

(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 10 月 31 日(31.10.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/161903 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 3/112 (2006.01) C03B 5/225 (2006.01)
C03B 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/062120
- (22) 国際出願日: 2013 年 4 月 24 日(24.04.2013)
- (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 2012-103237 2012 年 4 月 27 日(27.04.2012) 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). 浦田 新吾 (URATA Shingo); 〒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 Akiyo); 〒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). 榎本 高志 (ENOMOTO Takashi); 〒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 1 3 号 虎ノ門イーストビルディング 10 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(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, KM, 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.

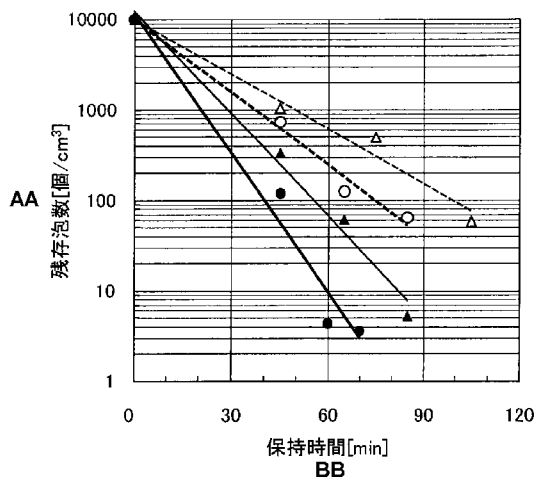
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) Title: NON-ALKALI 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

【図1】



AA Number of residual bubbles per cm³
BB Holding time (min)
CC Comparative example 2
DD Comparative example 1
EE Embodiment 2
FF Embodiment 1

(57) Abstract: The present invention provides a non-alkali glass having a superior clarification effect during glass production, a strain point of at least 710°C, an average coefficient of thermal expansion at 50-300°C of 30×10^{-7} - $43 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, a T_2 of no greater than 1710°C, and a T_4 of no greater than 1320°C, and in mass% based on oxides, containing 58.5-67.5% of SiO₂, 18-24% of Al₂O₃, 0-1.7% of B₂O₃, 6.0-8.5% of MgO, 3.0-8.5% of CaO, 0.5-7.5% of SrO, 0-2.5% of BaO, and 0-4.0% of ZrO₂, containing 0.15-0.35% of Cl, 0.01-0.15% of F, and 1-25 ppm of SO₃, and having a β -OH of 0.15-0.45 mm⁻¹.

(57) 要約: 本発明は、歪点が710°C以上、50~300°Cでの平均熱膨張係数が $30 \times 10^{-7} \sim 43 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であり、 T_2 が1710°C以下、 T_4 が1320°C以下であって、酸化物基準の質量%表示で、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%含有し、かつ、Cl 0.15~0.35%、F 0.01~0.15%、SO₃ 1~25 ppm含有し、 β -OHが0.15~0.45 mm⁻¹

である、ガラス製造時に清澄作用の優れた無アルカリガラスを提供する。



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, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

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 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 $350^{\circ}C \rightarrow p-Si$ ： $350 \sim 550^{\circ}C$ ）。

（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 $6 \sim 10$ 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 $0 \sim 3$ 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 $690^{\circ}C$ 以下である。

[0010] 特許文献４には B_2O_3 を $0 \sim 5$ モル％含有するガラスが開示されているが、 $50 \sim 300^{\circ}C$ 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 $0 \sim 5$ 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、フォトリソ用基板等の用途に好適であるとされている。

[0013] 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。

[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。上記（４）の品質に対する要求を満たすために、清澄剤を添加してガラスを溶解し、清澄する方法がある（特許文献 7 参照）。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。

また、特許文献 7 では、清澄時に減圧を併用することも提案されている。これは、減圧脱泡法と呼ばれ、減圧雰囲気内にガラス融液を導入し、この減圧雰囲気下、連続的に流れる溶融ガラス流内の気泡を大きく成長させてガラス融液内に含まれる気泡を浮上させ、破泡させて除去する方法である。

先行技術文献

特許文献

- [0015] 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

- [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一例としては、攪拌によるリボイル（再沸）泡がある。従来から、熔融ガラスの均質性を向上させる目的で、ガラス融液の流路に攪拌装置を取り付け、ガラス融液を攪拌することが行われている。この攪拌により、ガラス融液中にリボイル（再沸）泡（以下、本明細書において、「攪拌リボイル泡」という。）が発生する。

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] また、減圧脱泡法を用いる場合は、泡層の肥大化による清澄作用の低下に留意する必要がある。減圧脱泡法の実施時において、通常10mm以下程度でガラス融液の表面に存在する泡層が、10mm～数百mmへ肥大化する場合がある。泡層の肥大化が起こると、通常時間とともに消滅するガラス融液の表面に達した泡が、破泡せずに層を成すことによって長時間安定的に存在するため、清澄作用が低下する。

[0018] 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

[0019] 本発明は、歪点が 710°C 以上であって、 $50 \sim 300^\circ\text{C}$ 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°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°C 以下であって、酸化物基準の質量％表示で

