(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4250208号
(P4250208)

(45)発行日　平成21年4月8日(2009.4.8)　(24)登録日　平成21年1月23日(2009.1.23)

(51)Int.Cl.　　F I
C03C 3/091 (2006.01)　　C03C 3/091
G09F 9/30 (2006.01)　　G09F 9/30　３１６Ｄ

請求項の数 9　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平7-311019
(22)出願日　平成7年11月29日(1995.11.29)
(65)公開番号　特開平9-169538
(43)公開日　平成9年6月30日(1997.6.30)
審査請求日　平成13年11月7日(2001.11.7)
審判番号　不服2003-11174(P2003-11174/J1)
審判請求日　平成15年6月18日(2003.6.18)
(31)優先権主張番号　特願平6-296522
(32)優先日　平成6年11月30日(1994.11.30)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平7-273235
(32)優先日　平成7年10月20日(1995.10.20)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号
(72)発明者　西沢　学
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
(72)発明者　中尾　泰昌
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内

合議体
審判長　松本　貢
審判官　斉藤　信人
審判官　大工原　大二

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ディスプレイ基板用無アルカリガラス及び液晶ディスプレイパネル

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

モル％表示で実質的に、SiO_2：６０～７２％、Al_2O_3：９～１４％、B_2O_3：５～１０％未満、ＭｇＯ：１～５％、ＣａＯ：０～１．５％、ＳｒＯ：１～７％、ＢａＯ：１～５％、ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯ：７～１８％からなり、リンを実質的に含有せず、歪点が６４０℃以上、密度が２．７０ｇ／ｃｃ以下であるディスプレイ基板用無アルカリガラス。

【請求項２】

ＰｂＯ、As_2O_3及びSb_2O_3を実質的に含有しない請求項１に記載のディスプレイ基板用無アルカリガラス。

【請求項３】

９０℃の０．１規定のＨＣｌ中に２０時間浸漬後の単位面積あたりの重量減少量が０．３ｍｇ／ｃｍ^{2}以下である請求項１または２に記載のディスプレイ基板用無アルカリガラス。

【請求項４】

NH_4F／ＨＦ混液（４０重量％NH_4F水溶液と５０重量％ＨＦ水溶液とを体積比で９：１に混合した液）中に２５℃で２０分浸漬後の単位面積あたりの重量減少量が０．７ｍｇ／ｃｍ^{2}以下である請求項１～３のいずれかに記載のディスプレイ基板用無アルカリガラス。

【請求項５】

モル％表示で実質的に、SiO_2：６６～７０％、Al_2O_3：９～１４％、B_2O_3：６～９％、ＭｇＯ：１～５％、ＳｒＯ：２～７％、ＢａＯ：１～５％、ＭｇＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯ：９～１６％からなり、リン及びＣａＯを実質的に含有しない請求項１～４のいずれかに記載のディスプレイ基板用無アルカリガラス。

【請求項６】

歪点が６５０℃以上である請求項１～５のいずれかに記載のディスプレイ基板用無アルカリガラス。

【請求項７】

熱膨張係数が30×10^{-7}／℃～40×10^{-7}／℃である請求項１～６のいずれかに記載のディスプレイ基板用無アルカリガラス。

【請求項８】

請求項１～７のいずれかに記載のディスプレイ基板用無アルカリガラスをセルを形成する一対の基板のうちの少なくとも一方の基板として使用した液晶ディスプレイパネル。

【請求項９】

請求項１～７のいずれかに記載のディスプレイ基板用無アルカリガラスからなるガラス板であって、フロート法により成形されたガラス板。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、各種ディスプレイ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可能な、無アルカリガラス及びそれを用いた液晶ディスプレイパネルに関する。

【０００２】

【従来の技術】

従来、各種ディスプレイ用基板ガラス、特に表面に金属又は酸化物薄膜等を形成させるものでは、以下の特性が要求される。

【０００３】

（１）アルカリ金属酸化物を含有すると、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ので、ガラスの変形及びガラスの構造安定化に伴う収縮を最小限に抑えるため、高い歪点を有すること。

（３）半導体形成に用いられる各種薬品に対して充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フッ酸、フッ化アンモニウム等を主成分とするバッファードフッ酸（ＢＨＦ）に対して耐久性があること。

