



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102515520 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201110303483. 9

(22) 申请日 2008. 06. 04

(30) 优先权数据

2007-152188 2007. 06. 08 JP

(62) 分案原申请数据

200880001347. 0 2008. 06. 04

(73) 专利权人 日本电气硝子株式会社

地址 日本国滋贺县

(72) 发明人 柳濑智基 三和晋吉

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 雒运朴

(51) Int. Cl.

G03C 3/091(2006. 01)

G03C 3/093(2006. 01)

G02F 1/13(2006. 01)

H01L 27/32(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2003-192377 A, 2003. 07. 09, 说明书实施

例 11、第 0001、0009 段、0012 段、0017 段、0037 段、
0039-0040 段、0050 段、0073 段、

CN 1460091 A, 2003. 12. 03, 全文 .

US 2004043887 A1, 2004. 03. 04, 全文 .

CN 1160268 C, 2004. 08. 04, 全文 .

CN 1190377 C, 2005. 02. 23, 全文 .

CN 1215005 C, 2005. 08. 17, 全文 .

US 2006293162 A1, 2006. 12. 28, 全文 .

审查员 朱晓燕

权利要求书2页 说明书23页

(54) 发明名称

无碱玻璃及无碱玻璃基板

(57) 摘要

本发明提供一种无碱玻璃, 其特征在于, 作为玻璃组成, 实质上不含有碱金属氧化物、As₂O₃、Sb₂O₃, 按摩尔%表示, 含有 SiO₂ 55 ~ 75%、Al₂O₃ 7 ~ 15%、B₂O₃ 7 ~ 12%、MgO 0 ~ 3%、CaO 7 ~ 12%、SrO 0 ~ 5%、BaO 0 ~ 2%、ZnO 0 ~ 5%、SnO₂ 0. 01 ~ 1%, 且液相粘度为 10^{5. 2}dPa · s 以上, 在高温粘度 10^{2. 5}dPa · s 时的温度为 1550℃ 以下。

1. 一种无碱玻璃基板,其通过无碱玻璃而构成,其特征在于,

作为所述无碱玻璃的组成,实质上不含有碱金属氧化物、 As_2O_3 和 Sb_2O_3 ,按摩尔%表示,含有 SiO_2 55 ~ 75%、 Al_2O_3 7 ~ 15%、 B_2O_3 7 ~ 12%、 MgO 0 ~ 3%、 CaO 7 ~ 11.7%、 SrO 0 ~ 5%、 BaO 0 ~ 2%、 ZnO 0 ~ 5%、 RO 即 $MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO$ 11 ~ 20%、 SnO_2 0.01 ~ 1%,各组成成分的摩尔%之和为100%,摩尔比 CaO/Al_2O_3 的值为0.8 ~ 1.2,且液相粘度为 $10^{5.2}dPa \cdot s$ 以上,在高温粘度 $10^{2.5}dPa \cdot s$ 时的温度为1550℃以下,

在将 $10^4dPa \cdot s$ 时的温度设为 T_3 ,软化点设为 T_4 时,满足 $T_3-T_4 \leq 330^\circ C$ 的关系,其中 T_3 和 T_4 的单位为℃,

所述无碱玻璃基板的壁厚为0.5mm以下,

所述无碱玻璃基板的平均表面粗糙度 Ra 为10Å以下,

所述无碱玻璃基板的基板面积为 $2.3m^2$ 以上。

2. 根据权利要求1所述的无碱玻璃基板,其特征在于,摩尔比 CaO/RO 的值为0.5 ~ 1。

3. 根据权利要求1所述的无碱玻璃基板,其特征在于,摩尔比 Al_2O_3/B_2O_3 的值为0.8 ~ 1.3。

4. 根据权利要求1所述的无碱玻璃基板,其特征在于,实质上不含有 BaO 。

5. 根据权利要求1所述的无碱玻璃基板,其特征在于, BaO 的含量为0.01 ~ 1%。

6. 根据权利要求1所述的无碱玻璃基板,其特征在于, Cl 的含量为0 ~ 1%。

7. 根据权利要求1所述的无碱玻璃基板,其特征在于, MgO 的含量为0以上且小于0.5%。

8. 根据权利要求1所述的无碱玻璃基板,其特征在于,应变点为630℃以上。

9. 根据权利要求1所述的无碱玻璃基板,其特征在于,密度小于 $2.50g/cm^3$ 。

10. 根据权利要求1所述的无碱玻璃基板,其特征在于,30 ~ 380℃的温度范围中的热膨胀系数为 $33 \sim 39 \times 10^{-7}/^\circ C$ 。

11. 根据权利要求1所述的无碱玻璃基板,其特征在于,30 ~ 380℃的温度范围中的热膨胀系数大于 $34 \times 10^{-7}/^\circ C$ 。

12. 根据权利要求1所述的无碱玻璃基板,其特征在于,液相粘度为 $10^{5.5}dPa \cdot s$ 以上。

13. 根据权利要求1所述的无碱玻璃基板,其特征在于,液相温度低于1100℃。

14. 根据权利要求1所述的无碱玻璃基板,其特征在于,比模量为29.5GPa以上。

15. 根据权利要求1所述的无碱玻璃基板,其特征在于,利用溢流下拉法来成形。

16. 根据权利要求 1 所述的无碱玻璃基板,其特征在于,其用于显示器。
17. 根据权利要求 16 所述的无碱玻璃基板,其特征在于,其用于液晶显示器或有机 EL 显示器。
18. 根据权利要求 17 所述的无碱玻璃基板,其特征在于,其用于平板电视用液晶显示器。

无碱玻璃及无碱玻璃基板

技术领域

[0001] 本发明涉及适合液晶显示器或有机 EL 显示器等的基板、硬盘、过滤器、传感器等基板及 CMOS 等固体摄像元件等的防护玻璃罩的无碱玻璃及无碱玻璃基板。

背景技术

[0002] 在液晶显示器或有机 EL 显示器等的基板、硬盘、过滤器、传感器等基板及 CMOS 等固体摄像元件等的防护玻璃罩中广泛使用玻璃基板。尤其,在液晶显示器或有机 EL 显示器中,以薄膜晶体管(以下,称为 TFT)为代表的由有源元件驱动像素的有源矩阵型液晶显示器成为了主流,这些广泛使用于液晶电视、笔记本电脑、液晶监视器、移动电话及数码相机的显示器等彩色显示或动画显示的显示器中。在有源矩阵型液晶显示器中,在玻璃基板的表面利用薄膜形成有 TFT 元件或信号线等微米级别的高精细的电子电路。

[0003] 以上的用途的玻璃基板要求以下所示的各种特性(根据需要,参照专利文献 1)。

[0004] (1) 若在玻璃中含有碱金属氧化物,则在热处理中向碱离子成膜的半导体物质中扩散,导致膜特性的劣化,因此,实质上不含有碱金属氧化物。

[0005] (2) 具有不因在光蚀刻工序中使用的药品(各种酸、碱等)而劣化的耐药品性。

[0006] (3) 具有在成膜、退火等热处理工序中不热收缩的高应变点。

[0007] (4) 为了实现显示器的轻量化,密度小。

[0008] (5) 与周围部件的热膨胀系数一致。

[0009] 专利文献 1:日本特开 2000-302475 号公报

[0010] 另外,这种玻璃基板还要求以下的(6)~(8)的特性。

[0011] (6) 为了使熔融缺陷不存在于玻璃基板中,熔融性优越。尤其泡缺陷不存在。

[0012] 无碱的玻璃系(无碱玻璃)中不含有作为熔剂成分效果高的碱金属氧化物,要求高度的熔融技术。作为熔融无碱玻璃的方法,可以举出提高熔融窑的温度的方法等最佳化熔融设备·熔融条件的方法或降低玻璃的熔点,使得容易熔化玻璃的方法。在后者的方法中,作为玻璃的熔融性的指标,有高温粘度 $10^{2.5}$ dPa·s 时的温度,高温粘度 $10^{2.5}$ dPa·s 时的温度越低,越能够熔化玻璃。即,在高温粘度 $10^{2.5}$ dPa·s 时的温度越低,越能够在低温下熔融玻璃,并且,熔融玻璃的泡消除性良好,能够减少玻璃基板中的泡缺陷。另外,若高温粘度 $10^{2.5}$ dPa·s 时的温度高,则为了均匀地熔融玻璃,需要将熔融窑保持为高温,伴随于此,氧化铝或氧化锆等熔融窑中使用的耐火物容易被侵蚀,其结果,熔融窑的生命周期变短,导致玻璃基板的制造成本高涨。另一方面,若降低熔融温度,则除了能够降低耐火物或铂族元素等颗粒的产生概率之外,能够低廉化熔融玻璃方面的能量成本,且能够降低环境负荷。若考虑以上方面,则熔融温度的降低为制造无碱玻璃基板方面重要的技术课题。

[0013] 以往的无碱玻璃为了满足上述要求特性(1)~(5),在高温粘度 $10^{2.5}$ dPa·s 时的温度高,具体来说,在高温粘度 $10^{2.5}$ dPa·s 时的温度比 1550℃ 高。即,以往的无碱玻璃为了使高温粘度 $10^{2.5}$ dPa·s 时的温度为 1550℃ 以下,具有牺牲各种要求特性的一部分的必要性、尤其提高液相粘度的必要性。

[0014] 另外,为了得到没有泡的玻璃,重要的是,使用从玻璃化反应时到均匀化熔融时的温度区域中产生澄清气体的澄清剂(泡消除剂、消泡剂)。即,气体的澄清是利用澄清气体将在玻璃化反应时产生的气体从玻璃熔融液驱散,进而,利用在均匀化熔融时再次产生的澄清气体增大残留的微小泡,使其浮上而除去。还有,如上所述,使用于液晶显示器用玻璃基板的无碱玻璃的玻璃熔融液的粘度高,与含有碱成分的玻璃相比,在更高温度下进行熔融。以往为止,在澄清剂中广泛使用在范围广的温度区域(1200 ~ 1600℃左右)产生澄清气体的 As_2O_3 。但是, As_2O_3 的毒性非常强,在玻璃的制造工序或废玻璃的处理时等可能污染环境,不能满足后述的要求特性(8)。因而,为了考虑环境,同时减少泡缺陷,需要使用 As_2O_3 以外的澄清剂。在那样的情况下,若将高温粘度 $10^{2.5}dPa \cdot s$ 时的温度设为1550℃以下,则泡消除性变得良好,因此,容易得到与 As_2O_3 等同的澄清效果。

[0015] (7) 为了在玻璃中不存在熔融、成形中产生的异物,耐失透性优越。

[0016] 使用于液晶显示器或有机 EL 显示器中的玻璃基板的代表性成形方法是溢流下拉法。若使用溢流下拉法,则不抛光表面也能够形成大面积且壁厚薄,表面非常平滑的玻璃基板。因而,溢流下拉法作为有源矩阵型液晶显示器用玻璃基板的成形方法最适合。

