.3 體積%以下、且粒徑 $100\ \mu\text{m}$ 以上之粒子之比率為 2.5 體積%以下的矽砂時，因可抑制矽砂之凝聚而熔融，故而獲得矽砂之熔融變容易，氣泡較少，均質性、平坦度較高之無鹼玻璃，而較佳。

再者，本說明書中之「粒徑」係指矽砂之近似球之直徑(於本發明中意指一次粒徑)，具體而言係指利用雷射繞射/散射法測量之粉體之粒度分佈中的粒徑。

又，本說明書中之「中值粒徑 D_{50} 」係指利用雷射繞射法測量之粉體之粒度分佈中，大於某粒徑之粒子之體積頻度占全部粉體之 50% 的粒子徑。換言之，係指利用雷射繞射法測量之粉體之粒度分佈中，累積頻度為 50% 時之粒子徑。

又，本說明書中之「粒徑 $2\ \mu\text{m}$ 以下之粒子之比率」及「粒徑 $100\ \mu\text{m}$ 以上之粒子之比率」例如藉由利用雷射繞射/散射法測量粒度分佈而測定。

若矽砂之中值粒徑 D_{50} 為 $25\ \mu\text{m}$ 以下，則矽砂更容易熔融，故而更佳。

又，矽砂中粒徑 $100\ \mu\text{m}$ 以上之粒子之比率為 0% 時，就矽砂更容易熔融而言，係特佳。

(鹼土金屬源)

作為鹼土金屬源，可使用鹼土金屬化合物。此處，作為鹼土金屬化合物之具體例，可例示 $MgCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $(Mg,Ca)CO_3$ (白雲石)等碳酸鹽，或 MgO 、 CaO 、 BaO 、 SrO 等氧化物，或 $Mg(OH)_2$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Ba(OH)_2$ 、 $Sr(OH)_2$ 等氫氧化物，鹼土金屬源之一部分或全部含有鹼土金屬之氫氧化物基於玻璃原料融解時之未融矽砂減少而言係較佳。

鹼土金屬之氫氧化物之含量於鹼土金屬源100質量%(MO換算。其中M為鹼土金屬元素。以下相同)中，較佳為5~100質量%(MO換算)，更佳為30~100質量%(MO換算)，進而較佳為60~100質量%(MO換算)時，就玻璃原料融解時之未融矽砂減少而言，係更佳。

隨著鹼土金屬源中之氫氧化物之質量比增加，熔解時之未融矽砂減少，故而上述氫氧化物之質量比越高越佳。

作為鹼土金屬源，具體而言，可使用鹼土金屬之氫氧化物與碳酸鹽之混合物、單獨鹼土金屬之氫氧化物等。作為碳酸鹽，較佳使用 $MgCO_3$ 、 $CaCO_3$ 及 $(Mg,Ca)(CO_3)_2$ (白雲石)中之1種以上。又，作為鹼土金屬之氫氧化物，較佳使用 $Mg(OH)_2$ 或 $Ca(OH)_2$ 中之至少一者，特別較佳使用 $Mg(OH)_2$ 。

(硼源(B_2O_3 之原料))

於無鹼玻璃含有 B_2O_3 之情形時，作為 B_2O_3 之原料，可使用硼化合物。此處，作為硼化合物之具體例，可列舉：原硼酸(H_3BO_3)、偏硼酸(HBO_2)、四硼酸($H_2B_4O_7$)、硼酸酐(B_2O_3)等。通常無鹼玻璃製造時，就廉價、且容易獲取之方面而言，係使用原硼酸。

於本發明中，作為 B_2O_3 之原料，可使用硼源100質量%(B_2O_3 換算)中含有10~100質量%(B_2O_3 換算)之硼酸酐者。藉由將硼酸酐設為10質量%以上，而抑制玻璃原料之凝聚，獲得氣泡降低效果，均質性、平坦度提高效果。硼酸酐更佳為20~100質量%，進而較佳為40~100質

量%。

作為硼酸酐以外之硼化合物，就廉價、容易獲取之方面而言，較佳為原硼酸。

(硫酸源(SO₃之原料))

硫酸鹽為本發明之玻璃原料成分即各種氧化物之陽離子之至少1種之硫酸鹽，即較佳為選自Al、Mg、Ca、Sr及Ba中之至少1種元素之硫酸鹽，更佳為鹼土金屬之硫酸鹽，其中，CaSO₄·2H₂O、SrSO₄、及BaSO₄增大氣泡之作用明顯，特別較佳。

(氯源(Cl之原料))

氯化物為本發明之玻璃原料成分即各種氧化物之陽離子之至少1種氯化物，即較佳為選自Al、Mg、Ca、Sr及Ba中之至少1種元素之氯化物，更佳為鹼土金屬之氯化物，其中，SrCl₂·6H₂O、及BaCl₂·2H₂O增大氣泡之作用明顯，且潮解性較小，故而特別較佳。