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、

ZrO₂ 0～4.0を含有し、かつ、

Clを0.15～0.35質量%、Fを0.01～0.15質量%、SO₃を1～25ppm含有し、ガラスのβ-OH値が0.15～0.45mm⁻¹であり、

(MgO/40.3) + (CaO/56.1) + (SrO/103.6) + (BaO/153.3) が0.27～0.35であり、(MgO/40.3) / ((MgO/40.3) + (CaO/56.1) + (SrO/103.6) + (BaO/153.3)) が0.40以上であり、(MgO/40.3) / ((MgO/40.3) + (CaO/56.1)) が0.40以上であり、(MgO/40.3) / ((MgO/40.3) + (SrO/103.6)) が0.60以上である無アルカリガラスを提供する。

[0020] 本発明は、歪点が710℃以上であって、50～300℃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T₂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T₄が1320℃以下であって、酸化物基準の質量%表示で

SiO₂ 58～66.5、

Al₂O₃ 18～24、

B₂O₃ 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、

ZrO₂ 0～4.0を含有し、かつ、

Clを0.15～0.35質量%、Fを0.01～0.15質量%、SO₃を1～25ppm含有し、ガラスのβ-OH値が0.15～0.45mm⁻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
 ガラスを提供する。

発明の効果

[0021] 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、フォトマスク用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。

図面の簡単な説明

[0022] [図1] 図1は、実施例1, 2、および、比較例1, 2について、ガラス融液の温度を 1550°C に保持した際の、保持時間と、残存泡数と、の関係を示したグラフである。

[図2] 図2は、実施例1, 2、および、比較例1, 2について、ガラス融液の温度を 1670°C に保持した際の、保持時間と、残存泡数と、の関係を示したグラフである。

[図3] 図3は、実施例3, 4、および、比較例3, 4について、ガラス融液の温度を 1550°C に保持した際の、保持時間と、残存泡数と、の関係を示したグラフである。

[図4] 図4は、実施例3, 4、および、比較例3, 4について、ガラス融液の温度を 1670°C に保持した際の、保持時間と、残存泡数と、の関係を示したグラフである。

[図5] 図5は、参考例1, 2について、ガラスの $\beta\text{-OH}$ 値と、界面泡体積と

、の関係を示したグラフである。

発明を実施するための形態

[0023] 次に各成分の組成範囲について説明する。

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、 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、 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 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。

[0024] Al_2O_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%である。

[0025] B_2O_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。

[0026] 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。

[0027] 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(CaCO₃)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(CaCO₃)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。

[0028] 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%を超えると膨張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。

[0029] 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張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。

[0030] ZrO₂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。

[0031] 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 $(\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1) + (\text{SrO}/103.6) + (\text{BaO}/153.3)$ 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、 $(\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1) + (\text{SrO}/103.6) + (\text{BaO}/153.3)$ が0.28よりも少ないと、溶解性に乏しく、0.35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0.29以上である。

[0032] 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 $(\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1) + (\text{SrO}/103.6) + (\text{BaO}/153.3)$ 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。

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

$(\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1))$ が0.40以上であり、好ましくは0.45以上、さらに好ましくは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0.65以上である。

[0033] 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含量、すなわち $(\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1) + (\text{SrO}/103.6) + (\text{BaO}/153.3)$ 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。

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

$(\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1))$ が0.30以上であり、好ましくは0.40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 0.65 以上である。

[0034] 本発明の無アルカリガラスの第2態様において、 $(Al_2O_3 \times 100 / 102) \times (MgO / 40.3) / ((MgO / 40.3) + (CaO / 56.1) + (SrO / 103.6) + (BaO / 153.3))$ 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。

[0035] 本発明の無アルカリガラスは、Cl、F、 SO_3 、および、(ガラスの) β -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。

具体的には、ガラス原料の溶解時における清澄効果が向上し、かつ、攪拌リボイル泡や白金界面泡の発生が抑制される。また、ガラス製造時に減圧脱泡法を使用した場合に、ガラス融液の表面での破泡が促進される。この結果、泡層の肥大化が抑制されることで、減圧脱泡法の実施時における限界減圧速度を高めることができるため、清澄作用が向上する。

[0036] 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 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。

[0037] 本発明の無アルカリガラスは、Cl を 0.15 ~ 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 SO_3 の含有量についても同様である。

C l 含有量が0.15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0.18質量%以上、さらに好ましくは0.20質量%以上である。C l 含有量が0.35質量%超だと、ガラス製造時に減圧脱泡法を使用した場合に、泡層の肥大化を抑制する作用が低下する。また、ガラスの β -OH値が低くなる傾向があり、ガラスの β -OH値を後述する範囲とすることが困難になる。好ましくは0.30質量%以下、さらに好ましくは0.27質量%以下である。

[0038] 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、 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0.10質量%以下、さらに好ましくは0.08質量%以下である。

[0039] 本発明の無アルカリガラスは、 SO_3 を1~25ppm含有する。

SO_3 含有量が1ppm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3ppm以上、より好ましくは5ppm以上である。 SO_3 含有量が25ppm超だと、攪拌リボイル泡の発生を抑制することができない。ガラス融液の攪拌時、攪拌翼の下流側は局所的に圧力が低くなるため、ガラス融液中のガス成分の溶解度が低下することで、リボイル泡が発生する。 SO_3 含有量が25ppm超だと、この局所的な圧力の低下によって、ガラス融液中の SO_3 の溶解度が低下し、 SO_3 がリボイル泡として発生する。また、 SO_3 含有量が25ppm超だと、ガラス製造時に減圧脱泡法を使用した場合に、ガラス融液の表面での破泡を促進することができず、泡層の肥大化を抑制できない。好ましくは23ppm以下、より好ましくは20ppm以下である。