[0017] 为了采用溢流下拉法,玻璃的耐失透性为重要的特性。在此,失透是指:冷却在高温下成为熔融液态的玻璃原料,成形玻璃的工序中,结晶质的异物析出在玻璃的内部或表面的情况。这样的结晶质的异物遮蔽光,因此,作为显示器用玻璃基板成为致命的缺陷。另外,溢流下拉法在使用了相同的玻璃组成的情况下,与浮法相比,玻璃成形时的温度低。从而,为了采用溢流下拉法,需要对玻璃设计难以发生失透即耐失透性良好的玻璃组成。具体来说,需要考虑成形玻璃的温度,使玻璃的液相粘度尽量高地设计玻璃组成。

[0018] 在以往的高温粘度低的无碱玻璃中,为了满足上述要求特性(1) ~ (5),液相粘度低,具体来说,液相粘度比 $10^{5.2}dPa \cdot s$ 低。即,难以得到高温粘度低,且液相粘度高的无碱玻璃。从这样的背景出发,出于得到表面品位良好的玻璃基板的目的,为了使液相粘度为 $10^{5.2}dPa \cdot s$ 以上,牺牲各种要求特性的一部分,提高液相粘度,这就是实际情况。

[0019] (8) 从环境考虑的情况下,极力减少玻璃中的环境负荷化学物质的含量,或完全不含有。

[0020] 从欧洲中的 RoHS 指令的生效可知,近年来,对工业产品的环境考虑的要求正在变高。尤其是,对环境负荷化学物质要求在产品中的含量中设置严格的限制或根据产品完全不含有。即使是显示器用玻璃基板,也不是其对象的例外,要求尽量减少玻璃基板中的环境负荷化学物质的含量,或完全不使用。

[0021] 玻璃组成中含有的成分中作为环境负荷化学物质视为问题的物质除了 Pb、Cd、Cr 等重金属类之外,还可以举出 As、Sb 等。As、Sb 是作为玻璃的澄清剂来使用的成分,适合无碱玻璃等需要高温熔融的玻璃中,但从环境侧面来说,其使用不优选。尤其,As 的毒性高,因此,其使用处于严格受限的倾向。

[0022] 进而,作为碱土类金属成分的 Ba 的作为其原料的化合物为环境负荷化学物质,因此,往往期望减少其使用量,或完全不含有。

发明内容

[0023] 因而,本发明的技术目的在于,提供在使熔融性及耐失透性等特性充分的基础上,

减少对有害的成分或实质上不含有的无碱玻璃,从而得到考虑了环境的无碱玻璃基板。

[0024] 本发明人等经过专心致志的努力的结果发现:实质上不含碱金属氧化物、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 ,对于玻璃组成,按摩尔%限制为 SiO_2 55 ~ 75%、 Al_2O_3 7 ~ 15%、 B_2O_3 7 ~ 12%、 MgO 0 ~ 3%、 CaO 7 ~ 12%、 SrO 0 ~ 5%、 BaO 0 ~ 2%、 ZnO 0 ~ 5%、 SnO_2 0.01 ~ 1%,且液相粘度为 $10^{5.2}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 以上,在高温粘度 $10^{2.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 时的温度为 1550°C 以下,由此,能够解决上述技术问题,并提出了本发明。即,本发明的无碱玻璃,作为玻璃组成,实质上不含碱金属氧化物、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 ,按摩尔%表示,含有 SiO_2 55 ~ 75%、 Al_2O_3 7 ~ 15%、 B_2O_3 7 ~ 12%、 MgO 0 ~ 3%、 CaO 7 ~ 12%、 SrO 0 ~ 5%、 BaO 0 ~ 2%、 ZnO 0 ~ 5%、 SnO_2 0.01 ~ 1%,且液相粘度为 $10^{5.2}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 以上,在高温粘度 $10^{2.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 时的温度为 1550°C 以下。

[0025] 在此,本发明所述的“实质上不含碱金属氧化物”是指:作为杂质成分,除了从原料等混入的量以外不含有的意思,是指玻璃组成中的碱金属氧化物(Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O)的含量为0.1摩尔%以下的情况。在本发明所述的“实质上不含 As_2O_3 ”是指:作为杂质成分,除了从原料等混入的量以外不含有的意思,是指玻璃组成中的 As_2O_3 的含量为0.05摩尔%以下(期望按重量%为50ppm以下)的情况。在本发明所述的“实质上不含 Sb_2O_3 ”是指:作为杂质成分,除了从原料等混入的量以外不含有的意思,是指玻璃组成中的 Sb_2O_3 的含量为0.05摩尔%以下的情况。在本发明所述的“在高温粘度 $10^{2.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 时的温度”是指:利用公知的白金球提升法(白金球引き上げ法)测定的值。在本发明所述的“液相粘度”是指:利用公知的白金球提升法测定液相温度下的玻璃的粘度的值。另外,“液相温度”是指:粉碎玻璃,使其通过标准筛30筛眼(筛孔 $500\mu\text{m}$),将在50筛眼(筛孔 $300\mu\text{m}$)残留的玻璃粉末放入铂皿中,在温度梯度炉中保持24小时后,测定在玻璃中确认到失透(结晶异物)的温度所得到的温度。

[0026] 本发明的无碱玻璃严格地限制了玻璃组成、液相粘度及高温粘度 $10^{2.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 时的温度,能够适合使用于液晶显示器或有机EL显示器用玻璃基板。即,本发明的无碱玻璃将玻璃组成严格地限制在上述范围,因此,能够满足上述要求特性(1)~(8)。尤其,本发明的无碱玻璃的熔融性及耐失透性优越,因此,能够飞跃地提高玻璃基板的生产率。

[0027] 本发明的无碱玻璃实质上不含碱金属氧化物。若在有源矩阵型液晶显示器或有机EL显示器中使用的玻璃基板中含有碱金属氧化物,则碱成分可能向在玻璃基板的表面形成的TFT元件扩散,其性能可能发生异常。本发明的无碱玻璃实质上不含碱金属氧化物,因此,碱成分不会向TFT元件扩散,其性能不会受到损伤。

[0028] 本发明的无碱玻璃的液相粘度为 $10^{5.2}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 以上。若这样,则即使在玻璃的成形时熔融玻璃的粘度高,也在玻璃难以发生失透,提高玻璃基板的制造效率,并且,利用溢流下拉法成形玻璃基板,从而能够提高玻璃基板的表面品位。另外,若液相温度高,则能够效率良好地制造大型及/或薄型的玻璃基板。

[0029] 本发明的无碱玻璃的在高温粘度 $10^{2.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 时的温度为 1550°C 以下。若这样,则能够在低温下熔融玻璃,提高玻璃的泡消除性等,并且,在熔融窑中使用的耐火物难以被侵蚀,从而能够长期化熔融窑的生命周期,其结果,能够降低玻璃基板的制造成本。另外,若在高温粘度 $10^{2.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 时的温度低,则不需要将熔融窑的温度保持得高,能够减少熔融玻璃时的能量成本或环境负荷。进而,若在高温粘度 $10^{2.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 时的温度低,则还能够抑制铂

元素等颗粒的产生,在液晶显示器的制造工序中,能够降低电路电极等断线、短路的概率。

[0030] 在本发明的无碱玻璃中,作为澄清剂,实质上不含有 As_2O_3 、 Sb_2O_3 ,作为必须成分,含有 0.01 摩尔%以上的 SnO_2 。若这样设置,则即使实质上不使用担心环境影响的 As_2O_3 、 Sb_2O_3 ,也能够利用 SnO_2 享受澄清效果,其结果,能够得到没有泡缺陷的玻璃基板。还有, SnO_2 能够通过高温区域下引起的 Sn 离子的价数变化,产生许多澄清气体,作为无碱玻璃的澄清剂,适合使用。

[0031] BaO 为改进玻璃的耐药品性、耐失透性的成分,但由于是环境负荷化学物质,因此,从环境观点来说,往往期望限制其含量。本发明的无碱玻璃中严格地限制了 BaO 的含量,具体来说,将 BaO 的含量限制为 2 摩尔%以下,因此,成为考虑环境的玻璃。另外,本发明的无碱玻璃也可以形成为实质上不含有 BaO 的玻璃,因此,还能够进一步减轻对环境产生的影响。进而, BaO 为提高密度的成分,但本发明的无碱玻璃中严格地限制了 BaO 的含量,因此,从玻璃的低密度化的观点来说也有利。还有,若形成为减少环境负荷化学物质的含量,或实质上不含有的结构,则容易再利用玻璃原料(玻璃)。

[0032] 第二,本发明的无碱玻璃,其特征在于, R0 的含量为 10 ~ 20%。在此, R0 是指 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}+\text{ZnO}$ (MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO 的总量)(下同)。

[0033] 第三,本发明的无碱玻璃,其特征在于,摩尔比 $\text{CaO}/\text{R0}$ 的值为 0.5 ~ 1。

[0034] 第四,本发明的无碱玻璃,其特征在于,摩尔比 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的值为 0.8 ~ 1.2。

[0035] 第五,本发明的无碱玻璃,其特征在于,摩尔比 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ 的值为 0.8 ~ 1.3。

[0036] 第六,本发明的无碱玻璃,其特征在于,实质上不含有 BaO 。在本发明所述的“实质上不含有 BaO ”是指:作为杂质成分,除了从原料等混入的量以外不含有的意思,是指玻璃组成中的 BaO 的含量为 0.1 摩尔%以下的情况。

[0037] 第七,本发明的无碱玻璃,其特征在于, BaO 的含量为 0.01 ~ 1 摩尔%。

[0038] 第八,本发明的无碱玻璃,其特征在于, Cl 的含量为 0 ~ 1 摩尔%。

[0039] 第九,本发明的无碱玻璃,其特征在于, MgO 的含量为 0 摩尔%以上且小于 0.5 摩尔%。

[0040] 第十,本发明的无碱玻璃,其特征在于,应变点为 630℃ 以上。在此,本发明所述的“应变点”是指基于 JIS R3103 测定的值。

[0041] 第十一,本发明的无碱玻璃,其特征在于,密度小于 $2.50\text{g}/\text{cm}^3$ 。在此,本发明所述的“密度”是指利用公知的阿基米德法测定的值。

[0042] 第十二,本发明的无碱玻璃,其特征在于,30 ~ 380℃ 的温度范围中的热膨胀系数为 $33 \sim 39 \times 10^{-7}/\text{℃}$ 。在此,本发明所述的“30 ~ 380℃ 的温度范围中的热膨胀系数”是指基于 JIS R3102,用膨胀计测定 30 ~ 380℃ 下的平均热膨胀系数的值。

