

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7001987号

(P7001987)

(45)発行日 令和4年1月20日(2022.1.20)

(24)登録日 令和4年1月4日(2022.1.4)

(51)国際特許分類

F I

C 0 3 C	3/087(2006.01)	C 0 3 C	3/087
C 0 3 C	3/091(2006.01)	C 0 3 C	3/091
C 0 3 B	17/06 (2006.01)	C 0 3 B	17/06
H 0 1 L	51/50 (2006.01)	H 0 5 B	33/14
H 0 5 B	33/02 (2006.01)	H 0 5 B	33/02

A

請求項の数 10 (全13頁)

(21)出願番号 特願2017-109939(P2017-109939)

(22)出願日 平成29年6月2日(2017.6.2)

(65)公開番号 特開2018-184332(P2018-184332  
A)

(43)公開日 平成30年11月22日(2018.11.22)

審査請求日 令和2年5月15日(2020.5.15)

(31)優先権主張番号 特願2017-87804(P2017-87804)

(32)優先日 平成29年4月27日(2017.4.27)

(33)優先権主張国・地域又は機関  
日本国(JP)

前置審査

(73)特許権者 000232243

日本電気硝子株式会社

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

(72)発明者 斉藤 敦己

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本

電気硝子株式会社内

審査官 田中 永一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ガラス基板

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

ガラス組成中の  $A_{1.2}O_3$  の含有量が 18 ~ 22 質量%、 $RO$  の含有量 ( $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$  及び  $BaO$  の含量) が 14 ~ 20 質量% であり、

高温粘度  $10^{2.5}$  ポアズにおける温度が 1650 以下であり、

下記式で算出される  $\log_{500}$  における推定粘度  $\log_{500}$  が 26.0 以上であり、

且つ下記式で算出される  $A$  値が 25.0 以上であることを特徴とするガラス基板。

$$\log_{500} = 0.167 \times P_s - 0.015 \times T_a - 0.062 \times T_s - 18.5$$

$P_s$  : 歪点 ( )

$T_a$  : 徐冷点 ( )

$T_s$  : 軟化点 ( )

$$A \text{ 値} = \log_{500} - [ -OH \text{ 値} (mm^{-1}) ] \times [ B_2O_3 \text{ (質量\%)} ]$$

## 【請求項2】

上記式で算出される  $A$  値が 30.0 ~ 40.0 であることを特徴とする請求項1に記載のガラス基板。

## 【請求項3】

-OH 値が 0.20 / mm 以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載のガラス基板。

## 【請求項4】

-OH 値が 0.15 / mm 以下であることを特徴とする請求項1 ~ 3 の何れかに記載のガ

ラス基板。

【請求項 5】

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量が2.0質量%未満であることを特徴とする請求項1～4に記載のガラス基板。

【請求項 6】

ガラス組成として、質量%で、SiO<sub>2</sub> 55～65%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.8～2.2%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0～1%、Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O 0～0.1%未満、RO (MgO、CaO、SrO及びBaOの含量) 14～20%、MgO 1～6%、CaO 2～8%、SrO 0～2%、BaO 4～13%、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0～0.010%未満、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0～0.010%未満を含有することを特徴とする請求項1～5の何れかに記載のガラス基板。 10

【請求項 7】

ガラス組成中のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量が0.010質量%以下であることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載のガラス基板。

【請求項 8】

液相温度が1300以下であることを特徴とする請求項1～7の何れかに記載のガラス基板。

【請求項 9】

板厚中央部に成形合流面を有することを特徴とする請求項1～8の何れかに記載のガラス基板。

【請求項 10】

有機ELデバイスの基板に用いることを特徴とする請求項1～9の何れかに記載のガラス基板。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガラス基板に関し、特に液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ等のフラットパネルディスプレイの基板に好適なガラス基板に関する。

【背景技術】

【0002】

有機ELディスプレイ等の有機ELデバイスは、薄型で動画表示に優れると共に、消費電力も低いため、携帯電話のディスプレイ等の用途に使用されている。 30

【0003】

有機ELディスプレイの基板として、ガラス基板が広く使用されている。この用途のガラス基板には、アルカリ金属酸化物を実質的に含まないガラス、或いはアルカリ金属酸化物の含有量が少ないガラスが使用されている。つまりこの用途のガラス基板には、低アルカリガラスが使用されている。低アルカリガラスを用いると、熱処理工程で成膜された半導体物質中にアルカリイオンが拡散する事態を防止することができる。

【0004】

近年、スマートフォンやモバイル端末には、高精細のディスプレイが求められており、駆動用の薄膜トランジスタ(TFT)の半導体には、LTPS (Low-temperature polysilicon)・TFTや酸化物TFTが用いられることが多い。 40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