[0040] ガラスの β -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 β -OH値が $0.15 \sim 0.45 \text{ m m}^{-1}$ である。

(ガラスの) β -OH値が 0.15 m m^{-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熔け残るおそれがある。好ましくは 0.20 m m^{-1} 以上である。

(ガラスの) β -OH値が 0.45 m m^{-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。ガラスの β -OH値が 0.45 m m^{-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 0.40 m m^{-1} 以下、より好ましくは 0.30 m m^{-1} 以下である。

ガラスの β -OH値は、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。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 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 $730^{\circ}C$ 以上であると、高歪点用途（例えば、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 $100\mu m$ 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 $100\mu m$ 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。

[0044] 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 $760^{\circ}C$ 以上であり、より好ましくは $770^{\circ}C$ 以上であり、さらに好ましくは $780^{\circ}C$ 以上である。

[0045] また本発明の無アルカリガラスは、 $50\sim 300^{\circ}C$ での平均熱膨張係数が $30\times 10^{-7}\sim 43\times 10^{-7}/^{\circ}C$ 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、 $50\sim 300^{\circ}C$ での平均熱膨張係数は好ましくは 35×10^{-7} 以上である。 $50\sim 300^{\circ}C$ での平均熱膨張係数は好ましくは $42\times 10^{-7}/^{\circ}C$ 以下、より好ましくは $41\times 10^{-7}/^{\circ}C$ 以下、さらに好ましくは $40\times 10^{-7}/^{\circ}C$ 以下である。

[0046] 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。

[0047] また、本発明の無アルカリガラスは、粘度 η が 10^2 ポイズ (d P a · s) となる温度 T_2 が 1710°C 以下であり、好ましくは 1710°C 未満、より好ましくは 1700°C 以下、さらに好ましくは 1690°C 以下になっているため、溶解が比較的容易である。

[0048] さらに、本発明の無アルカリガラスは粘度 η が 10^4 ポイズ (d P a · s) となる温度 T_4 が 1320°C 以下、好ましくは 1315°C 以下、より好ましくは 1310°C 以下、さらに好ましくは 1305°C 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°C 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°C 以下、より好ましくは 1330°C 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。

[0049] 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。

[0050] 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 $23\text{ nm}/\text{MPa}/\text{cm}$ 以上、より好ましくは $25\text{ nm}/\text{MPa}/\text{cm}$ 以上である。なお、光弾性定数は円盤圧縮法により測定できる。

[0051] 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。

[0052] 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、 $1500\sim 1800^{\circ}\text{C}$ 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。

[0053] 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。

[0054] （ケイ素源（ SiO_2 原料））

SiO_2 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_{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。

[0055] 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_{50} 」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。

[0056] 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。

[0057] （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、 MgCO_3 、 CaCO_3 、 BaCO_3 、 SrCO_3 、 $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{CO}_3$ （ドロマイト）等の炭酸塩や、 MgO 、 CaO 、 BaO 、 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。

[0058] 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。以下同じ。)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。

[0059] 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。

[0060] (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。

[0061] 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。

[0062] (硫酸源 (SO_3 の原料))

硫酸塩は、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種の硫酸塩であること、すなわち、 Al 、 Mg 、 Ca 、 Sr および Ba から選ばれる少なくとも1種の元素の硫酸塩であることが好ましく、アルカリ土類金属の硫酸塩であることがより好ましく、中でも、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 SrSO_4 、および BaSO_4 が、泡を大きくする作用が著しく、特に好ましい。

[0063] (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、 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、および $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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。

[0064] (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_2 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。

実施例

[0065] (実施例1～4、比較例1～4)

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1550℃の温度で1時間溶解した。

表1には、ガラス組成(単位:質量%。但し、 SO_3 含有量はppm)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^{-1})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_{50} 、粒径 $2\ \mu\text{m}$ 以下の粒子の割合、および、粒径 $100\ \mu\text{m}$ 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 $2.75 \sim 2.95\ \mu\text{m}$ 光に対する吸光度を測定し、その最大値 β_{max} を該試料の厚さ（mm）で割ることでガラス中の β OH 値を求める。

実施例 1, 2、比較例 1, 2 と同じ原料バッチを白金坩堝を用いて 1500°C の温度で 1 時間溶解した後、ガラス融液の温度を 1550°C 、または、 1670°C に保持して、ガラス融液中の残存泡数を測定した。図 1～4 は、保持時間と、残存泡数の関係を示したグラフであり、図 1 および図 3 はガラス融液の温度を 1550°C に保持した際の結果、図 2 および図 4 はガラス融液の温度を 1670°C に保持した際の結果を示している。

[0066]

[表1]

[表1]

質量%	実施例1	実施例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値[mm ⁻¹]	0.37	0.26	0.49	0.18
D ₅₀ [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%]	0.6%	0.6%	0.6%	0.6%
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	21	61	21

[0067]

[表2]

[表1のつづき]

質量%	実施例3	実施例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値[mm ⁻¹]	0.37	0.26	0.49	0.18
D ₅₀ [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%]	0.6%	0.6%	0.6%	0.6%
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	21	61	21