[0043] 第十三,本发明的无碱玻璃,其特征在于,30 ~ 380℃ 的温度范围中的热膨胀系数大于 $34 \times 10^{-7}/\text{℃}$ 。

[0044] 第十四,本发明的无碱玻璃,其特征在于,液相粘度为 $10^{5.5}\text{dPa} \cdot \text{s}$ 以上。

[0045] 第十五,本发明的无碱玻璃,其特征在于,液相温度小于 1100℃。

[0046] 第十六,本发明的无碱玻璃,其特征在于,比模量为 29.5GPa 以上。在此,本发明所述的“比模量”是指用杨氏模量除以密度得到的值,“杨氏模量”是指用共振法测定的值。

[0047] 第十七,本发明的无碱玻璃,其特征在于,利用溢流下拉法来成形。

- [0048] 第十八,本发明的无碱玻璃,其特征在于,其是通过所述无碱玻璃来构成的。
- [0049] 第十九,本发明的无碱玻璃,其特征在于,其用于显示器。
- [0050] 第二十,本发明的无碱玻璃,其特征在于,其用于液晶显示器或有机 EL 显示器。
- [0051] 第二十一,本发明的无碱玻璃,其特征在于,其用于平板电视用液晶显示器。

具体实施方式

[0052] 以下,详述如上所述地限定玻璃组成范围的理由。还有,以下的%表示除了特别限定的情况之外,是指摩尔%表示。

[0053] SiO_2 为形成玻璃的网络的成分,其含量为55~75%,优选60~70%,更优选62~68%。若 SiO_2 的含量少于55%,则耐药品性、尤其耐酸性变差,并且,难以实现低密度化。另外,若 SiO_2 的含量大于75%,则高温粘度上升,熔融性变差,并且,容易出现方英石的失透,在玻璃中容易产生失透异物的缺陷。

[0054] Al_2O_3 是具有提高玻璃的应变点的效果,并且,提高玻璃的杨氏模量的成分,其含量为7~15%,优选8~14%,更优选9~12%,进而优选9.5~11.5%。若 Al_2O_3 的含量少于7%,则液相温度上升,在玻璃中容易产生方英石的失透异物,而且,应变点容易降低。另外,若 Al_2O_3 的含量多于15%,则耐缓冲氟酸性(以下,称为耐BHF性)变差,在玻璃表面容易发生白浊,而且,在玻璃中容易产生蠕陶土等 SiO_2 - Al_2O_3 -RO系的失透。

[0055] B_2O_3 是作为熔剂发挥作用,降低玻璃的粘性,改进玻璃的熔融性的成分,其含量为7~12%,优选8~11.5%,更优选9~11%,进而优选9.5~10.5%。若 B_2O_3 的含量少于7%,则不能充分地发挥作为熔剂的作用,耐BHF性变差,而且,耐失透性降低。若 B_2O_3 的含量多于12%,则应变点降低,或耐热性降低,存在处于耐酸性变差的倾向。

[0056] BaO是改进玻璃的耐药品性、玻璃的耐失透性的成分,但由于是环境负荷化学物质,因此,从环境观点来说,期望限制其含量。具体来说,BaO的含量为0~2%,优选0~1%,更优选0~0.5%(其中,不包括0.5%),进而优选0~0.2%,尤其优选实质上不含BaO。若BaO的含量大于2%,则对环境产生的负荷变大,而且,难以实现低密度化。在考虑对环境产生的影响的同时,具有改进玻璃的耐失透性的必要性的情况下,BaO的含量优选0.01~1%,更优选0.1~0.6%。另外,BaO虽然降低高温粘度,但在碱土类金属氧化物中降低高温粘度的效果最小。若高温粘度过度降低,则即使液相温度相同,玻璃也容易失透。从而,从最佳化高温粘度和液相粘度的观点来说,需要限制BaO的含量。

[0057] SrO是提高玻璃的耐药品性,并且,改进玻璃耐失透性的成分。另一方面,SrO虽然减低高温粘度,但在碱土类金属氧化物整体中改进熔融性的效果小。另外,若在玻璃组成中过剩地含有SrO,则处于密度、热膨胀系数上升的倾向。从而,SrO的含量为0~5%,优选1~4%,更优选2~3%。若SrO的含量多于5%,则密度、热膨胀系数可能过度上升。

[0058] MgO是降低玻璃的高温粘性,改进玻璃的熔融性的成分,并且是在碱土类金属氧化物中具有最能降低密度的效果的成分。但是,若在玻璃组成中过剩地含有MgO,则液相温度上升,成形性变差。而且,可能与BHF反应,形成产物,其产物粘着于玻璃基板的表面的元件上,或附着于玻璃基板,使玻璃基板白浊。从而,MgO优选限制其含量,具体来说,其含量为0~3%,优选0~2%,更优选0~1%,进而优选0以上且小于0.5%,尤其优选实质上不含。若MgO的含量多于3%,则玻璃的耐失透性变差,难以采用溢流下拉法,而且,耐BHF

性可能变差。还有,在本发明中所述的“实质上不含有 MgO”是指:作为杂质成分,除了从原料等混入的量以外不含有的意思,是指玻璃组成中的 MgO 的含量为 0.1% 以下的情况。

[0059] CaO 是具有降低玻璃的高温粘性,改进玻璃的熔融性,并且,改进玻璃的耐失透性的效果,在本发明的无碱玻璃中必须的成分。另外,CaO 在二价的碱土类金属氧化物中最能提高玻璃的杨氏模量,且抑制玻璃的密度的上升的成分,是能够赋予适合在液晶显示器使用的玻璃基板的特性的成分。MgO 也具有与 CaO 相同的效果,但耐失透性容易变差,在玻璃组成中只能少量添加。若考虑以上的情况,则在本发明的无碱玻璃中,重要的是,使 CaO 的含量比较多,CaO 的含量为 7~15%,优选 7.5~14%,更优选 8~13%,进而优选 9~12%。若 CaO 的含量少于 7%,则可能不能充分地享受上述效果。若 CaO 的含量多于 15%,则损伤耐 BHF 性,玻璃基板的表面容易被侵蚀,而且,反应产物可能附着于玻璃基板的表面,玻璃可能白浊。

[0060] ZnO 是改进玻璃的耐 BHF 性,并且,改进玻璃的熔融性的成分,但若 ZnO 的含量多于 5%,则玻璃容易失透。另外,若 ZnO 的含量多于 5%,则应变点容易降低,难以得到期望的耐热性。进而,ZnO 有时作为对环境产生的影响不大,但作为按照环境负荷化学物质来采用,因此,期望尽量减少其含量。具体来说,ZnO 的含量优选 5% 以下,更优选 2% 以下,进而优选 1% 以下,尤其优选 0.5% 以下,理想的是实质上不含有。在此,“实质上不含有 ZnO”是指:作为杂质成分,除了从原料等混入的量以外不含有的意思,是指玻璃组成中的 ZnO 的含量为 0.1% 以下的情况。

[0061] ZrO₂ 是改进玻璃的耐药品性、尤其耐酸性的成分,但 ZrOX 的含量多于 5% 的情况下,液相温度上升,容易出现锆石的失透异物。从而,ZrO₂ 的含量优选 0~5%,更优选 0~1%,进而优选 0.01~0.5%。还有,作为 ZrO₂ 导入源,使用以 ZrO₂ 为主成分的原料,但利用构成玻璃熔融炉的耐火物等的洗脱等,使得在玻璃组成中含有 ZrO₂ 也无妨。

[0062] TiO₂ 是改进玻璃的耐药品性、尤其耐酸性,且降低高温粘性,提高熔融性的成分。另外,TiO₂ 是具有防止紫外线着色的效果的成分。近年来,液晶显示器通常使用紫外线固化树脂来密封两张玻璃基板之间。为了缩短紫外线固化树脂的固化时间,优选将 TiO₂ 的含量设为少量,具体来说,TiO₂ 的含量优选 0~3%,更优选 0~1%。若 TiO₂ 的含量多于 3%,则玻璃着色,玻璃基板的透过率降低,因此,难以使用于显示器用途。

[0063] 本发明的无碱玻璃可以在不牺牲作为本发明的特征的特性的范围内,以 5% 以内含有其他成分,例如 Y₂O₃、Nb₂O₅、WO₃ 等。还有,这些成分是在耐失透性的提高或杨氏模量的提高方面具有效果的成分。

[0064] 如上所述,作为玻璃的澄清剂,广泛使用 As₂O₃,但本发明的无碱玻璃从环境的观点来说,实质上不含有 As₂O₃。进而,本发明的无碱玻璃中作为澄清剂,实质上不含有 Sb₂O₃。Sb₂O₃ 与 As₂O₃ 相比,其毒性低,但由于是环境负荷化学物质,因此,从环境的观点来说,优选限制使用。

[0065] 进而,Cl、F 等卤素作为玻璃的熔剂来添加,但在玻璃熔融时产生的挥发物中具有毒性,因此,优选减少其使用量,优选实质上不含有。从而,Cl、F 的含量优选 0~1%,更优选 0~0.2%,进而优选实质上不含有。在此,“实质上不含有 Cl、F 等卤素”是指:作为杂质成分,除了从原料等混入的量以外不含有的意思,是指玻璃组成中的 Cl、F 等卤素为 0.01% 以下的情况。

[0066] 本发明的无碱玻璃中作为澄清剂使用 SnO_2 ，其含量为 0.01 ~ 1%，优选 0.01 ~ 0.5%，更优选 0.05 ~ 0.2%。 SnO_2 通过高温区域产生的 Sn 离子的价数变化，产生多个澄清气体，但无碱玻璃的熔点比含碱玻璃高，因此，可以适合用作澄清剂。另一方面，若 SnO_2 的含量多于 1%，则玻璃的耐失透性可能变差。还有，作为 SnO_2 的导入源，使用以 SnO_2 为主成分的原料也可，但利用在玻璃熔融炉中设置的电极等的洗脱等，使得在玻璃组成中含有 SnO_2 也可。另外，如后所述，若 SnO_2 的含量多，则玻璃的耐失透性变差，因此，若考虑玻璃的耐失透性，则优选将 SnO_2 的含量设为 0.2% 以下。

[0067] 只要不牺牲作为本发明的特征的玻璃特性，就可以将 SO_3 、或 C、Al、Si 的金属粉末等作为澄清剂来使用。还可以将 CeO_2 、 Fe_2O_3 等作为澄清剂来使用，但可能将玻璃着色，因此，其含量优选 0.1% 以下。

[0068] RO 是降低玻璃的密度，降低玻璃的高温粘性的成分，其含量优选 10 ~ 20%，更优选 11 ~ 18%。若 RO 的含量少于 10%，则高温粘性容易上升。另一方面，若 RO 的含量多于 20%，则密度容易上升。