この用途のガラス基板には、例えば、以下の(1)と(2)の特性が要求される。

(1) 薄型のガラス基板の生産性が高いこと、特に溶融性や清澄性が高いこと。

(2) LTPS・TFTや酸化物TFTの作製には、従来のアモルファスSi・TFTに比べて、熱処理温度が高温になる。よって、ガラス基板の熱収縮を低減するために、従来よりも耐熱性が高いこと。

【0006】

ところが、上記要求特性(1)と(2)を両立させることは容易ではない。すなわち、ガラス基板の耐熱性を高めようとする、生産性(溶解性や清澄性)が低下し易くなり、逆にガラス基板の生産性を高めようとする、耐熱性が低下し易くなる。

【0007】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、その技術的課題は、生産性と耐熱性を両立し得るガラス基板を創案することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、ガラス基板の粘度特性を所定範囲に規制することにより、上記技術的課題を解決し得ることを見出し、本発明として提案するものである。本発明のガラス基板は、高温粘度 $10^2 \cdot 5 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ における温度が $1670$ 以下であり、下記数式1で算出される $500$ における推定粘度 $\text{Log } 500$ が $26.0$ 以上であることを特徴とする。ここで、「 $10^2 \cdot 5 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ における温度」は、白金球引き上げ法で測定可能である。「歪点」、「徐冷点」、「軟化点」は、ASTM C336、ASTM C338の方法に基づいて測定した値を指す。

10

【0009】

[数1]

$$\text{Log } 500 = 0.167 \times P_s - 0.015 \times T_a - 0.062 \times T_s - 18.5$$

$P_s$  : 歪点 ( )

$T_a$  : 徐冷点 ( )

$T_s$  : 軟化点 ( )

20

【0010】

ガラス基板の耐熱性は、従来まで、実測可能な歪点、徐冷点等の温度によって評価されていた。しかし、これらの温度域は、LTPS・TFTや酸化物TFTの作製時のプロセス温度に比べて $200$ 程度、或いはそれ以上高い。よって、歪点、徐冷点等の温度では、ガラス基板の耐熱性を正確に評価することができない。

【0011】

本発明者は、種々の実験を繰り返した結果、LTPS・TFTや酸化物TFTの作製時のプロセス温度に近い $500$ での推定粘度を算出し、これを耐熱性の指標にすれば、ガラス基板の耐熱性を正確に評価し得ることを見出した。

30

【0012】

更に、本発明者は、従来の指標である歪み点と同じでも耐熱性が大きく異なることを発見した。表1は、 $500$ における推定粘度 $\text{Log } 500$ と熱収縮率の関係を示すデータである。ガラス基板Pとガラス基板Qは、ガラス組成と歪点 $P_s$ が同じである。表1から分かるように、ガラス基板Pは、 $500$ における推定粘度 $\text{Log } 500$ が $27.8$ 、熱収縮率が $17.5 \text{ ppm}$ であるのに対し、ガラス基板Qは、 $500$ における推定粘度 $\text{Log } 500$ が $29.1$ 、熱収縮率が $12.8 \text{ ppm}$ である。つまり、ガラス基板Pとガラス基板Qは、ガラス組成と歪点 $P_s$ が同じでも、熱収縮率が $4.7 \text{ ppm}$ 異なっている。高精細ディスプレイに用いられるガラス基板の熱収縮率は $18 \text{ ppm}$ 以下が特に好ましいことを考えると、 $4.7 \text{ ppm}$ の差は非常に大きいと言える。そして、この差は、 $500$ における推定粘度 $\text{Log } 500$ を指標にすると、正確に見積もることができる。ここで、「熱収縮率」は、以下のように算出したものである。まず試料の所定箇所に直線状のマーキングを記入した後、この試料をマーキングに対して垂直に折り、2つのガラス片に分割する。次に、一方のガラス片のみに所定の熱処理(常温から $5$  / 分の速度で昇温し、 $500$ で1時間保持し、 $5$  / 分の速度で降温)する。その後、熱処理を施したガラス片と、未熱処理のガラス片を並べて、接着テープTで両者を固定してから、マーキングのずれを測定する。マーキングのずれを $L$ 、熱処理前の試料の長さを $L_0$ とした時に、 $L/L_0$ (単位:  $\text{ppm}$ )の式により熱収縮率を算出する。

40

【0013】

50

【表 1】

	P	Q
Ps[°C]	740	740
熱収縮率[ppm]	17.5	12.8
log $\eta$ at 500°C[ポアズ]	27.8	29.1

## 【0014】

そこで、本発明のガラス基板は、上記事情を考慮して、500における推定粘度  $\log_{500}$  が26.0以上に規制している。これにより、ガラス基板の耐熱性を高めることができる。

10

## 【0015】

一方、ガラス組成中に高融点成分を多く導入すれば、500における推定粘度  $\log_{500}$  を上昇させることが可能であるが、この場合、熔融性と清澄性が低下して、ガラス基板の生産性が低下してしまう。そこで、本発明のガラス基板は、高温粘度  $10^{2.5}$  dPa·sにおける温度が1670以下に規制することにより、そのような事態を防止している。