[0068] 図1, 2から明らかなように、Fを0.01~0.15質量%含有し、ガラスのβ-OH値が0.15~0.45mm⁻¹となる実施例1, 2は、ガラスのF含有量およびβ-OH値が上記の範囲を満たさない比較例1, 2に比べて、ガラス融液中の残存泡数が低減されていることが確認された。図3, 4は残存泡数の計算値を示す。実施例3, 4は、比較例3, 4に比べて、ガラス融液中の残存泡数が低減されていることが確認できる。

[0069] 次に、実施例1, 2、比較例1, 2と同じ原料バッチ100gを、白金ポート（長さ400mm×幅20mm×高さ15mm）に入れ、温度勾配炉（1000~1700℃）にて4時間熱処理を行った。白金ポートを取り出した後、ガラス原料が完全に溶解し未融ケイ砂が無くなる温度を目視で読み取

った。

その結果、実施例 1, 2 のガラスは 1 3 5 8℃、1 3 6 1℃であったのに対して、比較例 1, 2 のガラスは 1 4 2 7℃、1 4 3 7℃であった。この結果から、F を 0. 0 1 ~ 0. 1 5 質量%含有する実施例 1, 2 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、より低い温度でガラス原料が完全に溶解し未融ケイ砂が無くなることが確認された。

[0070] (実施例 5 ~ 8)

各成分の原料を、表 2 に示す目標組成になるように調合し、連続溶融窯にて溶解を行い、フロート法にて板成形を行った。溶解にあたっては、白金スターラを用い攪拌しガラスの均質化を行った。表 2 には、ガラス組成（単位：質量%。但し、 SO_3 含有量は ppm）と、ガラスの $\beta - \text{OH}$ 値（ガラス中の水分含有量の指標として上記手順で測定、単位： mm^{-1} ）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_{50} 、粒径 $2 \mu\text{m}$ 以下の粒子の割合、および、粒径 $100 \mu\text{m}$ 以上の粒子の割合をあわせて表 2 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 2 に示す。

[0071]

[表3]

[表2]

	実施例5	実施例6	実施例7	実施例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値[mm ⁻¹]	0.24	0.24	0.24	0.24
D ₅₀ [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%]	0.6%	0.6%	0.6%	0.6%
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%]	21	21	21	21

[0072] また、実施例5～8のガラスはフロート法にて作製したが、泡や失透が問題にならず、板ガラスを得ることができた。

[0073] (参考例1、2)

各成分の原料を、表3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T₂(粘度がlog η = 2.0 [dPa・s]となる温度)の温度で4時間溶解した。溶解にあたっては、白金スターラを用い攪拌しガラスの均質化を行い、さらに減圧脱泡を行うことで泡のない均質なガラスを得た。

得られたガラスを20g切り出し、白金皿を用いて温度T₃(粘度がlog η = 3.0 [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 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 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。

表 3 には、ガラス組成（単位：質量％。但し、 SO_3 含有量は ppm）を示す。これらのガラスについて、 $\beta-OH$ 値が異なるガラス融液を準備し、下記手順でガラスの $\beta-OH$ 値と、界面泡体積と、の関係を評価した。図 5 は、ガラスの $\beta-OH$ 値と、界面泡体積と、の関係を示したグラフである。

[0074] [表4]

[表3]

質量%	参考例1	参考例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
$(Al_2O_3 \times 100/102) \times (MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1)+(SrO/103.6)+(BaO/153.3))$	10.4	10.4
Cl	0.20	0.31
F	0.07	0.00
SO_3 [ppm]	5~15	5~15

[0075] その結果、Fを0.07質量%含有する参考例1のガラスは、Fを含有しない参考例2のガラスに比べて、白金界面泡の体積が低減されていることが確認された。

[0076] (参考例3、4)

各成分の原料を、表4に示す目標組成になるように調合した試料800gを、白金坩堝に入れ溶解、減圧脱泡を行い、スターラを浸漬して30分間静置したもの、30分間攪拌したものをそれぞれ作製した。その後、ガラスを流し出し、泡数を計測し、静置のみで攪拌を実施していないガラスの泡数 α と攪拌を実施したガラスの泡数 β を評価し、攪拌有無での泡の増加量 $\beta - \alpha$ を求めた。

その結果、表4に示す通り、参考例3のガラスは泡数の増加量が1.7個/gであったのに対して、参考例4のガラスは泡数の増加量が160.9個/gであった。この結果から、 SO_3 を30ppm含有する参考例4は、ガラスの SO_3 含有量が上記の範囲を満たす参考例3に比べて、攪拌リボイル泡が発生しやすいことが確認された。

[0077]

[表5]

[表4]

質量%	参考例3	参考例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
(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	0.13	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

[0078] (参考例5～8)

表5に示す参考例5～8のガラスを、それぞれ内径41mm、高さ60mmの石英製ビーカーに50g入れた。その後、石英製ビーカーを観察窓付きの電気炉に入れ、1450℃まで加熱してガラスを溶融させた。次に、電気炉の雰囲気圧力を所定の圧力まで10分かけて一定速度で減圧し、その後所定の圧力一定の状態を保った。この間、溶融ガラス界面の位置をカメラで観察し、5秒置きに画像を記録した。実験が終了した後、画像からガラス界面の高さの時間変化を測定した。