(氟源(F之原料))

氟化物為本發明之玻璃原料成分即各種氧化物之陽離子之至少1種氟化物，即較佳為選自Al、Mg、Ca、Sr及Ba中之至少1種元素之氟化物，更佳為鹼土金屬之氟化物，其中，CaF₂增大玻璃原料之熔解性之作用明顯，更佳。

實施例

(實施例1~4、比較例1~4)

將各成分之原料調合成目標組成，使用鉑坩堝，於1550°C之溫度下熔解1小時。

表1中，表示玻璃組成(單位：質量%。其中，SO₃含量為ppm)與玻璃之β-OH值(作為玻璃中之水分含量之指標，利用下述程序測定，單位：mm⁻¹)。作為此時所使用之原料中之矽砂的粒度，將中值粒徑D₅₀、粒徑2 μm以下之粒子之比率、及粒徑100 μm以上之粒子的比率

一併示於表 1。又，鹼土金屬之氫氧化物原料之質量比率(MO換算)亦一併示於表 1。

[β-OH值之測定方法]

關於玻璃試料，測定相對於波長2.75~2.95 μm光之吸光度，藉由其最大值β_{max}除以該試料之厚度(mm)而求出玻璃中之βOH值。

使用鉑坩堝，將與實施例 1、2、比較例 1、2 相同之原料批次，於 1500°C 之溫度下熔解 1 小時後，將玻璃融液之溫度保持為 1550°C、或 1670°C，測定玻璃融液中之殘留泡數。圖 1~4 係表示保持時間與殘留泡數之關係的圖表，圖 1 及圖 3 係將玻璃融液之溫度保持為 1550°C 時之結果，圖 2 及圖 4 表示將玻璃融液之溫度保持為 1670°C 時之結果。

[表 1]

[表 1]

質量%	實施例 1	實施例 2	比較例 1	比較例 2
SiO ₂	61.5	61.4	61.5	61.4
Al ₂ O ₃	21.0	20.9	21.0	20.9
B ₂ O ₃	0	0	0	0
MgO	6.0	6.0	6.0	6.0
CaO	4.5	4.5	4.5	4.5
SrO	6.8	6.8	6.8	6.8
BaO	0	0	0	0
ZrO ₂	0	0	0	0
(MgO/40.3)+(CaO/56.1)+(SrO/103.6)+(BaO/153.3)	0.30	0.30	0.30	0.30
(MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1)+(SrO/103.6)+(BaO/153.3))	0.51	0.51	0.51	0.51
(MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1))	0.65	0.65	0.65	0.65
(MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(SrO/103.6))	0.69	0.69	0.69	0.69
(Al ₂ O ₃ ×100/102)×(MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1)+(SrO/103.6)+(BaO/153.3))	10.4	10.4	10.4	10.4
Cl	0.20	0.31	0.13	0.47
F	0.07	0.07	0.00	0.00
SO ₃ [ppm]	10±5	10±5	10±5	10±5
β-OH值[mm ⁻¹]	0.37	0.26	0.49	0.18
D ₅₀ [μm]	26	26	26	26
粒徑 2 μm 以下之粒子之比率[體積%]	未達 0.1%	未達 0.1%	未達 0.1%	未達 0.1%
粒徑 100 μm 以上之粒子之比率[體積%]	0.6%	0.6%	0.6%	0.6%
鹼土金屬源之氫氧化物原料之比率(MO換算)[質量%]	61	21	61	21

[表2]

[表1續]

質量%	實施例3	實施例4	比較例3	比較例4
SiO ₂	61.4	61.4	61.4	61.4
Al ₂ O ₃	20.5	20.5	20.5	20.5
B ₂ O ₃	1.0	1.0	1.0	1.0
MgO	5.7	5.7	5.7	5.7
CaO	4.5	4.5	4.5	4.5
SrO	6.9	6.9	6.9	6.9
BaO	0	0	0	0
ZrO ₂	0	0	0	0
(MgO/40.3)+(CaO/56.1)+(SrO/103.6)+(BaO/153.3)	0.29	0.29	0.29	0.29
(MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1)+(SrO/103.6)+(BaO/153.3))	0.49	0.49	0.49	0.49
(MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1))	0.64	0.64	0.64	0.64
(MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(SrO/103.6))	0.68	0.68	0.68	0.68
(Al ₂ O ₃ ×100/102)×(MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1)+(SrO/103.6)+(BaO/153.3))	9.86	9.86	9.86	9.86
Cl	0.2	0.31	0.13	0.47
F	0.07	0.07	0	0
SO ₃ [ppm]	10±5	10±5	10±5	10±5
β-OH值[mm ⁻¹]	0.37	0.26	0.49	0.18
D ₅₀ [μm]	26	26	26	26
粒徑2 μm以下之粒子之比率[體積%]	未達 0.1%	未達 0.1%	未達 0.1%	未達 0.1%
粒徑100 μm以上之粒子之比率[體積%]	0.6%	0.6%	0.6%	0.6%
鹼土金屬源之氫氧化物原料之比率(MO換算)[質量%]	61	21	61	21