（４）内部及び表面に欠点（泡、脈理、インクルージョン、ピット、キズ、等）をもたないこと。

【０００４】

従来、各種ディスプレイやフォトマスク用基板ガラスとしてコーニングコード７０５９ガラスが広く用いられている。しかし、このガラスにはデイスプレイ用として以下に示す不充分な点があった。

【０００５】

（１）歪点が５９３℃と低いので、ディスプレイ作製工程におけるガラスの収縮を低減するための前熱処理を、工程前に行わなければならない。

（２）金属電極や透明導電膜（ＩＴＯなど）のエッチングに用いる塩酸等への溶出量が多く、ディスプレイ作製工程中で溶出物が再結晶するなどして、ディスプレイ作製に困難がある。

【０００６】

上記要求に加えて、近年、ディスプレイが大型化するに伴い次の２点が新たに要求されてきた。

【０００７】

（１）上記コード７０５９ガラスの密度は２．７６ｇ／ｃｃであり、さらに軽量化を図るため密度の小さいものが必要である。
（２）上記コード７０５９ガラスの熱膨張係数が４６×１０$^{-7}$／℃であり、ディスプレイ作製時の昇降温速度を上げ、生産効率を上げるため、さらに熱膨張係数の小さいものが必要である。
【０００８】
B_2O_3 に関しては、特開平１－１６０８４４にはB_2O_3 を２０～２３カチオン％含有するものが開示されているが、B_2O_3 量が多く歪点が充分には高くない。特開昭６１－２８１０４１にはB_2O_3 を０．１～４重量％、特開平４－１７５２４２にはB_2O_3 を０．１～５モル％、特開平４－３２５４３５にはB_2O_3 を０～３重量％、含有するものが開示されているが、B_2O_3 量が少なくＢＨＦに対する耐久性が充分ではない。
【０００９】
ＢａＯに関しては、特開平４－３２５４３４にはＢａＯを１０～２０重量％、特開昭６３－７４９３５にはＢａＯを１０～２２重量％、特開昭５９－１６９９５３にはＢａＯを１５～４０重量％、含有するものが開示されているが、ＢａＯが多く熱膨張係数が大きい。
【００１０】
ＭｇＯに関しては、特開昭６１－１３２５３６にはＭｇＯを６．５～１２重量％、特開昭５９－１１６１４７にはＭｇＯを５～１５重量％、特開昭６０－７１５４０にはＭｇＯを５～１７重量％、特開昭６０－４２２４６にはＭｇＯを１０～２５モル％、含有するものが開示されているが、ＭｇＯを多く含有したガラスは分相がおきやすくなる。
【００１１】
ＣａＯに関しては、特開昭６３－１７６３３２にはＣａＯを１１～２５重量％、特開昭５８－３２０３８にはＣａＯを７～２０モル％、特開平２－１３３３３４にはＣａＯを８～１５重量％、特開平３－１７４３３６にはＣａＯを７～１２重量％、特開平６－４０７３９にはＣａＯを１０～１２重量％、特開平５－２０１７４４にはＣａＯを１８カチオン％以上、含有するものが開示されているが、ＣａＯを多量に含有するため熱膨張係数が大きくなる傾向がある。
【００１２】
Al_2O_3 に関しては、特開昭６１－２３６６３１にはAl_2O_3 を２２．５～３５重量％、含有するものが開示されているが、Al_2O_3 量が多く塩酸等への薬品への溶出が多い。
【００１３】
P_2O_5 に関しては、特開昭６１－２６１２３２、特開昭６３－１１５４３、にはP_2O_5 を含有するものが開示されているが、薄膜の半導体特性を悪化させ好ましくない。
【００１４】
【発明が解決しようとする課題】
また、６４０℃以上で、熱膨張係数が３０～４５×１０$^{-7}$／℃、密度２．７０ｇ／ｃｃ以下のガラスは、特開平６－２６３４７３に開示されている。しかし、このガラスを常法に従って、バッチ調合、溶解、成形して作成したガラスを高精細のポリシリコンタイプのＴＦＴに適用すると、充分に特性の良いトランジスタが得られない場合がある。
【００１５】
本発明の目的は、上記欠点を解決するとともに、歪点が６４０℃以上で、熱膨張係数、密度が小さく、ＢＨＦにより白濁をおこさず、塩酸等の薬品への耐久性も優れ、熔解・成形が容易で、フロート成形が可能な無アルカリガラスを提供することにある。
【００１６】
【課題を解決するための手段】
本発明は、モル％表示で実質的に、SiO_2 ：６０～７２％、Al_2O_3 ：９～１４％、B_2O_3 ：５～１０％未満、ＭｇＯ：１～５％、ＣａＯ：０～１．５％、ＳｒＯ：１～７％、ＢａＯ：１～５％、ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯ：７～１８％からなり、リンを実質的に含有せず、歪点が６４０℃以上、密度が２．７０ｇ／ｃｃ以下であるディスプ