## 【0016】

また、本発明のガラス基板は、下記数式2で算出されるA値が25.0以上であることが好ましい。

20

## 【0017】

[数2]

$$A \text{ 値} = \log_{500} - [ \text{OH 値} (\text{mm}^{-1}) ] \times [ \text{B}_2\text{O}_3 (\text{質量}\%) ]$$

## 【0018】

ここで、「 $\text{OH 値}$ 」は、FT-IRを用いて下記数式3により算出した値である。

## 【0019】

[数3]

$$\text{OH 値} = (1/X) \log(T_1/T_2)$$

X：板厚(mm)

30

T<sub>1</sub>：参照波長3846cm<sup>-1</sup>における透過率(%)T<sub>2</sub>：水酸基吸収波長3600cm<sup>-1</sup>付近における最小透過率(%)

## 【0020】

また、本発明のガラス基板は、OH値が0.20/mm以下であることが好ましい。

## 【0021】

また、本発明のガラス基板は、OH値が0.15/mm以下であることが好ましい。

## 【0022】

また、本発明のガラス基板は、ガラス組成中のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量が2.0質量%未満であることが好ましい。

## 【0023】

40

また、本発明のガラス基板は、ガラス組成として、質量%で、SiO<sub>2</sub> 55~65%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 16~22%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~1%、Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O 0~0.1%未満、MgO 1~6%、CaO 2~8%、SrO 0~2%、BaO 4~13%、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~0.010%未満、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~0.010%未満を含有することが好ましい。

## 【0024】

また、本発明のガラス基板は、ガラス組成中のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量が0.010質量%以下であることが好ましい。

## 【0025】

また、本発明のガラス基板は、液相温度が1300以下であることが好ましい。ここで

50

、「液相温度」は、標準篩 30 メッシュ (500  $\mu\text{m}$ ) を通過し、50 メッシュ (300  $\mu\text{m}$ ) に残るガラス粉末を白金ボートに入れて、温度勾配炉中に 24 時間保持した後、白金ボートを取り出した時、ガラス中に失透 (失透結晶) が認められた温度を指す。

【0026】

また、本発明のガラス基板は、板厚中央部に成形合流面を有すること、つまりオーバーフローダウンドロー法で成形されてなることが好ましい。ここで、「オーバーフローダウンドロー法」は、耐熱性の樋状構造物の両側から熔融ガラスを溢れさせて、溢れた熔融ガラスを樋状構造物の下端で合流させながら、下方に延伸成形してガラス基板を成形する方法である。

【0027】

また、本発明のガラス基板は、有機 EL デバイスの基板に用いることが好ましい。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図 1】 A 値と熱収縮率の関係を示すデータである。

【発明を実施するための形態】

【0029】

本発明のガラス基板において、高温粘度 10<sup>2.5</sup> ポアズにおける温度は 1670 以下であり、好ましくは 1650 以下、1640 以下、1630 以下、特に 1500 ~ 1620 である。10<sup>2.5</sup> ポアズにおける温度が高くなると、熔融性、清澄性が低下して、ガラス基板の製造コストが高騰する。

【0030】

本発明のガラス基板において、500 における推定粘度  $\text{Log } 500$  は 26.0 以上であり、好ましくは 28.0 以上、28.5 以上、29.0 以上、特に 29.5 ~ 35 である。500 における推定粘度  $\text{Log } 500$  が低過ぎると、ガラス基板の耐熱性が低下して、ガラス基板の熱収縮率が上昇する。

【0031】

本発明者の調査によると、 $A \text{ 値} = \text{Log } 500 - [\text{OH 値}] \times (\text{B}_2\text{O}_3 \text{ の含有量})$  が熱収縮率の実測値と高い相関を示し、A 値が大きいと、熱収縮率が小さくなることを見出した。図 1 は、A 値と熱収縮率の関係を示すデータである。本発明のガラス基板において、A 値は、好ましくは 25.0 以上、27.0 以上、28.0 以上、29.0 以上、特に 30.0 ~ 40.0 である。A 値が小さ過ぎると、ガラス基板の耐熱性が低下して、ガラス基板の熱収縮率が上昇し易くなる。

【0032】

数式 3 から分かるように、ガラス中に少量存在する水分は、ガラスの緩和挙動に影響を与える。緩和には、粘度に支配される遅い緩和とは別の速い緩和があり、熱収縮率が低くなると、速い緩和の割合が増えてくる。この速い緩和は、ガラス中の水分量が多くなると生じ易くなる。よって、ガラス中の水分量が少ない程、速い緩和が生じ難くなり、本発明のガラス基板のように熱収縮率が低いガラス領域では、熱収縮率の低減効果が相対的に高くなる。よって、OH 値は、好ましくは 0.20 / mm 以下、0.15 / mm 以下、0.12 / mm 以下、0.11 / mm 以下、0.10 / mm 以下、0.09 / mm 以下、0.07 以下、特に 0.01 ~ 0.05 / mm である。