根據圖 1、2 明確，含有 F 0.01~0.15 質量%、玻璃之 β-OH 值為 0.15~0.45 mm⁻¹ 之實施例 1、2 與玻璃之 F 含量及 β-OH 值不滿足上述範圍之比較例 1、2 相比，確認玻璃融液中之殘留泡數降低。圖 3、4 表示殘留泡數之計算值。實施例 3、4 與比較例 3、4 相比，可確認玻璃融液中之殘留泡數降低。

其次，將與實施例 1、2、比較例 1、2 相同之原料批次 100 g 放入鉑晶舟(長度 400 mm×寬度 20 mm×高度 15 mm)中，利用溫度梯度爐(1000~1700°C)進行 4 小時熱處理。將鉑晶舟取出後，以目視讀取玻璃原料完全熔解未融矽砂消失之溫度。

其結果，實施例 1、2 之玻璃為 1358°C、1361°C，相對於此，比

較例1、2之玻璃為1427°C、1437°C。根據該結果，含有F 0.01~0.15質量%之實施例1、2與玻璃之F含量不滿足上述範圍之比較例1、2相比，確認以更低溫度玻璃原料完全熔解未融矽砂消失。

(實施例5~8)

將各成分之原料調合成表2所示之目標組成，利用連續熔融窯進行熔解，利用浮式法進行板成形。熔解時，使用鉑攪拌器進行攪拌並進行玻璃之均質化。表2表示玻璃組成(單位：質量%。其中，SO₃含量為ppm)、及玻璃之β-OH值(作為玻璃中之水分含量之指標，利用上述程序測定，單位：mm⁻¹)。作為此時使用之原料中之矽砂的粒度，將中值粒徑D₅₀、粒徑2 μm以下之粒子之比率、及粒徑100 μm以上之粒子之比率一併示於表2。又，鹼土金屬之氫氧化物原料之質量比率(MO換算)亦一併示於表2。

[表3]

[表2]

	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8
SiO ₂	60.9	60.8	60.8	60.9
Al ₂ O ₃	20.5	20.4	20.3	20.1
B ₂ O ₃	0.9	1.1	1.3	1.5
MgO	5.7	5.6	5.6	5.4
CaO	4.5	4.5	4.5	4.5
SrO	6.9	6.9	7.0	7.0
BaO	0.1	0.1	0.1	0.1
ZrO ₂	0.2	0.2	0.1	0.1
(MgO/40.3)+(CaO/56.1)+(SrO/103.6)+(BaO/153.3)	0.29	0.29	0.29	0.28
(MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1)+(SrO/103.6)+(BaO/153.3))	0.49	0.49	0.48	0.47
(MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1))	0.64	0.63	0.63	0.63
(MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(SrO/103.6))	0.68	0.68	0.67	0.67
(Al ₂ O ₃ ×100/102)×(MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1)+(SrO/103.6)+(BaO/153.3))	9.8	9.7	9.6	9.3
Cl	0.25	0.24	0.22	0.23
F	0.07	0.06	0.07	0.07
SO ₃ [ppm]	10	9	13	9
β-OH值[mm ⁻¹]	0.24	0.24	0.24	0.24
D ₅₀ [μm]	26	26	26	26

粒徑2 μm 以下之粒子之比率[體積%]	未達 0.1%	未達 0.1%	未達 0.1%	未達 0.1%
粒徑100 μm 以上之粒子之比率[體積%]	0.6%	0.6%	0.6%	0.6%
鹼土金屬源之氫氧化物原料之比率(MO換算)[質量%]	21	21	21	21

又，實施例5~8之玻璃係利用浮式法制作，可無氣泡或失透之問題，而獲得板玻璃。

(參考例1、2)

將各成分之原料調合成表3所示之目標組成，使用鉑坩堝，以溫度 T_2 (黏度成爲 $\log\eta = 2.0[\text{dPa} \cdot \text{s}]$ 之溫度)之溫度熔解4小時。熔解時，使用鉑攪拌器進行攪拌並進行玻璃之均質化，進而進行減壓脫泡，藉此獲得無氣泡之均質之玻璃。

將所獲得之玻璃切出20 g，使用鉑碟，以溫度 T_3 (黏度成爲 $\log\eta = 3.0[\text{dPa} \cdot \text{s}]$ 之溫度)的溫度進行1分鐘熱處理，獲得玻璃與鉑碟之界面無氣泡之狀態。自電爐取出鉑碟進行冷卻之後，測定鉑碟上附著有玻璃之質量及比重，求出體積。