レイ基板用無アルカリガラスである。
【００１７】
【発明の実施の形態】
本発明の無アリカリガラスはアルカリ金属酸化物（例えばNa_2O、K_2Oなど）を実質的に含有しないものである。具体的にはアルカリ金属酸化物が総量で０．５重量％以下、より好ましくは０．２重量％以下とされる。
【００１８】
次に上記の通り各成分の組成範囲を限定した理由について述べる。
【００１９】
SiO_2はその含有量が６０％モル未満では、歪点が充分に上げられないとともに、化学耐久性が悪化し、熱膨張係数が増大する。７２モル％超では熔解性が低下し、失透温度が上昇する。より好ましい範囲は６６～７０モル％である。
【００２０】
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。
【００２１】
B_2O_3はＢＨＦによる白濁発生を防止し、高温での粘性を高くさせずに熱膨張係数と密度の低下を達成できる。その含有量が５モル％未満ではＢＨＦ性が悪化し、１０モル％以上では耐酸性が悪くなる。より好ましい範囲は６～９モル％である。
【００２２】
ＭｇＯは必須成分ではないが、アルカリ土類金属酸化物のうちでは熱膨張係数を低くし、かつ歪点が低下しないため含有することができる。その含有量が５モル％超ではＢＨＦによる白濁やガラスの分相が生じやすくなる。本発明における範囲は１～５モル％である。
【００２３】
ＣａＯは必須成分ではないが含有することによりガラスの熔解性を向上させうる。その含有量が２．５モル％超では高精細ポリシリコンＴＦＴの特性を悪化させるおそれがある。
【００２４】
近年、液晶表示装置としてすでに商品化されているアモルファスシリコンタイプのＴＦＴを使用したものに対して、ポリシリコンタイプのＴＦＴが提案され、使用されてきている。ポリシリコンタイプのＴＦＴは、（１）トランジスタの易動度を上げうるので、１画素あたりの制御時間が短くない、ＬＣＤの高精細化が可能になる、（２）画面周辺に駆動用ＩＣを実装することが可能になる、などの利点がある反面、作製工程での強い熱処理（例えば、５００～６００℃×数時間）が必要になる。このような高温では、ガラス中の不純物がＴＦＴに拡散して、リーク電流が増大、ＴＦＴ特性を悪化させ、高精細のＴＦＴ作製を難しくするおそれがある。
【００２５】
このような不純物でもっとも問題視されるのは、ＣａＯの原料として使用される石灰石中のリンである。したがって、本発明の無アルカリガラス中に、リンは実質的に含まれないことが望ましい。ガラス中のリンを減らすためには、リン不純物の少ない高純度原料を用いる方法も考えられるが、コスト的に不利がある。
【００２６】
本発明では、ＣａＯの含有量を１．５モル％以下にしたので、ＴＦＴ特性を悪化させることがなく、液晶表示パネル用として優れた特性のガラス基板が得られる。ＣａＯの範囲は１．５モル％以下であり、特に好ましくは、実質的に含有されない。
【００２７】
ＳｒＯはガラスの分相を抑制し、ＢＨＦによる白濁に対し比較的有用な成分であるため、１モル％以上含有される。その含有量が７モル％超では熱膨張係数が増大する。より好ましい範囲は２～７モル％である。
【００２８】
ＢａＯはガラスの分相を抑制し、熔解性を向上させ、失透温度を抑制する効果があるため