[0069] 若限制摩尔比 CaO/RO 的值，则能够降低玻璃的密度的同时，能够有效地降低玻璃的高温粘性，进而能够提高玻璃的杨氏模量、比模量。具体来说，摩尔比 CaO/RO 的值优选 0.5 ~ 1，更优选 0.6 ~ 0.8。若摩尔比 CaO/RO 的值在上述范围外，则难以享受上述效果。

[0070] 若限制摩尔比 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的值，则能够显著地提高玻璃的耐失透性，利用溢流下拉法容易形成玻璃基板。具体来说，摩尔比 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的值优选 0.8 ~ 1.2，更优选 0.85 ~ 1.15。若摩尔比 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的值在上述范围外，则难以享受上述效果。

[0071] 若限制摩尔比 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ 的值，则能够使玻璃的应变点上升，同时，能够提高玻璃的杨氏模量、比模量，而且，能够提高玻璃的耐药品性。具体来说，摩尔比 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ 的值优选 0.8 ~ 1.3，更优选 0.9 ~ 1.2。若摩尔比 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ 的值在上述范围外，则难以享受上述效果。

[0072] 如上所述，溢流下拉法能够形成大面积且壁厚薄，且表面平滑的玻璃基板，因此，作为有源矩阵型液晶显示器用玻璃基板的成形方法最适合。另一方面，浮法作为窗板玻璃的成形工序所公知，但该方法在成形薄的玻璃基板时，产生与玻璃的引出方向平行的条纹状凹凸。玻璃基板上的条纹容易引起图像的变形或玻璃基板之间的液晶层的厚度不均所导致的显示不均等，可能对显示器的影像品位产生重大影像。由于这样的情况，在将利用浮法成形的玻璃基板使用于有源矩阵型液晶显示器用玻璃基板的情况下，需要经过抛光工序，除去凹凸。但是，抛光工序除了成本上升之外，在抛光中产生的玻璃基板表面的微细的损伤可能在有源矩阵型液晶显示器的制造工序中，引起在玻璃基板表面形成的电子电路的断线。

[0073] 如上所述，为了适用溢流下拉法，不可缺少的是设计在玻璃难以发生失透，即耐失透性良好的玻璃组成。具体来说，考虑成形玻璃的温度，本发明的无碱玻璃的液相粘度为 $10^{5.2} \text{dPa} \cdot \text{s}$ 以上，优选 $10^{5.5} \text{dPa} \cdot \text{s}$ 以上，更优选 $10^{5.8} \text{dPa} \cdot \text{s}$ 以上。若玻璃的液相粘度小于 $10^{5.2} \text{dPa} \cdot \text{s}$ ，则不能采用溢流下拉法，玻璃的成形方法不合理地受限，难以确保玻璃基板的表面品位。

[0074] 另外，在本发明的无碱玻璃中，液相温度优选 1200°C 以下，更优选 1150°C 以下，进而优选 1100°C 以下，尤其优选小于 1100°C 。若液相温度高于 1200°C ，则不能采用溢流下拉

法,玻璃的成形方法不合理地受限,难以确保玻璃基板的表面品位。

[0075] 本发明的无碱玻璃按下述氧化物换算的情况下,含有 0.01 ~ 0.2% 的 SnO_2 的情况下,优选作为玻璃组成,添加 SnO_2 至 SnO_2 成为 0.2% 时,使得到的玻璃的液相温度为 1150℃ 以下,更优选 1100℃ 以下。若在玻璃中具有泡等内部缺陷,则阻碍光的透过,因此,作为显示器用玻璃基板成为致命的缺陷不良。通常,随着玻璃基板的大型化,泡残留的概率变高,降低玻璃基板的生产率。从而,重要的是减少玻璃中的泡的技术。减少在玻璃中包含的泡的方法有使用澄清剂的方法、降低高温粘度的方法。在前者的方法中,作为无碱玻璃的澄清剂, As_2O_3 最具有效果,但如上所述, As_2O_3 为环境负荷化学物质,因此,需要减少其使用。因此,从环境观点来说,作为 As_2O_3 的代替澄清剂,设想 SnO_2 的导入,但 SnO_2 容易成为结晶性异物(失透)的原因,这可能成为玻璃基板的内部缺陷。从而,若使 SnO_2 难以发生失透,则作为澄清剂,导入 SnO_2 ,也难以发生由其引起的失透,因此,能够同时实现玻璃基板的制造效率及环境考虑。而且,在玻璃基板的制造工序中,某种程度上还考虑 Sn 电极在玻璃中洗脱的情况,因此,若使 SnO_2 难以发生失透,则更有利。在这一方面,本发明的无碱玻璃在玻璃组成中的 SnO_2 的含量上升至 0.2%,也能够将得到的玻璃的液相温度设为 1150℃ 以下,因此,能够最大限度地享受上述效果。另一方面,玻璃组成中的 SnO_2 的含量成为 0.2% 的情况下,若得到的玻璃的液相温度高于 1150℃,则难以享受上述效果。在此,“添加 SnO_2 至 SnO_2 成为 0.2% 时,得到的玻璃的液相温度”是指:在作为原料的配合料中添加 SnO_2 至 SnO_2 在玻璃组成中成为 0.2% (作为玻璃组成,总计为 100%) 的基础上,熔融、成形玻璃,然后,粉碎得到的玻璃试料,使其通过标准筛 30 网眼 (500 μm),将在 50 网眼 (300 μm) 残留的玻璃粉末放入铂皿中,在温度梯度炉中保持一周后,结晶析出的温度。

[0076] 本发明的无碱玻璃优选在玻璃组成中添加了 0.3% 的 ZrO_2 时,得到的玻璃的液相温度为 1150℃ 以下,更优选 1100℃ 以下。作为除了减少泡、异物等内部缺陷以外,还降低玻璃基板的制造成本的方法,有效的是长期化熔融窑的生命,减少窑的修理频度。作为用于此的方案,优选使用难以被熔融玻璃侵蚀的 Zr 系耐火物,但使用 Zr 系耐火物的使用部位越增加, ZrO_2 的结晶性异物(失透)越容易发生,这可能成为玻璃基板的内部缺陷。从而,若使 ZrO_2 难以发生失透,则即使作为熔融窑的耐火物,使用 Zr 系耐火物,由此引起的失透也难以发生,因此,能够降低玻璃基板的制造成本。在这一方面,本发明的无碱玻璃中,在玻璃组成中添加 0.3% 的 ZrO_2 ,也能够将得到的玻璃的液相温度设为 1150℃ 以下,因此,能够最大限度地享受上述效果。另一方面,在玻璃组成中添加了 0.3% 的 ZrO_2 时,若得到的玻璃的液相温度高于 1150℃,则难以享受上述效果。在此,“在玻璃组成中添加了 0.3% 的 ZrO_2 时,得到的玻璃的液相温度”是指:在作为原料的配合料中,在玻璃组成中添加相当于 0.3% 的 ZrO_2 (作为玻璃组成,大致总计为 100.3%) 的基础上,熔融、成形玻璃,然后,粉碎得到的玻璃试料,使其通过标准筛 30 网眼 (500 μm),将在 50 网眼 (300 μm) 残留的玻璃粉末放入铂皿中,在温度梯度炉中保持一周后,结晶析出的温度。

[0077] 在本发明的无碱玻璃中,在高温粘度 $10^{2.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 时的温度为 1550℃ 以下,优选 1540℃ 以下。若在高温粘度 $10^{2.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 时的温度高于 1550℃,则为了均匀地熔融玻璃,需要将熔融窑保持为高温,伴随于此,氧化铝或氧化锆等熔融窑中使用的耐火物容易被侵蚀,其结果,熔融窑的生命周期变短,玻璃基板的制造成本容易高涨。另外,若能够以低温熔融玻璃,则能够抑制玻璃的熔融所需的能量成本,并且,能够降低环境负荷。

[0078] 在本发明的无碱玻璃中,应变点优选 630℃以上,更优选 640℃以上,进而优选 650℃以上。在形成 TFT 及配线等电子电路的工序中,在玻璃基板的表面成膜透明导电膜、绝缘膜、半导体膜及金属膜等,进而,利用光蚀刻工序形成各种电路、图案。在这些成膜及光蚀刻工序中,玻璃基板接受各种热处理、药品处理。例如,在有源矩阵型液晶显示器中,在玻璃基板上成膜绝缘膜或透明导电膜,进而,经过光蚀刻工序,在玻璃基板上形成多个非晶硅或多晶硅的 TFT。玻璃基板在这些工序中接受 300 ~ 600℃的热处理。通过该热处理,玻璃基板有时引起几 ppm 左右的尺寸变化(相对于玻璃基板 1m 的长度尺寸为几 μm :通常,该尺寸变化称为热收缩)。若玻璃基板的热收缩大,则在 TFT 的图案发生偏移,难以正确地形成层叠多层薄膜的元件。为了较小抑制热收缩,有效的是提高玻璃的耐热性,具体来说提高应变点。但是,在应变点过高的情况下,玻璃基板的熔融、成形时的温度上升,因此,玻璃制造设备的负荷变大,可能成为成本上升的要因。从而,若考虑与其他特性的平衡,则应变点设计为 680℃以下尤其 670℃以下为目标。

[0079] 在本发明的无碱玻璃中,密度优选 2.54g/cm³以下,更优选 2.50g/cm³以下,进而优选小于 2.50g/cm³,尤其优选 2.47g/cm³以下。在液晶显示器或有机 EL 显示器中,要求薄型化、轻量化,同样对玻璃基板要求轻量化、薄型化。为了满足该要求,使用 0.4 ~ 0.7mm 厚度的薄玻璃基板,但进而为了实现面板的轻量化,还要求低密度的玻璃。玻璃越为低密度,玻璃基板越轻量,适合移动设备用途,但玻璃为过度地低密度的情况下,玻璃的熔融性或耐失透性变差,难以制造大面积且泡、颗粒等不存在的无缺陷的玻璃基板,难以稳定地制造平板电视用基板。从而,若考虑与其他特性的平衡,则密度设计成 2.40g/cm³以上(期望 2.44g/cm³以上、2.45g/cm³以上)为目的。

[0080] 在本发明的无碱玻璃中,热膨胀系数优选大于 $33 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$,更优选 $33 \sim 50 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$,进而优选大于 34 且 $45 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下,尤其优选 $35 \sim 42 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$,最优选 $37 \sim 39 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。以往,无碱玻璃基板的热膨胀系数期望与在玻璃基板上成膜的 a-Si、或 p-Si 的热膨胀系数一致,具体来说,期望 $35 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下。但是,液晶显示器或有机 EL 显示器用玻璃基板在其表面不仅成膜 a-Si、或 p-Si 膜,而且成膜热膨胀系数更低的 SiN_x 或热膨胀系数更高的 Cr、Ta、Al_d 等金属配线或 ITO 等。从使热膨胀系数与这些部件一致的观点出发,无碱玻璃的热膨胀系数不能说一定为低膨胀,具体来说, $35 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下为适合。因此,本发明人等经过专心致志的调查的结果明确得到如下结论,即:无碱玻璃的热膨胀系数在实施方式范围内适合,若无碱玻璃的热膨胀系数在上述范围内,则热膨胀系数不仅与各种膜一致,而且,提高耐热冲击性。但是,若热膨胀系数脱离该范围,则热膨胀系数不能与各种膜一致,且耐热冲击性可能变差。