【0033】

- OH 値を低下させる方法として、以下の (1) ~ (7) の方法があり、その中でも、(1) ~ (4) の方法が有効である。(1) 低水分量の原料を選択する。(2) ガラスバッチ中に  $\text{Ca}$ 、 $\text{SO}_3$  等の乾燥剤を添加する。(3) 加熱電極による通電加熱を行う。(4) 小型熔融炉を採用する。(5) 炉内雰囲気中の水分量を低下させる。(6) 熔融ガラス中で  $\text{N}_2$  バブリングを行う。(7) 熔融ガラスの流量を多くする。

【0034】

数式 3 から分かるように、ガラス組成中の  $\text{B}_2\text{O}_3$  の含有量が少ない程、熱収縮率が低くなる。これは、 $\text{B}_2\text{O}_3$  の含有量が少ない程、ガラス中の水分量が低い状態を維持し易い

10

20

30

40

50

ためである。具体的には、 $B_2O_3$ 、特にガラス中に3配位のホウ素が多く含まれると、水分の溶解度が高くなって、ガラス中の水分量が低い状態を維持し難くなる。よって、本発明のガラス基板において、ガラス組成中の $B_2O_3$ の含有量は、好ましくは2質量%以下、1.5質量%以下、1質量%以下、1.0質量%未満、特に0.1~0.9質量%である。

#### 【0035】

本発明のガラス基板は、ガラス組成として、質量%で、 $SiO_2$  55~65%、 $Al_2O_3$  16~22%、 $B_2O_3$  0~1%、 $Li_2O+Na_2O+K_2O$  0~0.1%未満、 $MgO$  1~6%、 $CaO$  2~8%、 $SrO$  0~2%、 $BaO$  4~13%、 $As_2O_3$  0~0.010%未満、 $Sb_2O_3$  0~0.010%未満を含有することが好ましい。上記のように各成分の含有量を限定した理由を以下に示す。なお、各成分の含有量の説明において、%表示は質量%を表す。

10

#### 【0036】

$SiO_2$ の好適な下限範囲は55%以上、56%以上、57%以上、58%以上、特に59%以上であり、好適な上限範囲は好ましくは65%以下、64%以下、63%以下、特に62%以下である。 $SiO_2$ の含有量が少な過ぎると、 $Al_2O_3$ を含む失透結晶が発生し易くなると共に、歪点が低下し易くなる。一方、 $SiO_2$ の含有量が多過ぎると、高温粘度が高くなって、熔融性が低下し易くなり、またクリストバライト等の失透結晶が析出して、液相温度が高くなり易い。

#### 【0037】

$Al_2O_3$ の好適な下限範囲は16%以上、17%以上、18%以上、特に18.5%以上であり、好適な上限範囲は22%以下、21%以下、特に20%以下である。 $Al_2O_3$ の含有量が少な過ぎると、歪点が低下し易くなり、またガラスが分相し易くなる。一方、 $Al_2O_3$ の含有量が多過ぎると、ムライトやアノサイト等の失透結晶が析出して、液相温度が高くなり易い。

20

#### 【0038】

$B_2O_3$ の好適な含有量については、既述の通りである。

#### 【0039】

$Li_2O$ 、 $Na_2O$ 及び $K_2O$ は、上記のように、半導体膜の特性を劣化させる成分である。よって、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 及び $K_2O$ の含量及び個別の含有量は、好ましくは1.0%未満、0.50%未満、0.20%未満、0.10%未満、0.08%未満、特に0.06%未満である。一方、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 及び $K_2O$ を少量導入すると、熔融ガラスの電気抵抗率が低下して、加熱電極による通電加熱でガラスを熔融し易くなる。よって、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 及び $K_2O$ の含量及び個別の含有量は、好ましくは0.01%以上、0.02%以上、0.03%以上、0.04%以上、特に0.05%以上である。なお、半導体膜への影響と電気抵抗率の低下とを総合的に考慮すると、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 及び $K_2O$ の内、 $Na_2O$ を優先的に導入することが好ましい。

30

#### 【0040】

$MgO$ は、高温粘性を下げ、熔融性を高める成分である。 $MgO$ の含有量は、好ましくは1~6%、2~5.5%、2.5~5.5%、特に3~5%である。 $MgO$ の含有量が少な過ぎると、上記効果を享受し難くなる。一方、 $MgO$ の含有量が多過ぎると、歪点が低下し易くなる。

40

#### 【0041】

$CaO$ は、歪点を低下させずに、高温粘性を下げ、熔融性を高める成分である。また、 $CaO$ は、アルカリ土類金属酸化物の中では、導入原料が比較的安価であるため、原料コストを低廉化する成分である。 $CaO$ の含有量は、好ましくは2~8%、3~8%、4~9%、4.5~8%、特に5~7%である。 $CaO$ の含有量が少な過ぎると、上記効果を享受し難くなる。一方、 $CaO$ の含有量が多過ぎると、熱膨張係数が高くなり過ぎると共に、ガラスが失透し易くなる。