本発明では必須とする。その含有量が５モル％超では熱膨張係数が増大し、耐酸性等の化学耐久性も劣化する。

【００２９】

ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯは、その合量が７モル％未満では熔解を困難にさせる。１８モル％超では密度が大きくなる。より好ましい範囲は９～１６モル％である。

【００３０】

本発明では、リンはＴＦＴ特性を悪化させるおそれがあるため、実質的に含有しない。

【００３１】

本発明のガラスは上記成分以外にガラスの熔解性、清澄性、成形性を改善するため、ＺｎＯ、SO_3、Ｆ、Ｃｌを総量で５モル％以下添加できる。

【００３２】

また、ＰｂＯ、As_2O_3及びSb_2O_3を含むとガラスカレットの処理に工数を多く必要とするので不純物等として不可避的に混入するものを除き含有しないことが好ましい。

【００３３】

かくして、本発明のより好ましいガラスの組成は、モル％表示で実質的に、SiO_2：６６～７０％、Al_2O_3：９～１４％、B_2O_3：６～９％、ＭｇＯ：１～５％、ＳｒＯ：２～７％、ＢａＯ：１～５％、ＭｇＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯ：９～１６％からなり、リン及びＣａＯを実質的に含有しないものである。

【００３４】

本発明のガラスは、歪点が６４０℃以上である。好ましくは６５０℃以上である。また、熱膨張係数が30×10^{-7}／℃～45×10^{-7}／℃であることが好ましく、より好ましくは30×10^{-7}／℃～40×10^{-7}／℃である。さらに、密度は２．７０ｇ／ｃｃ以下である。好ましくは２．６５ｇ／ｃｃ以下である。

【００３５】

本発明のガラスは、例えば次のような方法で製造できる。すなわち、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、これを熔解炉に連続的に投入し、１５００～１６００℃に加熱して熔融する。この熔融ガラス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。

【００３６】

【実施例】

各成分の原料を目標組成になるように調合し、白金坩堝を用いて１５００～１６００℃の温度で熔解した。熔解にあたっては、白金スターラを用い撹拌しガラスの均質化を行った。次いで熔解ガラスを流し出し、板状に成形後徐冷した。

【００３７】

表１～２には、こうして得られたガラス組成と熱膨張係数、高温粘度、失透温度、歪点、密度、耐酸性、耐ＢＨＦ性、リーク電流（ＴＦＴ特性）を示す。例１、例５、例７は実施例、例２～４、例６、例８～１３は比較例である。

【００３８】

熱膨張係数は単位：10^{-7}／℃で示し、高温粘度は粘度が10^2、10^4ポイズとなる温度（単位：℃）で示し、失透温度は単位：℃で示し、密度は単位：ｇ／ｃｃで示した。歪点（単位：℃）はＪＩＳ　Ｒ３１０３に従って測定した。

【００３９】

耐酸性は、９０℃の０．１規定のＨＣｌ中に２０時間浸漬後の単位面積あたりの重量減少量（単位：ｍｇ／ｃｍ^2）で示した。耐酸性は０．３ｍｇ／ｃｍ^{2}以下、特には０．２ｍｇ／ｃｍ^{2}以下、であることが好ましい。

【００４０】

耐ＢＨＦ性は、NH_4F／ＨＦ混液（４０重量％NH_4F水溶液と５０重量％ＨＦ水溶液とを体積比で９：１に混合した液）中に２５℃で２０分浸漬後の単位面積あたりの重量減少量（単位：ｍｇ／ｃｍ^2）で示した。耐ＢＨＦ性は０．７ｍｇ／ｃｍ^{2}以下、特には０．６ｍｇ／ｃｍ^{2}以下、であることが好ましい。