[0081] 本发明的无碱玻璃的比模量(杨氏模量除以密度得到的值)为 27GPa/g·cm³以上,更优选 28GPa/g·cm³以上,进而优选 29GPa/g·cm³以上,尤其优选 29.5GPa/g·cm³以上。若将比模量设为 27GPa/g·cm³以上,则即使在大型且薄板的玻璃基板的情况下,也能够抑制为不发生程度的挠曲量。在此,“杨氏模量”是指基于 JIS R1602,利用共振法测定的值。

[0082] 本发明的无碱玻璃优选维氏硬度为 560 以上,更优选 570 以上,进而优选 580 以上。若维氏硬度小于 560,则在玻璃基板容易附着损伤,该损伤可能导致在玻璃基板上形成的电子电路的断线。还有,本发明所述的“维氏硬度”是指利用按照 JIS Z2244-1992 的方

法测定的值。

[0083] 本发明的无碱玻璃优选在将 $10^4 \text{dPa} \cdot \text{s}$ 时的温度设为 T_3 ($^{\circ}\text{C}$)，软化点设为 T_4 ($^{\circ}\text{C}$) 时，满足 $T_3 - T_4 \leq 330^{\circ}\text{C}$ 的关系。玻璃基板的厚度、板宽度方向的翘起或弯曲的形状是熔融玻璃的温度从成形温度达到软化点为止的期间大致确定。因此，若减小 $T_3 - T_4$ (优选将 $T_3 - T_4$ 设为 330°C 以下，更优选设为 325°C 以下，进而优选设为 320°C 以下)，则容易控制玻璃基板的厚度、板宽度方向的翘起或弯曲的形状。另外，若限制为 $T_3 - T_4 \leq 330^{\circ}\text{C}$ ，则在冷却时粘性提前上升，能够迅速成形为板形状。即，若将 $T_3 - T_4$ 设为 330°C 以下，则将薄板的玻璃基板容易平坦地成形。另外，若将 $T_3 - T_4$ 设为 330°C 以下，则将大型的玻璃基板容易平坦地成形。进而，在下拉成形的情况下，供退火的炉内距离受到设备设计上的限制，伴随于此，玻璃基板的退火时间也受到限制，例如，必须在几分钟左右从成形温度冷却至室温。从而，上述粘度特性在成形大型及 / 或薄板的玻璃基板的方面非常有利。另一方面，若 $T_3 - T_4$ 比 330°C 高，则难以控制玻璃基板的厚度、板宽度方向的翘起或弯曲的形状。还有， T_3 相当于成形温度。在此，“ $10^4 \text{dPa} \cdot \text{s}$ 时的温度”是指利用公知的白金球提升法测定的值，“软化点”是指基于 JIS R3103 测定的值。

[0084] 在本发明的无碱玻璃中，在 80°C 的 10 质量% HCl 水溶液中浸渍 24 小时时，其侵蚀量优选 $10 \mu\text{m}$ 以下，更优选 $5 \mu\text{m}$ 以下。另外，在本发明的无碱玻璃中，在 20°C 的 130BHF 溶液 ($\text{NH}_4\text{HF} : 4.6$ 质量%、 $\text{NH}_4\text{F} : 36$ 质量%) 中浸渍 30 分钟时，其侵蚀量优选 $2 \mu\text{m}$ 以下，更优选 $1 \mu\text{m}$ 以下。进而，优选本发明的无碱玻璃在 80°C 的 10 质量% HCl 水溶液中浸渍 3 小时时，利用基于目视的表面观察来确认不到白浊、粗糙。另外，优选本发明的无碱玻璃在 20°C 的 63BHF 溶液 ($\text{HF} : 6$ 质量%、 $\text{NH}_4\text{F} : 30$ 质量%) 中浸渍 30 分钟时，利用基于目视的表面观察来确认不到白浊、粗糙。在液晶显示器用玻璃基板的表面成膜透明导电膜、绝缘膜、半导体膜、金属膜等，而且，利用光蚀刻，形成各种电路或图案。另外，在这些成膜、光蚀刻工序中，在玻璃基板实施各种热处理或药品处理。通常，在 TFT 阵列工序中，反复进行成膜工序 - > 抗蚀剂图案形成 - > 蚀刻工序 - > 抗蚀剂剥离工序的一系列工序。此时，接受作为蚀刻液的硫酸、盐酸、碱溶液、氟酸、BHF 等各种药液处理，进而，经过基于使用了 CF_4 、 S_2F_6 、HCl 等气体的等离子体的蚀刻工序。这些药液在考虑低成本化的情况下，不是用完舍弃，而是成为循环的液体体系的流动。若缺乏玻璃的耐药品性，则在蚀刻时，药液和玻璃基板的反应产物堵塞循环的液体体系的流动的过滤器，或由于不均匀的蚀刻，在玻璃表面发生白浊，或由于蚀刻液的成分变化，可能引起蚀刻率变得不稳定等所引起的各种问题。尤其，以 BHF 为代表的氟酸系的药液严重侵蚀玻璃基板，因此，容易发生如上所述的问题，从防止药液的污染或反应产物引起的工序中的过滤器的堵塞的观点来说，对药液的玻璃的侵蚀量的减少非常重要。从以上情况可知，玻璃基板要求耐 BHF 性优越。另外，关于玻璃的耐药品性，侵蚀量少，而且，不引起外观变化也是重要的，有源矩阵型液晶显示器等显示器用玻璃基板的光透过率至关重要，因此，通过药液处理，难以发生白浊或粗糙等的变化是重要的。侵蚀量和外观变化的评价结果尤其关于耐 BHF 性也未必一致，例如，在表示相同的侵蚀量的玻璃的情况下，也有时根据其组成，在药品处理后，引起外观变化，或不引起。本发明的无碱玻璃可以形成为：在 20°C 的 130BHF 溶液中浸渍 30 分钟的情况下，其侵蚀量也为 $2 \mu\text{m}$ 以下，且在 20°C 的 63BHF 溶液中浸渍 30 分钟的情况下，利用基于目视的表面观察，也确认不到白浊、粗糙的状态，因此，能够消除上述问题。

[0085] 在液晶显示器等中,进行由大的玻璃基板(称为母玻璃)制作几张显示器的所谓的多个倒角,若进行多个倒角,则能够减少显示器的制造成本,因此,近年来,玻璃基板的面积逐渐变大。另一方面,若玻璃基板的面积变大,则在玻璃基板中出现失透物的概率变高,玻璃基板的不合格品率急剧地降低。从而,本发明的无碱玻璃基板的耐失透性良好,因此,在制作大型的玻璃基板的方面具有大的优点。例如,基板面积越是大型化为 0.1m^2 以上(具体来说,320mm×420mm 以上的尺寸),尤其 0.5m^2 以上(具体来说,630mm×830mm 以上的尺寸), 1.0m^2 以上(具体来说,950mm×1150mm 以上的尺寸),进而 2.3m^2 以上(具体来说,1400mm×170mm 以上的尺寸), 3.5m^2 以上(具体来说,1750mm×2050mm 以上的尺寸), 4.8m^2 以上(具体来说,2100mm×2300mm 以上的尺寸), 5.8m^2 以上(具体来说,2350mm×2500mm 以上的尺寸), 6.5m^2 以上(具体来说,2400mm×2800mm 以上的尺寸), 8.5m^2 以上(具体来说,2850mm×3050mm 以上的尺寸),本发明的无碱玻璃基板越有利。另外,本发明的无碱玻璃基板能够赋予低密度、高比模量的特性,并且,能够精度良好地成形薄板的玻璃基板,因此,适合薄板的玻璃基板,具体来说,适合壁厚为 0.8mm 以下(优选 0.7mm 以下,更优选 0.5mm 以下,进而优选 0.4mm 以下)的玻璃基板。另外,本发明的无碱玻璃基板在减少玻璃基板的板厚的情况下,也与以往的玻璃基板相比,能够减小玻璃基板的挠曲量,因此,在向盒的支架的拿出放入时,容易防止玻璃基板的破损等。

[0086] 本发明的无碱玻璃基板优选使用于平板电视用液晶显示器。近年来,平板电视用液晶显示器的画面尺寸处于大型化的倾向,本发明的无碱玻璃基板的生产率优越,因此,能够容易地实现基板面积的大型化。进而,本发明的无碱玻璃基板可以利用溢流下拉法来成形,因此,能够提高表面品位,难以损伤平板电视用液晶显示器的影像品位。

[0087] 本发明的无碱玻璃基板优选具有未抛光的表面。玻璃的理论强度原本非常高,但由于远小于理论强度的应力而导致破坏的情况居多。这是因为,在成形后的工序、例如抛光工序等中,在玻璃基板的表面产生被成为格里菲斯裂纹的小缺陷。从而,若将玻璃基板的表面不抛光,则难以损伤原本的玻璃基板的机械强度,难以破坏玻璃基板。另外,若将玻璃基板的表面不抛光,则可以在玻璃基板的制造工序中省略抛光工序,因此,能够降低玻璃基板的制造成本。在本发明的无碱玻璃基板中,若将玻璃基板的两个面整体不抛光,则玻璃基板更难以被破坏。另外,在本发明的无碱玻璃基板中,为了防止从玻璃基板的切断面达到破坏的情况,在玻璃基板的切断面实施倒角加工等也可。

[0088] 在本发明的无碱玻璃基板中,玻璃基板的平均表面粗糙度(Ra)优选 10\AA 以下,更优选 7\AA 以下,进而优选 4\AA 以下,最优选 2\AA 以下。若平均表面粗糙度(Ra)大于 10\AA ,则在液晶显示器的制造工序中,难以将电路电极等正确地构图,其结果,电路电极发生断线、短路的概率上升,难以确保液晶显示器等的可靠性。在此,“平均表面粗糙度(Ra)”是指:利用按照 SEMI D7-94“FPD 玻璃基板的表面粗糙度的测定方法”的方法来测定的值。

[0089] 在本发明的无碱玻璃基板中,优选玻璃基板的最大板厚和最小板厚之差为 $20\mu\text{m}$ 以下,更优选 $10\mu\text{m}$ 以下。若玻璃基板的最大板厚和最小板厚之差大于 $20\mu\text{m}$,则难以将电路电极等正确地构图,其结果,电路电极发生断线、短路的概率上升,难以确保液晶显示器等的可靠性。在此,“最大板厚和最小板厚的板厚差”是指:使用激光式厚度测定装置,从板厚方向开始,使激光扫描玻璃基板的任意的一边,由此,在测定玻璃基板的最大板厚和最小板厚的基础上,由最大板厚的值减去最小板厚的值得到的值。