#### 【0042】

50

SrOは、耐失透性を高める成分であり、また歪点を低下させずに、高温粘性を下げ、溶融性を高める成分である。SrOの含有量は、好ましくは0～2%、0～1.5%、0.1～1.5%、0.2～1%、特に0.3～1.0%未満である。SrOの含有量が少な過ぎると、分相を抑制する効果や耐失透性を高める効果を楽しむ難くなる。一方、SrOの含有量が多過ぎると、ガラス組成の成分バランスが崩れて、ストロンチウムシリケート系の失透結晶が析出し易くなる。

【0043】

BaOは、アルカリ土類金属酸化物の中では、耐失透性を顕著に高める成分である。BaOの含有量は、好ましくは4～13%、5～12%、6～11%、特に7～10%である。BaOの含有量が少な過ぎると、液相温度が高くなり、耐失透性が低下し易くなる。一方、BaOの含有量が多過ぎると、ガラス組成の成分バランスが崩れて、BaOを含む失透結晶が析出し易くなる。

10

【0044】

RO(MgO、CaO、SrO及びBaOの含量)は、好ましくは10～22%、13～21%、14～20%、特に15～20%である。ROの含有量が少な過ぎると、溶融性が低下し易くなる。一方、ROの含有量が多過ぎると、ガラス組成の成分バランスが崩れて、耐失透性が低下し易くなる。

【0045】

As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、バーナーの燃焼炎による加熱を行わず、加熱電極による通電加熱でガラスを溶融する場合に、ガラスを着色させる成分であり、それらの含有量は、それぞれ0.010%未満、特に0.0050%未満が好ましい。

20

【0046】

上記成分以外にも、例えば、以下の成分をガラス組成中に添加してもよい。なお、上記成分以外の他成分の含有量は、本発明の効果を的確に享受する観点から、含量で5%以下、特に3%以下が好ましい。

【0047】

ZnOは、溶融性を高める成分であるが、ZnOを多量に含有させると、ガラスが失透し易くなり、また歪点が低下し易くなる。ZnOの含有量は、好ましくは0～5%、0～3%、0～0.5%、特に0～0.2%である。

【0048】

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は、歪点を高める成分であるが、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を多量に含有させると、ガラスが分相し易くなる。P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の含有量は、好ましくは0～1.5%、0～1.2%、特に0～1%である。

30

【0049】

TiO<sub>2</sub>は、高温粘性を下げ、溶融性を高める成分であると共に、ソラリゼーションを抑制する成分であるが、TiO<sub>2</sub>を多量に含有させると、ガラスが着色して、透過率が低下し易くなる。よって、TiO<sub>2</sub>の含有量は、好ましくは0～3%、0～1%、0～0.1%、特に0～0.02%である。

【0050】

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、ガラス原料由来の不純物として不可避免的に混入する成分である。また、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、清澄剤としての役割や溶融ガラスの電気抵抗率を低下させる役割を期待して、積極的に添加される場合もある(例えば、0.003%以上、特に0.005%以上)。一方、紫外域での透過率を高める観点からは、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量を可及的に低減することが好ましい。なお、紫外域での透過率を高めると、ディスプレイの工程で紫外域のレーザーを使用する際の照射効率を上げることができる。よって、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量は、好ましくは0.020%以下、0.015%以下、0.010%以下、特に0.010%未満である。

40

【0051】

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>には、歪点、ヤング率等を高める働きがある。しかし、これらの成分の含有量が多過ぎると、密度、原料コストが増加し易くなる。よって、Y

50

$2O_3$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $La_2O_3$ の含有量は、各々0～3%、0～1%、0～0.10%未満、特に0～0.05%未満が好ましい。

【0052】

Clは、乾燥剤として作用し、 $-OH$ 値を低下させる成分である。よって、Clを導入する場合、好適な下限含有量は0.001%以上、0.003%以上、特に0.005%以上である。しかし、Clの含有量が多過ぎると、歪点が低下し易くなる。よって、Clの好適な上限含有量は0.5%以下、0.2%以下、特に0.08%以下である。なお、Clの導入原料として、塩化ストロンチウム等のアルカリ土類金属酸化物の塩化物、或いは塩化アルミニウム等を使用することができる。

【0053】

$SO_3$ は、乾燥剤として作用し、 $-OH$ 値を低下させる成分である。よって、 $SO_3$ を導入する場合、好適な下限含有量は0.0001%以上、特に0.0005%以上である。しかし、 $SO_3$ の含有量が多過ぎると、リポイル泡が発生し易くなる。よって、 $SO_3$ の好適な上限含有量は0.05%以下、0.01%以下、0.005%以下、特に0.001%以下である。