電気炉内を減圧することにより、溶融ガラス内の泡が膨張し、ガラス界面は上昇する。所定の圧力に達してから泡が浮上し表層に達し始めるまでの間

、所定の圧力一定の下では、ガラス界面はほぼ一定の上昇速度 X [mm/分]で上昇した。この上昇速度 X は一定となる圧力を下げるほど大きくなり、ある速度を超えると、熔融ガラス界面が石英製ビーカーの縁を越え溢れた。所定の圧力を変えた実験を重ね、ガラス界面がちょうど縁と同じ高さまで達する限界上昇速度 Y [mm/分]を求めた。

参考例5～8のガラスのそれぞれの限界上昇速度 Y を表5に示す。参考例5のガラスを1450℃にて試験したところ、26.4 [mm/分]の上昇速度の時、ガラス界面が石英製ビーカーの縁に達した。それ以下の上昇速度では、ガラス界面が石英製ビーカーの縁に達することはなかった。

参考例6のガラスを1450℃にて試験したところ、32.0 [mm/分]の上昇速度の時、ガラス界面が石英製ビーカーの縁に達した。それ以下の上昇速度では、ガラス界面が石英製ビーカーの縁に達することはなかった。

参考例7のガラスを1450℃にて試験したところ、18.5 [mm/分]の上昇速度の時、ガラス界面が石英製ビーカーの縁に達した。26.4 [mm/分]の上昇速度では、ガラス界面が石英製ビーカーの縁を超え、容器から溢れた。

参考例8のガラスを1450℃にて試験したところ、22.0 [mm/分]の上昇速度の時、ガラス界面が石英製ビーカーの縁に達した。26.4 [mm/分]の上昇速度では、ガラス界面が石英製ビーカーの縁を超え、容器から溢れた。

参考例5，6のガラスは、参考例7，8のガラスと比較して限界上昇速度が高く、破泡性に優れる。その結果、減圧度を高くすることができ、優れた減圧脱泡効果が得られる。

[0079]

[表6]

[表5]

質量%	参考例5	参考例6	参考例7	参考例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
限界上昇速度 Y [mm/分]	26.4	32.0	18.5	22.0

[0080] 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。

本発明は、2012年4月27日出願の日本特許出願2012-103237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

[0081] 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、50～300℃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

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を含有し、かつ、

Clを0.15～0.35質量％、Fを0.01～0.15質量％、 SO_3 を1～25ppm含有し、ガラスの $\beta\text{-OH}$ 値が0.15～0.45 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。

[請求項2] 歪点が710℃以上であって、50～300℃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1

$0.4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度 T_4 が 1320°C 以下であって、酸化物基準の質量％表示で

SiO_2 58～66.5、

Al_2O_3 18～24、

B_2O_3 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_2 0～4.0を含有し、かつ、

Clを0.15～0.35質量％、Fを0.01～0.15質量％、

SO_3 を1～25 ppm含有し、ガラスの β -OH値が $0.15 \sim 0.45 \text{ mm}^{-1}$ 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。

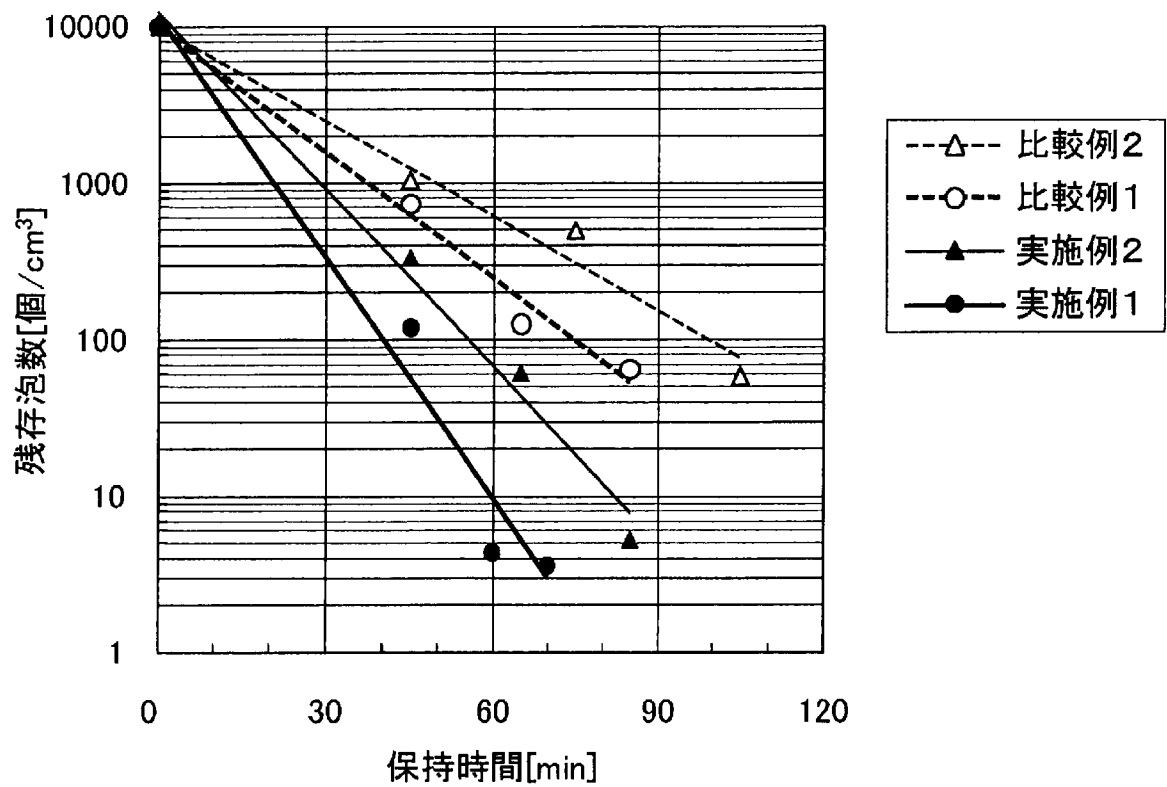
[請求項3]