[0090] 在本发明的无碱玻璃基板中,玻璃基板的弯曲优选 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下,更优选 $0.05\ \mu\text{m}$ 以下,进而优选小于 $0.03\ \mu\text{m}$,最优选 $0.01\ \mu\text{m}$ 以下。进而,理想的是,期望弯曲实质上不存在。若弯曲大于 $0.1\ \mu\text{m}$,则难以进行电路电极等的正确的构图,其结果,电路电极发生断线、短路的概率上升,难以确保液晶显示器等的可靠性。在此,“弯曲”是指:使用触针式表面形状测定装置,测定 JIS B-0610 中记载的 WCA(滤波中心线弯曲)得到的值,该测定是按照 SEMI STD D15-1296“FPD 玻璃基板的表面弯曲的测定方法”的方法来测定,测定时的切断(cutoff) $0.8\sim 8\text{mm}$,以相对于玻璃基板的引出方向垂直的方向上的 300mm 的长度进行测定。

[0091] 在本发明的无碱玻璃基板中,相对于目标板厚的误差优选 $10\ \mu\text{m}$ 以下,更优选 $5\ \mu\text{m}$ 以下。若相对于玻璃基板的目标板厚的误差大于 $10\ \mu\text{m}$,则电路电极等的构图精度降低,在规定的条件下难以稳定地制造高品质的液晶显示器等。在此,“相对于目标板厚的误差”是指:从目标板厚减去在上述方法中得到的最大板厚或最小板厚的值的绝对值中大的一方的值。

[0092] 从防止玻璃基板的污染等的观点来说,玻璃制造设备的大部分由铂族元素或铂族元素合金构成或被铂族元素或铂族元素合金被覆。若在熔融炉或成形体中使用铂族元素或铂族元素合金,则这些取入熔融玻璃中,可能成为颗粒。铂族元素等的颗粒的产生概率与玻璃的熔融温度有关,玻璃的熔融温度越高,铂族元素等越容易熔入玻璃熔融液中。在玻璃基板成形熔入有铂族元素等颗粒的熔融玻璃时,熔融玻璃延伸为规定的厚度,但在玻璃中存在的铂族元素等颗粒为固体,几乎不延伸。因此,铂族元素等颗粒存在的部分的板厚增加铂族元素等颗粒的厚度不减少的量程度。该板厚的增大通过铂族元素等颗粒附近的玻璃的粘性流动及延伸,被终于缓和。但是,在铂族元素等颗粒存在于玻璃基板表面附近的情况下,铂族元素等颗粒附近的玻璃量少,因此,缓和板厚增加后,玻璃凝固,在玻璃基板表面容易作为突起来出现。若铂族元素等颗粒存在于玻璃基板的表面上,则引起液晶显示器的电路电极的断线、短路。在此,本发明的无碱玻璃基板的在高温粘度 $10^{2.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 时的温度为 1550°C 以下,因此,能够降低铂族元素等的颗粒的产生概率。另外,在本发明的无碱玻璃基板中,玻璃基板表面的突起优选 $2\ \text{个}/\text{m}^2$ 以下,更优选 $1\ \text{个}/\text{m}^2$ 以下,进而优选 $0.4\ \text{个}/\text{m}^2$ 以下,尤其优选 $0.25\ \text{个}/\text{m}^2$ 以下,最优选 $0.1\ \text{个}/\text{m}^2$ 以下。若玻璃基板表面的突起为 $2\ \text{个}/\text{m}^2$ 以下,则成膜工序中的电路电极的断线或短路的概率降低。另外,若减少突起,则不需要抛光,因此,能够提高玻璃基板的表面品位。为了将玻璃基板表面的突起设为 $2\ \text{个}/\text{m}^2$ 以下,期望将作为突起的原因的铂族元素颗粒设为 $40\ \text{个}/\text{kg}$ 以下(优选 $20\ \text{个}/\text{kg}$ 以下, $10\ \text{个}/\text{kg}$ 以下, $5\ \text{个}/\text{kg}$ 以下,尤其 $1\ \text{个}/\text{kg}$ 以下)。在此,“突起”是指:在利用表面粗糙度计,检查 $1000\ \mu\text{m}$ 的距离时,突出部的前端和玻璃基板表面的高低差(突出部的高度)为 $1\ \mu\text{m}$ 以上的部位。另外,“铂族元素颗粒”是指:最长直径为 $3\ \mu\text{m}$ 以上的颗粒。

[0093] 本发明的无碱玻璃基板可以通过将调合为期望的玻璃组成的玻璃原料投入连续熔融炉中,加热熔融玻璃原料,脱泡后,供给于成形装置的基础上,将熔融玻璃成形为板状,退火而制造。

[0094] 从制造表面品位良好的玻璃基板的观点来说,优选利用溢流下拉法,成形本发明的无碱玻璃基板。其理由如下:在溢流下拉法的情况下,应成为玻璃基板的表面的面不与槽状耐火物接触,以自由表面的状态成形,由此,能够成形无抛光且表面品位良好的玻璃基

板。在此,溢流下拉法是使熔融玻璃从耐热性的槽状结构物的两侧溢出,在槽状结构物的下端使溢出的熔融玻璃合流的同时,向下方拉伸成形,制作玻璃基板的方法。槽状结构物的结构或材质只要是将玻璃基板的尺寸或表面精度形成为期望的状态,能够实现能够使用于显示器用玻璃基板的品位,就不特别限定。另外,为了进行向下方的拉伸成形,利用任意的方法,对玻璃基板施力也可。例如,采用使具有充分大的宽度的耐热性辊与玻璃基板接触的状态下,使其旋转而拉伸的方法也可,采用使成为多对的耐热性辊仅与玻璃基板的端面附近接触而拉伸的方法也可。本发明的无碱玻璃的耐失透性优越,并且,具有适合成形的粘度特性,因此,能够利用溢流下拉法,成形高品位的玻璃基板。

[0095] 还有,就本发明的无碱玻璃基板来说,作为成形方法,除了溢流下拉法以外,还可以采用各种方法。例如,可以采用浮法、狭缝下拉法、再下拉法等各种方法。尤其,浮法与溢流下拉法相比,得到的玻璃基板的表面品位差,需要对玻璃基板的表面另行实施抛光处理,但能够效率良好地成形玻璃基板。

[0096] 实施例

[0097] 以下,基于实施例(试料 No. 1 ~ 56),详细说明本发明。

[0098] [表 1]

[0099]

		实施例						
		1	2	3	4	5	6	7
玻璃组成 mol%	SiO ₂	67.2	67.2	67.1	63.4	67.0	66.8	66.8
	Al ₂ O ₃	10.1	10.1	10.1	10.3	10.1	10.1	10.0
	B ₂ O ₃	9.1	9.1	9.5	10.4	9.1	9.0	9.9
	MgO	—	—	—	1.6	—	—	—
	CaO	9.2	9.2	9.2	11.7	9.7	10.3	9.2
	SrO	3.9	4.2	3.9	2.5	3.9	3.6	3.9
	ZnO	0.3	—	—	—	—	—	—
	SnO ₂	0.1	0.1	0.1	0.01	0.1	0.1	0.1
	ZrO ₂	0.1	0.1	0.1	—	0.1	0.1	0.1
	Cl	—	—	—	0.09	—	—	—
RO		13.4	13.4	13.1	15.8	13.6	13.9	13.1
CaO/RO		0.69	0.69	0.70	0.74	0.71	0.74	0.70
CaO/Al ₂ O ₃		0.91	0.91	0.91	1.14	0.96	1.02	0.92
Al ₂ O ₃ /B ₂ O ₃		1.11	1.11	1.06	0.99	1.11	1.12	1.01
密度 (g/cm ³)		2.48	2.48	2.47	2.44	2.48	2.48	2.47
α [30-380] (×10 ⁻⁷ /°C)		39	40	39	40	40	40	39
Ps (°C)		670	672	670	667	670	670	664
Ta (°C)		722	724	722	717	722	721	717
Ts (°C)		952	952	952	925	948	947	947
10 ⁴ dPa·s (°C)		1276	1271	1273	1232	1267	1263	1269
10 ³ dPa·s (°C)		1441	1441	1444	1393	1436	1431	1439
10 ^{2.5} dPa·s (°C)		1549	1549	1550	1504	1543	1538	1546
TL (°C)		1115	1120	1115	1100	1130	1125	1100
log η TL		5.4	5.3	5.4	5.2	5.2	5.2	5.5
耐SnO ₂ 失透性		○	○	○	○	○	○	○
耐ZrO ₂ 失透性		○	○	○	○	○	○	○
10wt%HCl引起的侵蚀量		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
130BHF引起的侵蚀量		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
10wt%HCl引起的外观评价		○	○	○	○	○	○	○
63BHF引起的外观评价		○	○	○	○	○	○	○

[0100] [表2]

[0101]

		实施例						
		8	9	10	11	12	13	14
玻璃 组成 mol%	SiO ₂	66.1	65.7	66.1	65.1	66.6	65.7	65.9
	Al ₂ O ₃	10.7	10.1	10.1	10.1	10.0	9.9	10.4
	B ₂ O ₃	9.9	10.9	9.9	10.9	10.8	10.9	10.4
	CaO	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2
	SrO	3.9	3.9	4.5	4.5	3.2	4.1	3.9
	SnO ₂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	ZrO ₂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
RO		13.1	13.1	13.7	13.7	12.4	13.3	13.1
CaO/RO		0.70	0.70	0.67	0.67	0.74	0.69	0.70
CaO/Al ₂ O ₃		0.86	0.91	0.91	0.91	0.92	0.93	0.88
Al ₂ O ₃ /B ₂ O ₃		1.08	0.93	1.02	0.93	0.93	0.91	1.00
密度 (g/cm ³)		2.47	2.46	2.49	2.49	2.44	2.47	2.47
α [30-380] (×10 ⁻⁷ /°C)		39	39	40	41	38	40	39
Ps (°C)		669	660	664	656	662	658	665
Ta (°C)		722	711	715	706	715	708	717
Ts (°C)		952	938	938	927	947	933	944
10 ⁴ dPa · s (°C)		1268	1255	1256	1239	1270	1252	1261
10 ³ dPa · s (°C)		1433	1426	1423	1405	1440	1420	1429
10 ^{2.5} dPa · s (°C)		1537	1537	1531	1511	1548	1528	1535
TL (°C)		1105	1075	1095	1070	1075	1080	1085
log η TL		5.5	5.7	5.5	5.6	5.8	5.6	5.7
耐SnO ₂ 失透性		○	○	○	○	○	○	○
耐ZrO ₂ 失透性		○	○	○	○	○	○	○
10wt%HCl引起的侵蚀量		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
130BHF引起的侵蚀量		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
10wt%HCl引起的外观评价		○	○	○	○	○	○	○
63BHF引起的外观评价		○	○	○	○	○	○	○