其次，將鉑坩堝再次放入電爐中，以溫度 T_3 加熱1小時，以鉑界面氣泡產生之階段，自電爐取出鉑坩堝進行冷卻之後，再次測定質量與比重，求出體積。將溫度 T_3 下之1小時之加熱處理前後的體積差設爲鉑界面氣泡體積。

表3表示玻璃組成(單位：質量%。其中， SO_3 含量爲ppm)。關於該等玻璃，準備 $\beta\text{-OH}$ 值不同之玻璃融液，利用下述程序評價玻璃之 $\beta\text{-OH}$ 值與界面氣泡體積之關係。圖5係表示玻璃之 $\beta\text{-OH}$ 值與界面氣泡體積之關係的圖表。

[表4]

[表3]

質量%	參考 例1	參考 例2
SiO_2	61.5	61.5
Al_2O_3	21.0	21.0
B_2O_3	0	0

MgO	6.0	6.0
CaO	4.5	4.5
SrO	6.8	6.8
BaO	0	0
ZrO ₂	0	0
(MgO/40.3)+(CaO/56.1)+(SrO/103.6)+(BaO/153.3)	0.30	0.30
(MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1)+(SrO/103.6)+(BaO/153.3))	0.51	0.51
(MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1))	0.65	0.65
(MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(SrO/103.6))	0.69	0.69
(Al ₂ O ₃ ×100/102)×(MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1)+(SrO/103.6)+(BaO/153.3))	10.4	10.4
Cl	0.20	0.31
F	0.07	0.00
SO ₃ [ppm]	5~15	5~15

其結果，含有F 0.07質量%之參考例1之玻璃與不含有F之參考例2之玻璃相比，確認鉑界面氣泡之體積降低。

(參考例3、4)

將使各成分之原料調合成表4所示目標組成之試料800 g放入鉑坩堝中，進行熔解、減壓脫泡，浸漬攪拌器，分別製作靜置30分鐘者，攪拌30分鐘者。其後，流出玻璃，測量氣泡數，評價僅靜置未實施攪拌之玻璃之氣泡數 α 與實施攪拌之玻璃之氣泡數 β ，求出有無攪拌下之氣泡之增加量 $\beta-\alpha$ 。

其結果，如表4所示，參考例3之玻璃之氣泡數的增加量為1.7個/g，相對於此，參考例4之玻璃之氣泡數的增加量為160.9個/g。根據該結果，含有SO₃ 30 ppm之參考例4與玻璃之SO₃含量滿足上述範圍之參考例3相比，確認易於產生攪拌再沸泡。

[表5]

[表4]

質量%	參考例3	參考例4
SiO ₂	61.5	61.5
Al ₂ O ₃	21.0	21.0
B ₂ O ₃	0	0
MgO	6.0	6.0
CaO	4.5	4.5

SrO	6.8	6.8
BaO	0	0
ZrO ₂	0	0
$(\text{MgO}/40.3)+(\text{CaO}/56.1)+(\text{SrO}/103.6)+(\text{BaO}/153.3)$	0.30	0.30
$(\text{MgO}/40.3)/((\text{MgO}/40.3)+(\text{CaO}/56.1)+(\text{SrO}/103.6)+(\text{BaO}/153.3))$	0.51	0.51
$(\text{MgO}/40.3)/((\text{MgO}/40.3)+(\text{CaO}/56.1))$	0.65	0.65
$(\text{MgO}/40.3)/((\text{MgO}/40.3)+(\text{SrO}/103.6))$	0.69	0.69
$(\text{Al}_2\text{O}_3 \times 100/102) \times (\text{MgO}/40.3)/((\text{MgO}/40.3)+(\text{CaO}/56.1)+(\text{SrO}/103.6)+(\text{BaO}/153.3))$	10.4	10.4
Cl	0.13	0.15
F	0.07	0.07
SO ₃ [ppm]	1~5	30
α [個/g]	1.0	5.3
β [個/g]	2.6	166.2
$\beta-\alpha$ [個/g]	1.7	160.9

(參考例5~8)

將表5所示參考例5~8之玻璃分別放入50 g至內徑41 mm、高度60 mm之石英製燒杯中。其後，將石英製燒杯放入附觀察窗之電爐中，加熱直至1450℃，使玻璃熔融。其次，對電爐之環境壓力以10分鐘直至特定壓力，以固定速度進行減壓，其後，保持特定之壓力固定之狀態。期間，利用相機觀察熔融玻璃界面之位置，每隔5秒鐘記錄圖像。實驗結束後，根據圖像測定玻璃界面之高度之時間變化。