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。

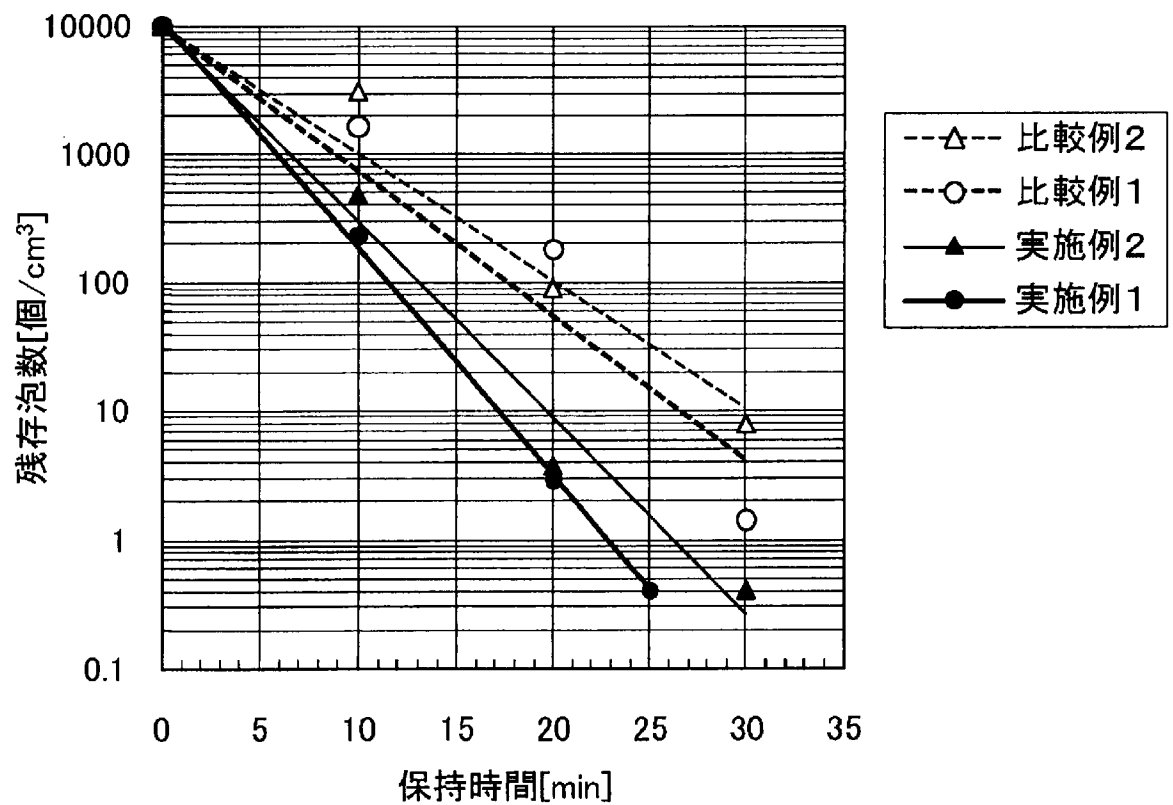
[請求項4] MgO 、 CaO 、 SrO および BaO のアルカリ土類金属源として、アルカリ土類金属の水酸化物を、アルカリ土類金属源100質量%（ MO 換算。但し M はアルカリ土類金属元素である。以下同じ。）のうち、5～100質量%（ MO 換算）含有するものを用いる、請求項1または2に記載の無アルカリガラスの製造方法。

[請求項5] SiO_2 原料の珪素源として、メディアン粒径 D_{50} が $20\mu m \sim 27\mu m$ 、粒径 $2\mu m$ 以下の粒子の割合が0.3体積%以下、かつ粒径 $100\mu m$ 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。