[0102] [表3]

[0103]

		实施例						
		15	16	17	18	19	20	21
玻璃组成 mol%	SiO ₂	64.2	63.9	66.2	63.5	65.9	66.4	67.1
	Al ₂ O ₃	10.1	10.1	10.4	11.0	10.0	10.0	9.7
	B ₂ O ₃	11.0	10.9	10.8	9.5	10.8	10.3	10.0
	MgO	—	—	—	—	0.8	0.8	0.5
	CaO	9.3	10.4	9.2	14.1	9.1	9.1	9.4
	SrO	5.2	4.5	3.2	1.89	3.2	3.2	3.2
	SnO ₂	0.1	0.1	0.1	0.01	0.1	0.1	0.1
	ZrO ₂	0.1	0.1	0.1	—	0.1	0.1	—
RO		14.5	14.9	12.4	16.0	13.1	13.1	13.1
CaO/RO		0.64	0.70	0.74	0.88	0.69	0.69	0.71
CaO/Al ₂ O ₃		0.92	1.03	0.88	1.28	0.91	0.91	0.97
Al ₂ O ₃ /B ₂ O ₃		0.92	0.93	0.96	1.16	0.93	0.97	0.97
密度 (g/cm ³)		2.50	2.50	2.44	2.44	2.45	2.45	2.45
α [30–380] (×10 ⁻⁷ /°C)		42	42	38	40	39	38	39
Ps (°C)		656	656	663	676	660	662	662
Ta (°C)		705	704	716	727	711	714	714
Ts (°C)		919	914	949	948	940	945	943
10 ⁴ dPa·s (°C)		1226	1219	1270	1234	1261	1265	1269
10 ³ dPa·s (°C)		1390	1381	1439	1393	1429	1434	1435
10 ^{2.5} dPa·s (°C)		1493	1484	1546	1507	1535	1541	1543
TL (°C)		1075	1080	1080	1110	1110	1090	1110
log η TL		5.4	5.3	5.8	5.2	5.3	5.6	5.4
耐SnO ₂ 失透性		○	○	○	○	○	○	○
耐ZrO ₂ 失透性		○	○	○	○	○	○	○
杨氏模量		—	—	—	76	—	—	—
比模量		—	—	—	31	—	—	—
10wt%HCl引起的侵蚀量		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
130BHF引起的侵蚀量		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
10wt%HCl引起的外观评价		○	○	○	○	○	○	○
63BHF引起的外观评价		○	○	○	○	○	○	○

[0104] [表4]

[0105]

		实施例						
		22	23	24	25	26	27	28
玻璃组成 mol%	SiO ₂	66.6	66.1	66.6	66.7	66.0	66.8	67.1
	Al ₂ O ₃	10.3	10.0	9.7	10.0	10.2	9.7	9.7
	B ₂ O ₃	10.8	10.8	10.4	10.8	10.8	10.3	10.3
	MgO	—	—	—	—	0.8	0.5	0.5
	CaO	9.2	10.3	9.2	9.2	9.2	9.4	9.4
	SrO	2.9	2.6	3.9	3.2	2.9	3.2	2.9
	SnO ₂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	ZrO ₂	0.1	0.1	0.1	—	—	—	—
RO		12.1	12.9	13.1	12.4	12.9	13.1	12.8
CaO/RO		0.76	0.80	0.70	0.74	0.71	0.72	0.73
CaO/Al ₂ O ₃		0.89	1.03	0.95	0.92	0.90	0.97	0.97
Al ₂ O ₃ /B ₂ O ₃		0.95	0.93	0.93	0.93	0.94	0.94	0.94
密度 (g/cm ³)		2.43	2.44	2.46	2.44	2.44	2.45	2.44
α [30-380] (×10 ⁻⁷ /°C)		38	39	39	38	38	39	38
Ps (°C)		665	661	660	660	659	659	661
Ta (°C)		719	713	712	712	712	711	713
Ts (°C)		955	943	941	943	942	940	944
10 ⁴ dPa·s (°C)		1277	1263	1264	1268	1262	1267	1273
10 ³ dPa·s (°C)		1445	1432	1436	1433	1425	1432	1440
10 ^{2.5} dPa·s (°C)		1550	1540	1546	1540	1531	1540	1548
TL (°C)		1075	1095	1100	1065	1080	1080	1100
log η TL		5.9	5.5	5.4	5.9	5.7	5.7	5.5
耐SnO ₂ 失透性		○	○	○	○	○	○	○
耐ZrO ₂ 失透性		○	○	○	○	○	○	○
杨氏模量		—	—	—	72	72	73	73
比模量		—	—	—	29	30	30	30
10wt%HCl引起的侵蚀量		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
130BHF引起的侵蚀量		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
10wt%HCl引起的外观评价		○	○	○	○	○	○	○
63BHF引起的外观评价		○	○	○	○	○	○	○

[0106] [表5]

[0107]

		实施例						
		29	30	31	32	33	34	35
玻璃组成 mol%	SiO ₂	67.2	66.8	66.7	66.2	67.5	66.3	65.1
	Al ₂ O ₃	9.8	9.7	9.7	9.6	9.8	10.2	11.1
	B ₂ O ₃	10.0	10.3	10.0	11.1	9.4	10.3	9.6
	MgO	—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.3
	CaO	9.5	9.4	9.5	9.3	9.5	9.5	9.5
	SrO	3.4	3.2	3.5	3.2	3.2	2.9	3.2
	BaO	—	—	—	—	—	0.2	—
	SnO ₂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	Cl	—	—	—	—	—	—	0.1
R0		12.9	13.1	13.5	13.0	13.2	13.1	14.0
CaO/R0		0.74	0.72	0.70	0.72	0.72	0.73	0.68
CaO/Al ₂ O ₃		0.97	0.97	0.98	0.97	0.97	0.93	0.86
Al ₂ O ₃ /B ₂ O ₃		1.02	0.94	0.97	0.86	1.04	0.99	1.16
密度 (g/cm ³)		2.45	2.45	2.46	2.44	2.46	2.45	2.43
α [30-380] (×10 ⁻⁷ /°C)		39	39	39	39	39	39	37
Ps (°C)		663	659	661	655	665	662	677
Ta (°C)		715	711	712	706	718	714	729
Ts (°C)		945	938	937	930	948	943	953
10 ⁴ dPa·s (°C)		1271	1262	1258	1253	1271	1261	1268
10 ³ dPa·s (°C)		1440	1428	1425	1420	1438	1425	1429
10 ^{2.5} dPa·s (°C)		1548	1537	1533	1527	1546	1532	1537
TL (°C)		1115	1100	1105	1085	1115	1085	1110
log η TL		5.4	5.5	5.3	5.5	5.4	5.6	5.5
耐SnO ₂ 失透性		○	○	○	○	○	○	○
耐ZrO ₂ 失透性		○	○	○	○	○	○	○
杨氏模量		73	73	73	73	73	73	75
比模量		30	30	30	30	30	30	31
10wt%HCl引起的侵蚀量		◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
130BHF引起的侵蚀量		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
10wt%HCl引起的外观评价		○	○	○	○	○	○	○
63BHF引起的外观评价		○	○	○	○	○	○	○

[0108] [表6]

[0109]

		实施例						
		36	37	38	39	40	41	42
玻璃组成 mol%	SiO ₂	65.9	65.5	66.4	66.0	65.6	66.4	66.5
	Al ₂ O ₃	10.6	10.9	10.6	10.9	11.3	10.9	10.9
	B ₂ O ₃	10.3	10.3	9.8	9.9	9.9	9.8	9.4
	MgO	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	CaO	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5
	SrO	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.6	2.9
	BaO	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	SnO ₂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
R0		13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	12.8	13.1
CaO/R0		0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.74	0.73
CaO/Al ₂ O ₃		0.90	0.87	0.90	0.87	0.84	0.87	0.87
Al ₂ O ₃ /B ₂ O ₃		1.03	1.06	1.08	1.10	1.14	1.11	1.16
密度 (g/cm ³)		2.46	2.46	2.46	2.46	2.46	2.45	2.46
α [30-380] (×10 ⁻⁷ /°C)		39	39	38	39	39	38	39
Ps (°C)		663	666	665	667	670	670	670
Ta (°C)		717	720	719	722	724	724	725
Ts (°C)		947	949	952	954	955	959	959
10 ⁴ dPa·s (°C)		1262	1265	1272	1268	1267	1275	1281
10 ³ dPa·s (°C)		1423	1425	1435	1428	1426	1438	1443
10 ^{2.5} dPa·s (°C)		1528	1529	1542	1532	1530	1542	1547
TL (°C)		1085	1080	1090	1085	1100	1100	1105
log η TL		5.7	5.8	5.7	5.8	5.6	5.7	5.6
耐SnO ₂ 失透性		○	○	○	○	○	○	○
耐ZrO ₂ 失透性		○	○	○	○	○	○	○
杨氏模量		73	73	74	73	73	74	73
比模量		30	30	30	30	30	30	30
10wt%HCl引起的侵蚀量		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
130BHF引起的侵蚀量		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
10wt%HCl引起的外观评价		○	○	○	○	○	○	○
63BHF引起的外观评价		○	○	○	○	○	○	○

[0110] [表7]

[0111]

		实施例						
		43	44	45	46	47	48	49
玻璃组成 mol%	SiO ₂	66.4	66.1	65.1	66.5	66.2	66.4	66.1
	Al ₂ O ₃	10.8	11.3	11.3	10.8	11.0	10.8	10.9
	B ₂ O ₃	9.9	9.4	10.4	9.7	9.9	9.7	9.9
	MgO	—	0.5	0.5	—	—	—	0.5
	CaO	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5
	SrO	3.1	2.9	2.9	3.2	3.1	3.5	2.3
	BaO	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	—	0.7
	SnO ₂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
R ₀		12.8	13.1	13.1	12.9	12.8	13.0	13.0
CaO/R ₀		0.74	0.73	0.73	0.74	0.74	0.73	0.73
CaO/Al ₂ O ₃		0.88	0.84	0.84	0.88	0.86	0.88	0.87
Al ₂ O ₃ /B ₂ O ₃		1.09	1.20	1.09	1.11	1.11	1.11	1.10
密度 (g/cm ³)		2.46	2.46	2.46	2.46	2.46	2.46	2.46
α [30-380] (×10 ⁻⁷ /°C)		38	38	39	39	39	39	38
P _s (°C)		667	673	667	668	670	667	669
T _a (°C)		721	728	721	722	726	721	724
T _s (°C)		954	960	951	955	960	953	958
10 ⁴ dPa·s (°C)		1276	1278	1269	1278	1278	1273	1280
10 ³ dPa·s (°C)		1439	1439	1428	1443	1438	1437	1442
10 ^{2.5} dPa·s (°C)		1546	1542	1530	1550	1547	1543	1547
TL (°C)		1080	1115	1095	1095	1105	1085	1080
log η TL		5.8	5.5	5.6	5.7	5.6	5.8	5.9
耐SnO ₂ 失透性		○	○	○	○	○	○	○
耐ZrO ₂ 失透性		○	○	○	○	○	○	○
杨氏模量		73	74	73	73	73	73	73
比模量		30	30	30	30	30	30	30
10wt%HCl引起的侵蚀量		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
130BHF引起的侵蚀量		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
10wt%HCl引起的外观评价		○	○	○	○	○	○	○
63BHF引起的外观评价		○	○	○	○	○	○	○