【0054】

$SnO_2$ は、高温域で良好な清澄作用を有する成分であると共に、歪点を高める成分であり、また高温粘性を低下させる成分である。 $SnO_2$ の含有量は0～1%、0.001～1%、0.05～0.5%、特に0.1～0.3%が好ましい。 $SnO_2$ の含有量が多過ぎると、 $SnO_2$ の失透結晶が析出し易くなる。なお、 $SnO_2$ の含有量が0.001%より少ないと、上記効果を享受し難くなる。

【0055】

ガラス特性を著しく損なわない限り、 $SnO_2$ 以外の清澄剤を使用してもよい。具体的には、 $CeO_2$ 、F、Cを含量で例えば1%まで添加してもよく、Al、Si等の金属粉末を含量で例えば1%まで添加してもよい。

【0056】

本発明のガラス基板は、以下の特性を有することが好ましい。

【0057】

歪点は、好ましくは700以上、720以上、730以上、740以上、750以上、特に760～840である。このようにすれば、LTPS・TFTや酸化物TFTの製造工程において、ガラス基板の熱収縮を抑制し易くなる。

【0058】

液相温度は、好ましくは1300以下、1280以下、1260以下、1250以下、特に900～1230である。このようにすれば、成形時に失透結晶が発生する事態を防止し易くなる。更にオーバーフローダウンドロー法でガラス基板を成形し易くなるため、ガラス基板の表面品位を高めることが可能になる。なお、液相温度は、耐失透性の指標であり、液相温度が低い程、耐失透性に優れる。

【0059】

液相温度における粘度は、好ましくは104.8ポアズ以上、105.0ポアズ以上、105.3ポアズ以上、特に105.5～107.0ポアズである。このようにすれば、成形時に失透結晶が発生する事態を防止し易くなる。更にオーバーフローダウンドロー法でガラス基板を成形し易くなるため、ガラス基板の表面品位を高めることが可能になる。なお、「液相温度における粘度」は、白金球引き上げ法で測定可能である。

【0060】

常温から5 /分の速度で昇温し、500で1時間保持し、5 /分の速度で降温した時の熱収縮率は、好ましくは21ppm以下、18ppm以下、15ppm以下、12ppm以下、特に1～10ppmである。熱収縮率が大きいと、高精細パネルの製造歩留まりが低下し易くなる。

【0061】

本発明のガラス基板において、板厚は、好ましくは0.05～0.7mm、0.1～0.

10

20

30

40

50

5 mm、特に0.2~0.4 mmである。板厚が小さい程、ディスプレイの軽量化、薄型化を図り易くなる。なお、板厚が小さいと、成形速度（板引き速度）を高める必要性が高くなり、その場合、ガラス基板の熱収縮率が上昇し易くなるが、本発明では、耐熱性が高いため、成形速度（板引き速度）が高くても、そのような事態を有効に抑制することができる。

#### 【0062】

本発明のガラス基板は、板厚中央部に成形合流面を有すること、つまりオーバーフローダウンドロー法で成形されてなることが好ましい。オーバーフローダウンドロー法では、ガラス基板の表面になるべき面は樋状耐火物に接触せず、自由表面の状態で作成される。このため、未研磨で表面品位が良好なガラス基板を安価に製造することができる。またオーバーフローダウンドロー法は、薄いガラス基板を成形し易いという利点も有している。

10

#### 【0063】

ガラス基板の製造工程は、一般的に、調合工程、溶融工程、清澄工程、供給工程、攪拌工程、成形工程を含む。調合工程は、ガラス原料を調合して、ガラスバッチを作製する工程である。溶融工程は、ガラスバッチを溶融し、溶融ガラスを得る工程である。清澄工程は、溶融工程で得られた溶融ガラスを清澄剤等の働きによって清澄する工程である。供給工程は、各工程間に溶融ガラスを移送する工程である。攪拌工程は、溶融ガラスを攪拌し、均質化する工程である。成形工程は、溶融ガラスを板状に成形する工程である。なお、必要に応じて、上記以外の工程、例えば溶融ガラスを成形に適した状態に調節する状態調節工程を攪拌工程後に取り入れてもよい。

20

#### 【0064】

低アルカリガラスは、一般的に、バーナーの燃焼加熱により溶融されている。バーナーは、通常、溶融窯の上方に配置されており、燃料として化石燃料、具体的には重油等の液体燃料やLPG等の気体燃料等が使用されている。燃焼炎は、化石燃料と酸素ガスの混合ガスを燃焼することにより得ることができる。

#### 【0065】

しかし、バーナーの燃焼加熱では、溶融ガラス中に多くの水分が混入するため、ガラス基板の $-OH$ 値が上昇し易くなる。そこで、本発明のガラス基板を工業的に製造する方法としては、ガラスバッチに対して加熱電極による通電加熱を行うことが好ましい。このようにすれば、溶融窯の壁面に設置された加熱電極の通電加熱により、溶融窯の底面から溶融窯上面に向かって、溶融ガラスの温度が低下するため、溶融窯内の溶融ガラスの液表面上に、固体状態のガラスバッチが多く存在するようになる。結果として、固体状態のガラスバッチに付着した水分が蒸発し、原料起因の水分量の増加を抑制することができる。更に加熱電極による通電加熱を行うと、溶融ガラスを得るための質量当たりのエネルギー量が低下すると共に、溶融揮発物が少なくなるため、環境負荷を低減することができる。