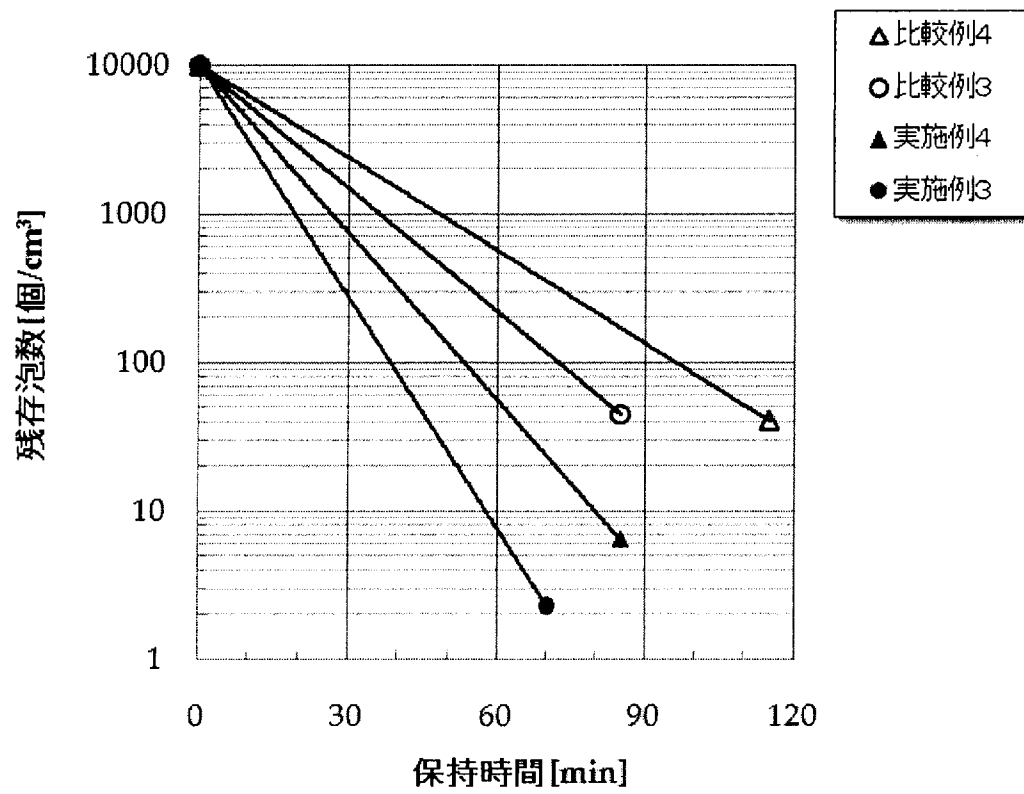
[図1]



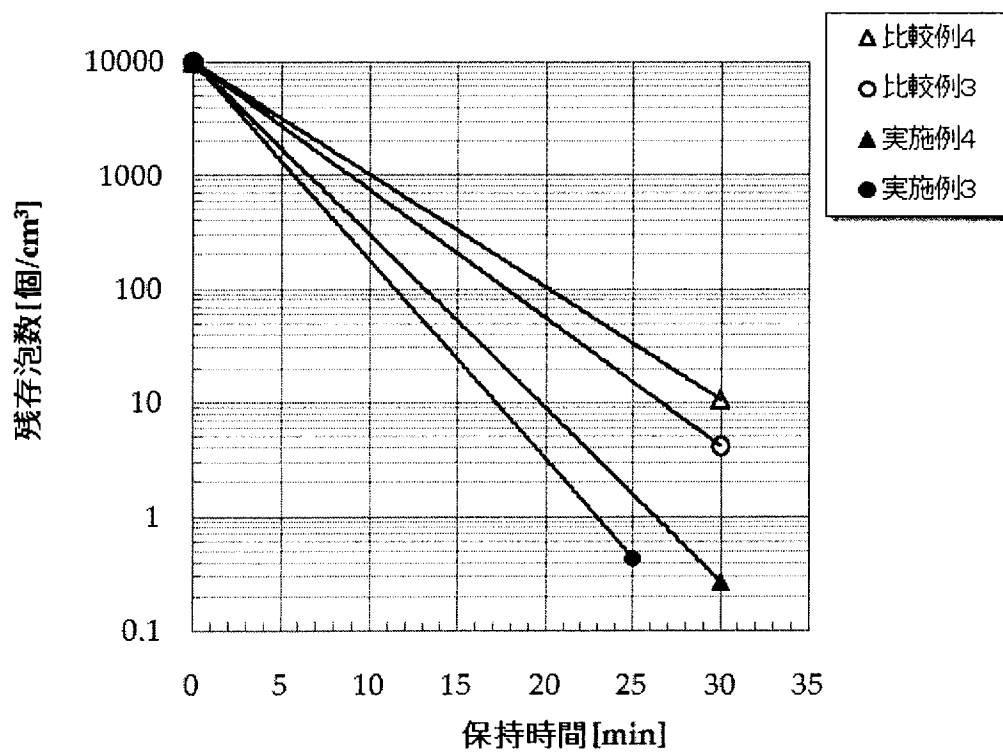
[図2]



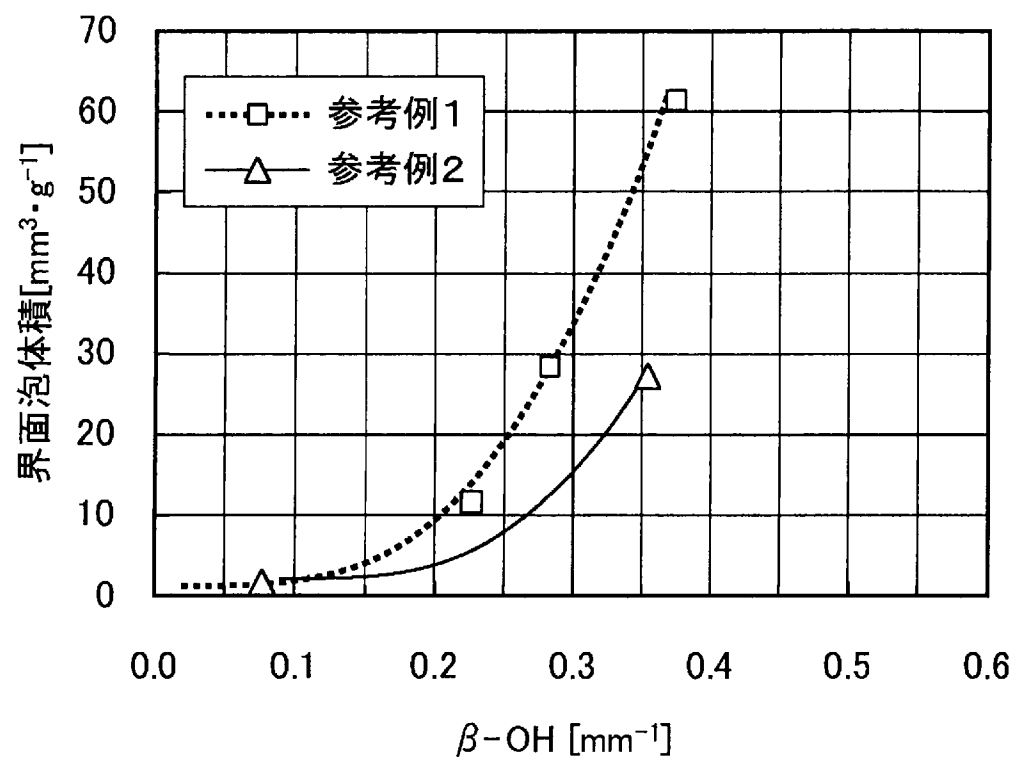
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/062120