[0112] [表 8]

[0113]

		实施例					
		50	51	52	53	54	55
玻璃 组成 mol%	SiO ₂	66.2	67.1	66.3	66.7	66.8	66.4
	Al ₂ O ₃	10.8	10.7	11.2	11.1	10.0	10.7
	B ₂ O ₃	9.9	9.1	9.2	9.1	9.0	9.5
	MgO	0.5	0.3	-	0.8	1.6	1.6
	CaO	9.5	9.1	9.6	9.1	9.4	8.9
	SrO	2.6	3.2	2.9	2.6	2.6	2.2
	BaO	0.4	0.4	0.7	0.5	0.5	0.4
	SnO ₂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
RO		13.0	13.0	13.2	13.0	14.1	13.2
CaO/RO		0.73	0.70	0.73	0.70	0.67	0.68
CaO/Al ₂ O ₃		0.88	0.85	0.86	0.82	0.94	0.83
Al ₂ O ₃ /B ₂ O ₃		1.09	1.18	1.22	1.22	1.11	1.13
密度 (g/cm ³)		2.46	2.47	2.48	2.47	2.47	2.45
α [30-380] (×10 ⁻⁷ /°C)		38	39	39	38	39	38
Ps (°C)		667	671	671	675	672	672
Ta (°C)		722	727	727	730	726	727
Ts (°C)		954	961	963	959	941	947
10 ⁴ dPa·s (°C)		1270	1283	1274	1278	1274	1272
10 ⁵ dPa·s (°C)		1432	1445	1435	1438	1437	1434
10 ^{2.5} dPa·s (°C)		1538	1549	1541	1544	1545	1540
TL (°C)		1075	1090	1100	1095	1085	1075
log η TL		5.9	5.8	5.7	5.7	5.7	5.8
耐SnO ₂ 失透性		○	○	○	○	○	○
耐ZrO ₂ 失透性		○	○	○	○	○	○
杨氏模量		73	73	73	74	74	74
比模量		30	30	30	30	30	30
10wt%HCl引起的侵蚀量		◎	◎	◎	◎	◎	◎
130BHF引起的侵蚀量		◎	◎	◎	◎	◎	◎
10wt%HCl引起的外观评价		○	○	○	○	○	○
63BHF引起的外观评价		○	○	○	○	○	○

[0114] 如下所述地制作玻璃试料。将以规定的比例调合原料的配合料放入白金坩埚,在1600°C下熔融24小时,然后,使其流出在碳板上,成形为板状。

[0115] 使用该玻璃试料,测定密度、应变点、高温粘度等各种特性。

[0116] 密度是利用公知的阿基米德法来测定。

[0117] 热膨胀系数是基于JIS R3102,用膨胀计测定平均值。测定温度范围为30~380°C。

[0118] 基于JIS R3103,测定应变点Ps、退火点Ta及软化点Ts。

[0119] 使用公知的白金球提升法,测定在高温粘度10^{2.5}dPa·s时的温度、在10³dPa·s时的温度及在10⁴dPa·s时的温度。

[0120] 液相温度TL表示:粉碎各玻璃试料,使其通过标准筛30网眼(网孔500μm),将在50网眼(网孔300μm)残留的玻璃粉末放入铂皿中,在温度梯度炉中保持24小时后,在玻璃中确认到失透(结晶异物)的温度。液相粘度表示利用公知的白金球提升法,测定了

液相粘度中的玻璃的粘度的值。

[0121] 添加了 SnO₂时的液相温度（表中为耐 SnO₂失透性）是如下所述地测定，即：在作为原料的配合料中添加 SnO₂至在玻璃组成中成为 0.2%，在与上述相同的条件下熔融、成形玻璃，然后，粉碎玻璃试料，使其通过标准筛 30 网眼（500 μm），将在 50 网眼（300 μm）残留的玻璃粉末放入铂皿中，在温度梯度炉中保持一周，测定结晶析出的温度。其次，将在 1150℃ 下未确认到失透的作为“○”，将在 1150℃ 下确认到失透的作为“×”。还有，与本评价并行地评价玻璃的澄清性的结果，将 SnO₂添加至 0.2% 时，在玻璃未确认到泡缺陷。

[0122] 添加了 ZrO₂时的液相温度（在表中为耐 ZrO₂失透性）是如下所述地测定，即：在作为原料的配合料中添加 ZrO₂至在玻璃组成中成为相当于 0.3% 的量，在与上述相同的条件下熔融、成形玻璃，然后，粉碎玻璃试料，使其通过标准筛 30 网眼（500 μm），将在 50 网眼（300 μm）残留的玻璃粉末放入铂皿中，在温度梯度炉中保持一周，测定结晶析出的温度。其次，将在 1150℃ 下未确认到失透的作为“○”，将在 1150℃ 下确认到失透的作为“×”。

[0123] 杨氏模量是利用共振法来测定。比模量是通过杨氏模量除以密度而算出的。

[0124] 关于耐 BHF 性和耐 HCl 性，通过接下来的方法来评价。首先，将各玻璃试料的两面光学抛光后，将一部分掩蔽后，在调合为规定的浓度的药液中，以规定的温度浸渍规定时间。在药液处理后，卸下掩模，用表面粗糙度计测定掩模部分和侵蚀部分的台阶，将其值作为侵蚀量。耐 BHF 性的侵蚀量在小于 1 μm 的情况下评价为“◎”，在 1 μm 以上且小于 2 μm 的情况下评价为“○”，在 2 μm 以上的情况下评价为“×”。另外，若耐 HCl 性侵蚀量小于 5 μm，则评价为“◎”，若为 5 μm 以上且小于 10 μm，则评价为“○”，若为 10 μm 以上，则评价为“×”。关于外观评价，将各玻璃试料的两面光学抛光后，在以规定的浓度调合的药液中，以规定的温度浸渍规定时间后，通过目视观察玻璃表面，将没有变化的作为“○”，将玻璃表面白浊，或粗糙，有裂纹的作为“×”。药液及处理条件如下所述。耐 BHF 性是使用 130BHF 溶液，在 20℃、30 分钟的处理条件下测定。外观评价是使用 63BHF 溶液，在 20℃、30 分钟的处理条件下进行。另外，耐 HCl 性是使用 10 质量% 盐酸水溶液，在 80℃、24 小时的处理条件下测定。外观评价是使用 10 质量% 盐酸水溶液，在 80℃、3 小时的处理条件下进行。

[0125] 就各玻璃试料来说，密度为 2.43 ~ 2.50g/cm³，热膨胀系数为 37 ~ 42×10⁻⁷/℃，应变点为 656 ~ 677℃，退火点为 704 ~ 730℃，软化点为 914 ~ 963℃，相当于高温粘度 10^{2.5}dPa·s 时的温度为 1484 ~ 1550℃，液相温度为 1065 ~ 1130℃，液相粘度为 10^{5.2}~ 10^{5.9}dPa·s，杨氏模量为 72 ~ 76GPa，比模量为 29 ~ 31GPa/g·cm³。

[0126] 从而，各玻璃试料不含有 As₂O₃、Sb₂O₃等环境负荷化学物质，因此，考虑了环境。另外，各玻璃试料的密度为 2.50g/cm³以下，能够实现玻璃基板的轻量化，热膨胀系数在 35 ~ 45×10⁻⁷/℃ 的范围内，与各种薄膜的一致性良好，应变点为 640℃ 以上，因此，在显示器制造工序中的热处理工序中，玻璃难以热收缩。进而，各玻璃试料的液相温度为 1200℃ 以下，且液相温度为 10^{5.2}dPa·s 以上，因此，耐失透性优越，并且，玻璃的成形性优越，相当于高温粘度 10^{2.5}dPa·s 时的温度为 1550℃ 以下，因此，玻璃的熔融、成形性优越。进而，各玻璃试料的耐药品性、尤其耐 BHF 性、耐酸性也优越。

[0127] 进而，在试料熔融炉中熔融各试料 No. 1 ~ 56，利用溢流下拉法，成形为玻璃基板，制作 900mm×1100mm 的基板尺寸、厚度 0.5mm 的显示器用玻璃基板的结果，该玻璃基板的翘起为 0.05% 以下，弯曲 (WCA) 为 0.1 μm 以下，表面粗糙度 (Ra) 为 50Å 以下（切断 λ_c：

9 μm), 表面品位优越, 适合 LCD 用玻璃基板。还有, 在基于溢流下拉法的玻璃基板的成形时, 通过适当地调节牵引滚筒的速度、冷却滚筒的速度、加热装置的温度分布、熔融玻璃的温度、玻璃的流量、板拉动速度、搅拌器的转速等, 调节玻璃基板的表面品位。另外, “翘起”是将玻璃基板置于光学定板上, 使用 JIS B-7524 中记载的间隙测量仪来测定的。“弯曲”是指使用触针式的表面形状测定装置, 测定 JIS B-0610 中记载的 WCA (滤波中心线弯曲) 得到的值, 该测定是按照 SEMI STD D15-1296 “FPD 玻璃基板的表面弯曲的测定方法”的方法来测定, 测定时的切断 0.8 ~ 8mm, 以相对于玻璃基板的引出方向垂直的方向上的 300mm 的长度进行测定。“平均表面粗糙度 (Ra)”是利用按照 SEMI D7-94 “FPD 玻璃基板的表面粗糙度的测定方法”的方法来测定的值。

[0128] 产业上的可利用性

[0129] 本发明的无碱玻璃是考虑了环境的玻璃, 容易再利用玻璃原料, 并且, 导致环境污染的可能性低, 因此, 作为下一代玻璃基板适合。另外, 本发明的无碱玻璃满足各种要求特性, 尤其玻璃的熔融性、耐失透性优越, 因此, 能够低廉化玻璃基板的制造成本, 并且, 能够提高大型及 / 或薄型的玻璃基板的制造效率。