30

#### 【0066】

本発明のガラス基板を工業的に製造する方法としては、バーナーの燃焼加熱を行わず、加熱電極による通電加熱を行うことが更に好ましい。バーナーによる燃焼加熱を行うと、化石燃料の燃焼時に生じる水分が、溶融ガラス中に混入し易くなる。よって、バーナーによる燃焼加熱を行わない場合、溶融ガラスの $-OH$ 値を低減し易くなる。なお、「バーナーの燃焼加熱を行わず、加熱電極による通電加熱を行う」とは、加熱電極による通電加熱だけでガラスバッチを連続溶融することを指すが、例えば、溶融窯の立ち上げ時にバーナーの燃焼加熱を行う場合、溶融窯の特定箇所に対して局所的、且つ補助的にバーナーの燃焼加熱を行う場合は除かれる。

40

#### 【0067】

加熱電極による通電加熱は、溶融窯内の溶融ガラスに接触するように、溶融窯の底部又は側部に設けられた加熱電極に交流電圧を印加することにより行うことが好ましい。加熱電極に使用する材料は、耐熱性と溶融ガラスに対する耐食性を備えるものが好ましく、例えば、酸化錫、モリブデン、白金、ロジウム等が使用可能である。特に、モリブデンは、耐熱性が高く、溶融窯内への設置の自由度が高いため、好ましい。

50

## 【 0 0 6 8 】

低アルカリガラスは、アルカリ金属酸化物の含有量が少ないため、電気抵抗率が高い。このため、加熱電極による通電加熱を低アルカリガラスに適用する場合、熔融ガラスだけでなく、熔融窯を構成する耐火物にも電流が流れて、その耐火物が早期に損傷する虞がある。これを防ぐため、炉内耐火物として、電気抵抗率が高いジルコニア系耐火物、特にジルコニア電鍍レンガを使用することが好ましく、また上記の通り、熔融ガラス中に電気抵抗率を低下させる成分（ $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、 $Fe_2O_3$ 等）を少量導入することも好ましい。なお、ジルコニア系耐火物中の $ZrO_2$ の含有量は、好ましくは85質量%以上、特に90質量%以上である。

## 【実施例】

## 【 0 0 6 9 】

以下、実施例に基づいて、本発明を説明する。但し、以下の実施例は、単なる例示である。本発明は、以下の実施例に何ら限定されない。

## 【 0 0 7 0 】

表2は、本発明の実施例（試料No. 1～6）と比較例（試料No. 7～9）を示している。

## 【 0 0 7 1 】

## 【表2】

		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9
ガラス組成 [wt%]	$SiO_2$	58.8	61.2	61.2	61.1	61.1	61.0	63.9	58.8	58.6
	$Al_2O_3$	19.3	18.1	18.1	18.2	18.3	18.6	17.0	19.3	19.4
	$B_2O_3$	6.6	1.5	1.1	0.8	0.7	0.7	0.4	6.6	6.6
	MgO	2.5	3.2	3.2	3.3	3.3	3.2	1.8	2.5	2.5
	CaO	6.3	5.2	5.2	5.2	5.2	5.1	5.9	6.2	6.3
	SrO	0.5	0.9	0.8	0.7	0.6	0.6	0.8	0.5	0.5
	BaO	5.7	9.7	10.0	10.4	10.4	10.4	10.0	5.8	5.7
	ZnO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	$SnO_2$	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
log $\eta$ at 500°C[ポアズ]		26.1	28.6	29.1	29.4	29.8	30.2	27.8	24.3	24.7
A値: [ $\eta 500$ ] - [ $\beta-OH \cdot B_2O_3$ ]		25.2	28.4	28.9	29.3	29.7	30.2	27.6	21.7	22.4
熱収縮率[ppm]		20.3	15.7	14.1	13.1	12.7	11.3	15.6	27.0	25.3
$\beta-OH$ [/mm]		0.134	0.122	0.125	0.121	0.097	0.049	0.397	0.389	0.349
Ps[°C]		700	736	740	743	746	751	740	686	689
Ta[°C]		755	795	798	801	804	809	801	743	746
Ts[°C]		984	1030	1033	1035	1036	1042	1053	978	979
$10^{4.0}$ ポアズ[°C]		1294	1347	1349	1351	1352	1362	1396	1285	1285
$10^{3.0}$ ポアズ[°C]		1447	1509	1510	1512	1513	1526	1568	1440	1440
$10^{2.5}$ ポアズ[°C]		1548	1609	1611	1613	1614	1633	1679	1540	1540
TL[°C]		1123	未	未	未	未	1218	1225	未	1123
Log $\eta$ TL[ポアズ]		5.6	未	未	未	未	5.3	5.5	未	5.6