將電爐內減壓，藉此熔融玻璃內之氣泡膨脹，玻璃界面上升。達到特定壓力且氣泡浮起而開始達到表層期間，特定壓力固定下，玻璃界面大致以固定上升速度X[mm/min]上升。該上升速度X係成爲固定之壓力越下降越增大，若超過某速度，則熔融玻璃界面會溢出石英製燒杯之邊緣。重複改變特定壓力之實驗，求出達到直至玻璃界面正好與邊緣相同高度之極限上升速度Y[mm/min]。

將參考例5~8之玻璃之各自之極限上升速度Y示於表5。對參考例5之玻璃以1450℃進行試驗，結果於26.4[mm/min]之上升速度時，玻璃界面達到石英製燒杯之邊緣。於其以下之上升速度時，玻璃界面不會達到石英製燒杯之邊緣。

以1450℃對參考例6之玻璃進行試驗，結果於32.0[mm/min]之上升速度時，玻璃界面達到石英製燒杯之邊緣。於其以下之上升速度

時，玻璃界面不會達到石英製燒杯之邊緣。

以1450°C對參考例7之玻璃進行試驗，結果於18.5[mm/min]之上升速度時，玻璃界面達到石英製燒杯之邊緣。於26.4[mm/min]之上升速度時，玻璃界面超出石英製燒杯之邊緣，自容器溢出。

以1450°C對參考例8之玻璃進行試驗，結果於22.0[mm/min]之上升速度時，玻璃界面達到石英製燒杯之邊緣。於26.4[mm/min]之上升速度時，玻璃界面超過石英製燒杯之邊緣，自容器溢出。

參考例5、6之玻璃與參考例7、8之玻璃相比，極限上升速度提高，消泡性優異。其結果，可提高減壓度，獲得優異之減壓脫泡效果。

[表6]

[表5]

質量%	參考例5	參考例6	參考例7	參考例8
SiO ₂	61.7	61.0	59.5	61.6
Al ₂ O ₃	20.9	20.1	17.1	20.8
B ₂ O ₃	0	1.7	7.9	0
MgO	5.9	4.4	3.3	5.9
CaO	4.6	5.6	4.0	4.6
SrO	6.8	6.9	7.7	6.8
BaO	0.1	0.1	0.1	0.1
ZrO ₂	0	0	0.1	0
(MgO/40.3)+(CaO/56.1)+(SrO/103.6)+(BaO/153.3)	0.29	0.28	0.23	0.29
(MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1)+(SrO/103.6)+(BaO/153.3))	0.50	0.40	0.36	0.50
(MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1))	0.64	0.52	0.53	0.64
(MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(SrO/103.6))	0.69	0.62	0.52	0.69
(Al ₂ O ₃ ×100/102)×(MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1)+(SrO/103.6)+(BaO/153.3))	10.2	7.8	6.0	10.1
Cl	0.15	0.22	0.16	0.15
F	0.03	0.05	0.07	0.03
SO ₃ [ppm]	8	9	16	30
極限上升速度Y[mm/min]	26.4	32.0	18.5	22.0

對本發明進行詳細或參照特定之實施態樣進行說明，但業者明確只要不脫離本發明之範圍與精神，則可施加各種修正或變更。

本發明係基於2012年4月27日提出申請之日本專利申請案2012-103237者，其內容作為參照引用於本文中。

產業上之可利用性

本發明之無鹼玻璃之應變點較高，可利用浮式法而成形，較佳用於顯示器用基板、光罩用基板等用途。又，亦較佳用於太陽電池用基板等用途。

【符號說明】

(無)

申請專利範圍

1. 一種無鹼玻璃，其應變點為 710°C 以上， $50\sim 300^{\circ}\text{C}$ 下之平均熱膨脹係數為 $30\times 10^{-7}\sim 43\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，玻璃黏度成為 10^2 dPa·s之溫度 T_2 為 1710°C 以下，玻璃黏度成為 10^4 dPa·s之溫度 T_4 為 1320°C 以下，以氧化物基準之質量%表示時含有

SiO₂ 58.5~67.5、

Al₂O₃ 18~24、

B₂O₃ 0~1.7、

MgO 6.0~8.5、

CaO 3.0~8.5、

SrO 0.5~7.5、

BaO 0~2.5、

ZrO₂ 0~4.0，且

含有Cl 0.15~0.35質量%、F 0.01~0.15質量%、SO₃ 1~25 ppm，玻璃之 β -OH值為 $0.15\sim 0.45\text{ mm}^{-1}$ ，

$(\text{MgO}/40.3)+(\text{CaO}/56.1)+(\text{SrO}/103.6)+(\text{BaO}/153.3)$ 為 $0.27\sim 0.35$ ，

$(\text{MgO}/40.3)/((\text{MgO}/40.3)+(\text{CaO}/56.1)+(\text{SrO}/103.6)+(\text{BaO}/153.3))$ 為