【００４１】
ＴＦＴ特性は、例１、２、１０～１２について、測定した。すなわち、電極長さ１０μｍのポリシリコンタイプＴＦＴをガラス基板上に作成し、ゲート電圧を－５Ｖ、ソース電圧を０Ｖ、ドレイン電圧を＋１０Ｖとしたときのリーク電流（単位：ｐＡ）を測定した。リーク電流は数ｐＡ程度以下であることが好ましい。
【００４２】
例１～１０のガラスは、熱膨張係数は３０～４０×10^{-7}／℃の低い値を示し、歪点は６３０℃以上と高い値を示し、高温での熱処理に充分耐えられる。密度も２．７０ｇ／ｃｃ未満で従来のコーニングコード７０５９ガラスの２．７６ｇ／ｃｃより小さい。化学的特性に関してもＢＨＦにより白濁を生じにくく、耐酸性にも優れる。熔解の目安となる10^{2}ポイズに相当する温度も比較的低く熔解が容易であり、成形性の目安となる10^{4}ポイズに相当する温度と失透温度の関係も良好で、成形時に失透が生成するなどのトラブルがないと考えられる。
【００４３】
さらに、ＴＦＴ特性については、リーク電流が１０ｐＡ未満であり、近年のＴＦＴの高集積化にも充分に耐えられる。
【００４４】
一方、例１１～１３は、リーク電流が十数～数十ｐＡ程度になっており、ＴＦＴが高集積化するに従って、問題となりうる。
【００４５】
【表１】

例番号	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO_2 モル%	69.0	69.0	67.0	70.0	68.0	70.2	68.4	66.0
Al_2O_3	11.0	11.0	13.0	10.0	12.0	12.0	11.2	12.0
B_2O_3	8.0	8.0	8.0	8.0	9.0	9.8	7.1	7.0
MgO	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	3.1	4.0
CaO	0.0	2.0	2.0	2.0	1.0	2.0	1.0	2.0
SrO	5.0	4.0	4.0	4.0	4.0	2.0	4.6	4.5
BaO	5.0	4.0	4.0	4.0	4.0	3.0	4.6	4.5
MgO+CaO+SrO+BaO	12.0	12.0	12.0	12.0	11.0	8.0	13.3	15.0
熱膨張係数	37	37	37	37	34	30	33	39
高温粘度								
10^2 ポイズ	1700	1730	1720	1740	1720	1780	1650	1720
10^4 ポイズ	1370	1360	1330	1360	1350	1370	1350	1300
失透温度	1320	1320	1320	1350	1310	1310	1320	1290
歪点	670	670	660	650	650	665	675	650
密度	2.59	2.55	2.56	2.54	2.53	2.42	2.61	2.62
耐酸性	0.14	0.11	0.12	0.08	0.24	0.28	0.09	0.08
耐ＢＨＦ性	0.55	0.54	0.55	0.52	0.51	0.49	0.53	0.59
リーク電流	2	8						

【００４６】
【表２】

例番号	9	１０	１１	１２	１３
SiO_2 モル%	65.0	71.0	69.0	69.0	69.0
Al_2O_3	13.0	8.0	11.0	11.0	11.0
B_2O_3	6.0	8.0	8.0	8.0	8.0
MgO	4.0	1.0	2.0	2.0	0.0
CaO	2.0	0.0	4.0	6.0	8.0
SrO	6.0	7.0	3.0	2.0	2.0
BaO	4.0	5.0	3.0	2.0	2.0
MgO+CaO+SrO+BaO	16.0	13.0	12.0	12.0	12.0
熱膨張係数	39	40	36	35	37
高温粘度					
10^2 ポイズ	1700	1760	1740	1750	1760
10^4 ポイズ	1290	1320	1350	1340	1340
失透温度	1290	1240	1330	1300	1300
歪点	660	670	670	675	680
密度	2.65	2.62	2.51	2.47	2.49
耐酸性	0.07	0.06	0.10	0.10	0.09
耐ＢＨＦ性	0.60	0.51	0.53	0.53	0.55
リーク電流			15	30	50

【００４７】
【発明の効果】
本発明によるガラスは、フロート法による成形が可能である。また、ＢＨＦによる白濁が生じにくく、耐酸性に優れ、耐熱性が高く、低い熱膨張係数を有するのでディスプレイ用基板、フォトマスク基板として適する。特に、ＴＦＴ特性に悪影響を与えにくいので、、ＴＦＴタイプのディスプレイ基板等に好適である。
【００４８】

フロントページの続き

(56)参考文献　欧州特許出願公開第６７２６２９（ＥＰ，Ａ２）
特開平４－３２５４３６（ＪＰ，Ａ）
特開平８－２９５５３０（ＪＰ，Ａ）
特開平９－４８６３２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C03C1/00-14/00