## 【 0 0 7 2 】

まず表中のガラス組成、 $\beta-OH$ 値になるように、調合したガラスバッチをジルコニア電鍍レンガで構築された小型試験熔融炉に投入した後、バーナーの燃焼炎による加熱を行わず、モリブデン電極による通電加熱を行うことにより、1600～1650で熔融して、熔融ガラスを得た。なお、試料No. 1～6については、熔融炉の運転開始時のみバーナーを使用し、熔融ガラスの生成後にバーナーを停止した。試料No. 7～9については、酸素バーナーの燃焼炎による加熱と加熱電極による通電加熱を併用して熔融した。続いて、熔融ガラスをPt-Rh製容器を用いて清澄、攪拌した後、ジルコン成形体に供給し

、オーバーフローダウンドロー法により0.5mm厚の平板形状に成形した。得られたガラス基板について、 $\text{OH}$ 値、熱収縮率、500における推定粘度 $\log 500$ 、歪点 $P_s$ 、徐冷点 $T_a$ 、軟化点 $T_s$ 、 $10^4 \cdot 0$ ポアズの粘度における温度、 $10^3 \cdot 0$ ポアズの粘度における温度、 $10^2 \cdot 5$ ポアズの粘度における温度、液相温度 $T_L$ 、液相温度における粘度 $\log T_L$ 及び $A$ 値を評価した。

【0073】

500における推定粘度 $\log 500$ は、上記数式1により算出した値である。

【0074】

$A$ 値は、上記数式2から算出した値である。

【0075】

熱収縮率は、以下のように算出したものである。まず試料の所定箇所に直線状のマーキングを記入した後、この試料をマーキングに対して垂直に折り、2つのガラス片に分割する。次に、一方のガラス片のみに所定の熱処理（常温から5 /分の速度で昇温し、保持時間500で1時間保持し、5 /分の速度で降温）する。その後、熱処理を施したガラス片と、未熱処理のガラス片を並べて、接着テープTで両者を固定してから、マーキングのずれを測定する。マーキングのずれを $L$ 、熱処理前の試料の長さを $L_0$ とした時に、 $L/L_0$ （単位：ppm）の式により熱収縮率を算出する。

【0076】

$\text{OH}$ 値は、FT-IRを用いて上記数式3により算出した値である。

【0077】

歪点 $P_s$ 、徐冷点 $T_a$ 、軟化点 $T_s$ は、ASTM C336、ASTM C338の方法に基づいて測定した値である。

【0078】

高温粘度 $10^4 \cdot 0$ ポアズ、 $10^3 \cdot 0$ ポアズ、 $10^2 \cdot 5$ ポアズにおける温度は、白金球引き上げ法で測定した値である。

【0079】

液相温度 $T_L$ は、標準篩30メッシュ（ $500 \mu\text{m}$ ）を通過し、50メッシュ（ $300 \mu\text{m}$ ）に残るガラス粉末を白金ポートに入れた後、温度勾配炉中に24時間保持して、結晶の析出する温度を測定した値である。また、液相温度における粘度 $\log T_L$ は、白金球引き上げ法で測定した値である。

【0080】

表2から明らかなように、試料No.1~6は、500における推定粘度 $\log 500$ が高く、且つ高温粘度 $10^2 \cdot 5$ ポアズにおける温度が低いため、熱収縮率が小さく、且つ生産性が高かった。一方、試料No.7は、高温粘度 $10^2 \cdot 5$ ポアズにおける温度が高いため、生産性が低かった。試料No.8、9は、500における推定粘度 $\log 500$ が低いため、熱収縮率が大きかった。

【産業上の利用可能性】

【0081】

本発明のガラス基板は、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ等のフラットパネルディスプレイ用基板以外にも、電荷結合素子（CCD）、等倍近接型固体撮像素子（CIS）等のイメージセンサー用カバーガラス、太陽電池用基板及びカバーガラス、有機EL照明用基板等に好適である。

10

20

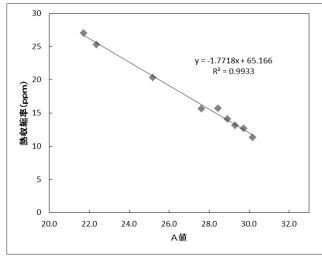
30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2016-113361(JP,A)  
国際公開第2015/056645(WO,A1)  
国際公開第2017/122576(WO,A1)  
特開2015-78092(JP,A)  
中国特許出願公開第105452182(CN,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- |      |       |   |       |
|------|-------|---|-------|
| C03C | 3/00  | - | 14/00 |
| C03B | 17/06 |   |       |
| H01L | 51/50 |   |       |
| H05B | 33/02 |   |       |