0.40 以上， $(\text{MgO}/40.3)/((\text{MgO}/40.3)+(\text{CaO}/56.1))$ 為 0.40 以上，

$(\text{MgO}/40.3)/((\text{MgO}/40.3)+(\text{SrO}/103.6))$ 為 0.60 以上。

2. 一種無鹼玻璃，其應變點為 710°C 以上， $50\sim 300^{\circ}\text{C}$ 下之平均熱膨脹係數為 $30\times 10^{-7}\sim 43\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，玻璃黏度成為 10^2 dPa·s之溫度 T_2 為 1710°C 以下，玻璃黏度成為 10^4 dPa·s之溫度 T_4 為 1320°C 以下，以氧化物基準之質量%表示時含有

SiO₂ 58~66.5、

Al₂O₃ 18~24、

B₂O₃ 0~1.7、

MgO 3.0以上且未達6.0、

CaO 3.0~10、

SrO 0.5~7.5、

BaO 0~2.5、

ZrO₂ 0~4.0，且

含有Cl 0.15~0.35質量%、F 0.01~0.15質量%、SO₃ 1~25 ppm，
玻璃之β-OH值為0.15~0.45 mm⁻¹，

(MgO/40.3)+(CaO/56.1)+(SrO/103.6)+(BaO/153.3) 為 0.27~0.35，
(MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1)+(SrO/103.6)+(BaO/153.3)) 為
0.40 以上，(MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1)) 為 0.40 以上，
(MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(SrO/103.6)) 為 0.60 以上，(Al₂O₃×
100/102)×(MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1)+(SrO/103.6)+(BaO
/153.3)) 為 8.2 以上。

3. 一種如請求項1或2之無鹼玻璃之製造方法，其中作為SiO₂原料之矽源，係使用中值粒徑D₅₀為20 μm~27 μm、粒徑2 μm以下之粒子之比率為0.3體積%以下、且粒徑100 μm以上之粒子之比率為2.5體積%以下的矽砂。
4. 一種如請求項1或2之無鹼玻璃之製造方法，其中作為MgO、CaO、SrO及BaO之鹼土金屬源，係使用鹼土金屬源100質量%(MO換算，其中M為鹼土金屬元素，以下相同)中含有5~100質量%(MO換算)之鹼土金屬之氫氧化物者。
5. 一種如請求項1或2之無鹼玻璃之製造方法，其中作為SiO₂原料之矽源，係使用中值粒徑D₅₀為20 μm~27 μm、粒徑2 μm以下之粒子之比率為0.3體積%以下、且粒徑100 μm以上之粒子之比率為2.5體積%以下的矽砂，作為MgO、CaO、SrO及BaO之鹼土金屬