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C3/112(2006.01) i, C03B1/00(2006.01) i, C03B5/225(2006.01) n

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)

C03C3/068-3/112, C03B1/00, C03B5/225

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.
Y A	JP 61-14091 B2 (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 17 April 1986 (17.04.1986), claims; column 4, line 37 to column 7, line 30; tables (Family: none)	1, 3-5 2
X	WO 2011/001920 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 06 January 2011 (06.01.2011), paragraphs [0001], [0018] to [0038], [0044] to [0061]; tables 1 to 2; claims & US 2012/0149544 A1 & EP 2450319 A1 & CN 102471134 A & TW 201107264 A & KR 10-2012-0104965 A	2-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“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)

“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

“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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 July, 2013 (09.07.13)

Date of mailing of the international search report
16 July, 2013 (16.07.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/062120

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-45422 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 17 February 1998 (17.02.1998), claims; paragraphs [0001], [0015] to [0043]; tables 1 to 6 (Family: none)	2 3-5
P,X	WO 2012/090783 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 05 July 2012 (05.07.2012), paragraphs [0001], [0013] to [0026], [0028] to [0032], [0038] to [0054]; table 1; claims & TW 201226353 A	2-5
Y	JP 2007-39324 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 15 February 2007 (15.02.2007), claim 5; paragraphs [0001], [0020] to [0028], [0035] to [0038], [0041]; tables 2, 6 & US 2008/0127679 A1 & EP 1911725 A1 & WO 2007/004683 A1 & KR 10-2008-0022575 A & CN 101213148 A & KR 10-0977699 B & TWB 00I377182	1,2
A	WO 2006/080444 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 03 August 2006 (03.08.2006), paragraphs [0022] to [0098]; tables 1 to 2; claims & JP 2008-105860 A	1,2
Y	WO 2009/028512 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 05 March 2009 (05.03.2009), paragraphs [0001], [0013] to [0024] & US 2010/0107697 A1 & KR 10-2010-0008789 A & CN 101784491 A & TW 200920711 A	3-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C03C3/112(2006.01)i, C03B1/00(2006.01)i, C03B5/225(2006.01)n

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（I P C））

Int.Cl. C03C3/068 - 3/112, C03B1/00, C03B5/225

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
Y A	JP 61-14091 B2（日本電気硝子株式会社）1986.04.17, 特許請求の範囲, 第4欄37行 - 第7欄30行, 表 (ファミリーなし)	1, 3 - 5 2
X	WO 2011/001920 A1（旭硝子株式会社）2011.01.06, [0001], [0018] - [0038], [0044] - [0061], [表1] - [表2], 請求の範囲 & US 2012/0149544 A1 & EP 2450319 A1 & CN 102471134 A & TW 201107264 A & KR 10-2012-0104965 A	2 - 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。

* 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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 9 . 0 7 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 7 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

吉川 潤

4 T

9 6 5 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

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
X Y	JP 10-45422 A (旭硝子株式会社) 1998.02.17, 【特許請求の範囲】 , 【0001】 , 【0015】 - 【0043】 , 【表 1】 - 【表 6】 (ファミリーなし)	2 3 - 5
P, X	WO 2012/090783 A1 (旭硝子株式会社) 2012.07.05, [0001], [0013] - [0026], [0028] - [0032], [0038] - [0054], [表 1], 請求の範囲 & TW 201226353 A	2 - 5
Y	JP 2007-39324 A (旭硝子株式会社) 2007.02.15, 【請求項 5】 , 【0001】 , 【0020】 - 【0028】 , 【0035】 - 【0038】 , 【0041】 , 【表 2】 , 【表 6】 & US 2008/0127679 A1 & EP 1911725 A1 & WO 2007/004683 A1 & KR 10-2008-0022575 A & CN 101213148 A & KR 10-0977699 B & TWB 00I377182	1, 2
A	WO 2006/080444 A1 (旭硝子株式会社) 2006.08.03, [0022] - [0098], [表 1] - [表 2], 請求の範囲 & JP 2008-105860 A	1, 2
Y	WO 2009/028512 A1 (旭硝子株式会社) 2009.03.05, [0001], [0013] - [0024] & US 2010/0107697 A1 & KR 10-2010-0008789 A & CN 101784491 A & TW 200920711 A	3 - 5