源，係使用鹼土金屬源100質量%(MO換算，其中M為鹼土金屬元素，以下相同)中含有5~100質量%(MO換算)之鹼土金屬之氫氧化物者。

圖式

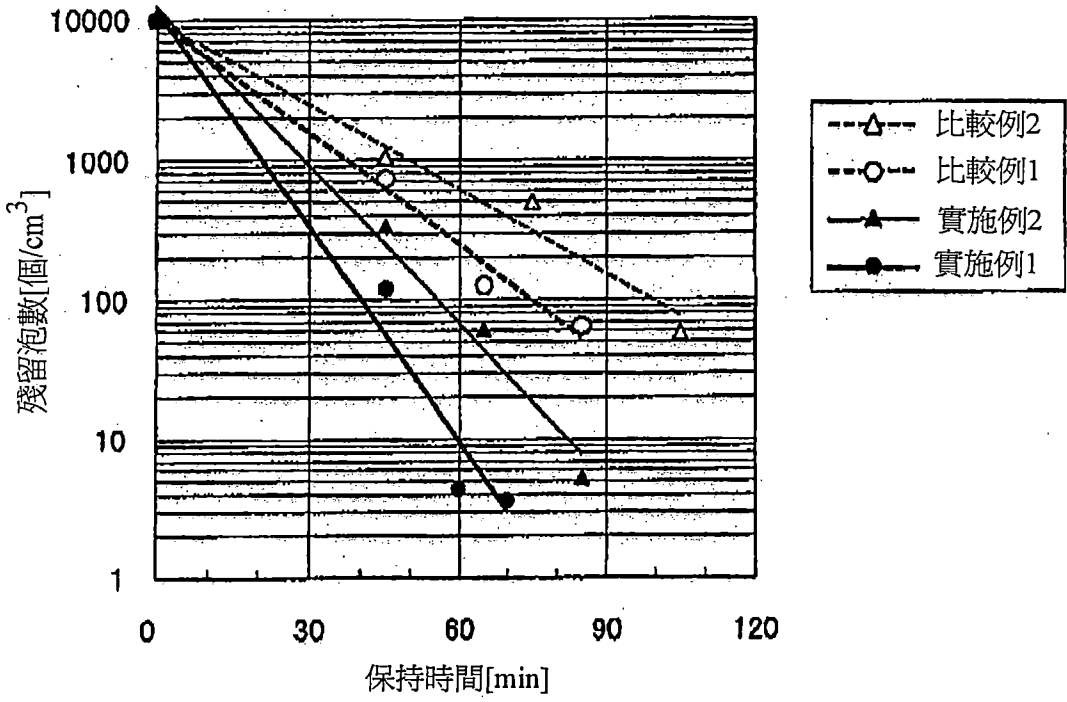


圖1

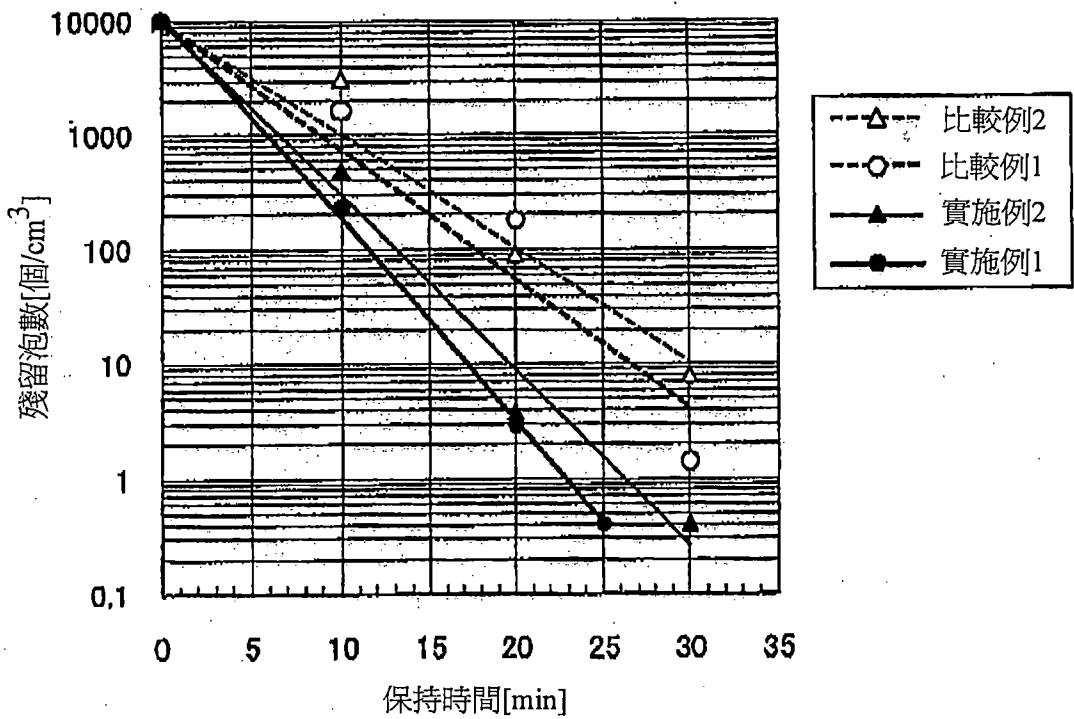


圖2

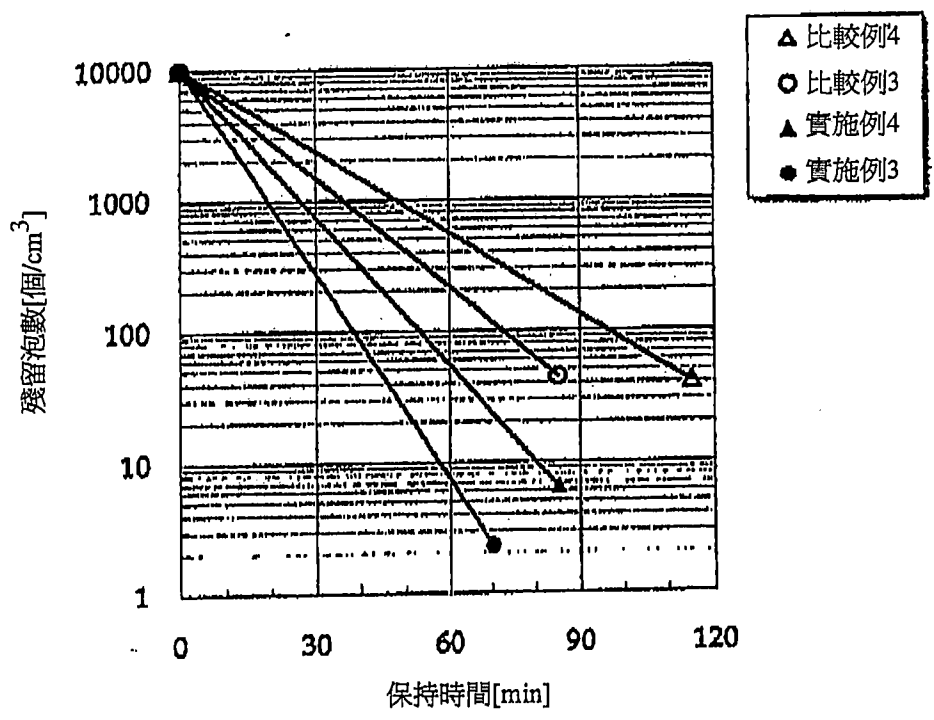


圖3

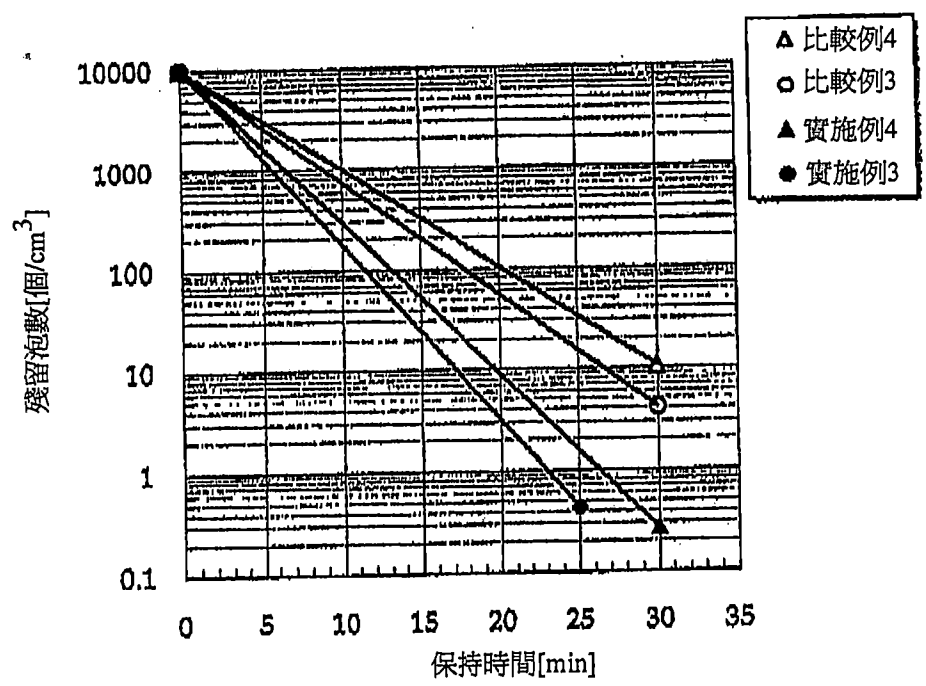


圖4

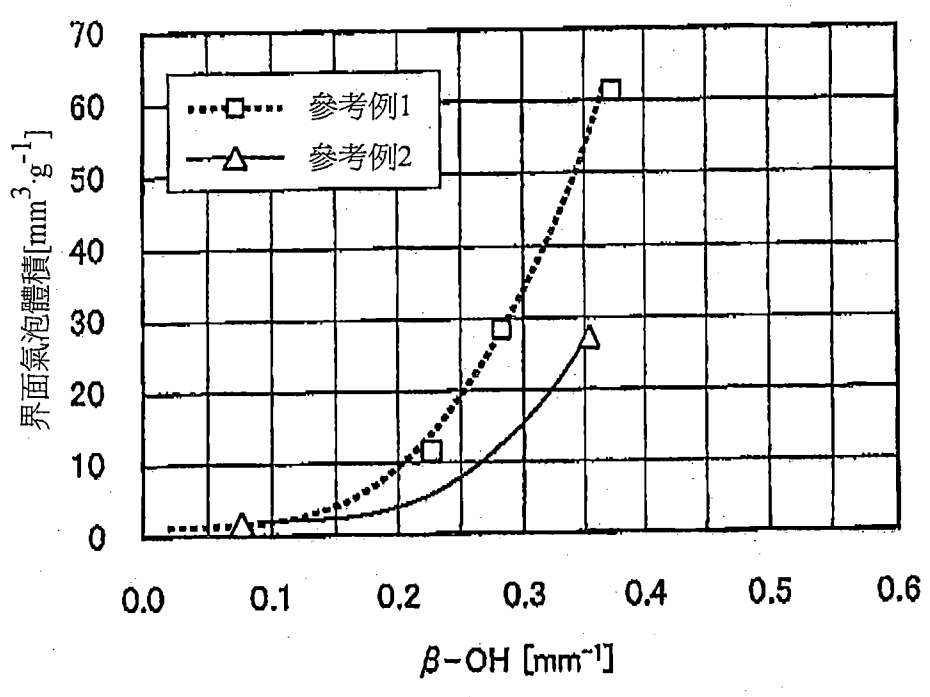


圖5